



# Effet de la cristallographie sur les premiers stades de l'oxydation des aciers austénitiques 316 L

Romain Soulas

## ► To cite this version:

Romain Soulas. Effet de la cristallographie sur les premiers stades de l'oxydation des aciers austénitiques 316 L. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI091 . tel-00875564

**HAL Id: tel-00875564**

**<https://theses.hal.science/tel-00875564>**

Submitted on 22 Oct 2013

**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

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Romain Soulas**

Thèse dirigée par **Yves BRECHET** et  
codirigée par **Laurent LEGRAS** et **Marie CHEYNET**

préparée au sein du **SIMaP**  
dans l'**École Doctorale IMEP2**

# Effet de la cristallographie sur les premiers stades de l'oxydation des aciers austénitiques 316L.

Thèse soutenue publiquement le **26 octobre 2012**  
devant le jury composé de :

**M. Jean-Pierre CHEVALIER**

Professeur au CNAM de Paris, Président.

**M. Eric ANDRIEU**

Professeur à l'ENSIACET de Toulouse, Rapporteur.

**M. Xavier FEAUGAS**

Professeur à l'université de la Rochelle, Rapporteur.

**M. Jean-Louis MANSOT**

Professeur à l'université des Antilles et de la Guyane, Examineur.

**M. Laurent LEGRAS**

Ingénieur chercheur à EDF R&D les Renardières, Examineur.

**Mme Marie CHEYNET**

Ingénieur de recherche au CNRS de Grenoble, Examineur.

**M. Yves BRECHET**

Professeur à Grenoble INP, Directeur de Thèse.





## Effet de la cristallographie sur les premiers stades d'oxydation des aciers inoxydables 316L.

Les aciers inoxydables austénitiques de type 304L et 316L sont utilisés dans le circuit primaire des REP en raison de leur bonne résistance à la corrosion. La tenue du film protecteur d'oxyde, formé lors de l'exposition au milieu primaire, est un des paramètres clés de leur résistance à la corrosion sous contrainte (assistée ou non par irradiation). La compréhension des mécanismes de formation de cette couche d'oxyde apparait donc comme primordiale pour connaître les propriétés résultantes des couches d'oxydes.

Cette étude, menée dans le cadre du projet PERFORM60, est focalisée sur la compréhension des phénomènes régissant les stades initiaux de formation des couches d'oxydes sur ces alliages en tenant compte de l'orientation cristallographique des grains sous-jacents. Les échantillons ont été oxydés entre une minute et vingt-quatre heures dans le système d'oxydation à temps court de la boucle Titane en milieu primaire REP simulé développé à EDF R&D.

Les couches d'oxyde formées ont été étudiées par des techniques de caractérisation macroscopiques et microscopiques (Rayons X-rasants, spectroscopie Raman, XPS, microscopies optique, microscopie électronique à balayage et en transmission). Il a ainsi été montré que la couche duplex d'oxyde se compose d'une couche interne enrichie en chrome, de structure cubique à face centrée et de type  $\text{Fe}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ , et que la couche externe est proche de la magnétite. L'observation des premiers stades d'oxydation (0 min à 10 min) par imagerie haute résolution à l'aide du Titan et du logiciel ASTAR, a montré que la couche interne évolue d'un état amorphe à un état nanocristallin puis à un état monocristallin en fonction de la durée d'oxydation. De plus, le temps de cristallisation de la couche interne diffère d'une orientation cristallographique à une autre.

L'étude de l'interface métal/oxyde en imagerie haute résolution a mis en évidence la présence d'un double réseau de dislocations d'accommodation dans le métal permettant de relaxer les contraintes liées aux différences de paramètre de maille entre l'oxyde et le métal. Les différences de réseaux de dislocations selon les orientations des grains expliquent la différence de durée de cristallisation observée en fonction de l'orientation cristallographique et les différences d'épaisseur d'oxyde observées dans la littérature. L'utilisation du Titan en mode monochromaté ( $\Delta E < 200 \text{ meV}$ ) a permis une étude fine du seuil  $\text{Fe-L}_{2,3}$  dans les couches d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation (HREELS). Il a ainsi été observé que la couche interne est composée d'une spinelle de type normal et la couche externe d'une spinelle de type inverse dont le degré d'oxydation du fer évolue au cours de l'oxydation.

Ces nouveaux résultats permettent de décrire le mécanisme de formation du film passif sur les aciers austénitiques inoxydables de type 316L en milieu primaire des REP. Certaines des principales caractéristiques du film d'oxyde (directement liés à la coexistence de spinelles de type inverse/normale) et de l'interface métal/oxyde (liées à l'existence d'une règle d'épitaxie stricte et de réseaux de dislocations d'accommodation) peuvent maintenant être mieux appréhendées. Enfin, ces observations mettent en évidence le rôle des lacunes dans le transport de matière au niveau des joints de grain et dans les mécanismes de croissance des oxydes.

**Mots-clés :** Acier inoxydable, oxydation, dislocations d'accommodation, microscopie électronique en transmission (MET), HRTEM, EELS, HR-EELS, ASTAR.

## Crystallographic effects on 316L stainless steel oxidation first steps.

304L and 316L stainless steels are used as constitutive materials for the PWR primary circuit because of their good corrosion resistance. The oxide film protection, formed during the exposition with the primary environment, is one of the key parameter of the stress corrosion cracking resistance (assisted or not by irradiation). The better understanding of the formation mechanisms of this oxide layer appears crucial to understand the oxide layers properties.

This study, developed in PERFORM60 project, is focused on studying the phenomena controlling the oxide layers formation on these alloys taking account of the sublying grains orientation. Samples were oxidized from one minute up to twenty-four hours in the Titane loop system in simulated PWR environment developed in EDF R&D.

Oxide layers were studied by macroscopic and microscopic characterization techniques (Grazing-incidence XRD, Raman spectroscopy, XPS, optical microscopy, scanning and transmission electronic microscopies). Thus, it has been noticed that the formed duplex oxide layer is composed of a chromium enriched inner layer, with a faced centered cubic structure and a stoichiometry of  $\text{Fe}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ , and that the outer layer is very close to magnetite. High resolution imaging using Titan microscope and ASTAR software on the first oxidation steps (0 min  $\rightarrow$  10 min) highlights that the inner layer evolves from amorphous state to nanocrystalline and monocristalline structure depending of the oxidation time. Moreover, crystallization time changes from a crystallographic orientation to another.

The study of the metal/oxide interface, using high resolution imaging, highlights a double misfit dislocations network into the metal relaxing the stress induced by the misfit between metal and oxide. Dislocations networks differences between the crystallographic orientations explain the crystallization time differences noticed between the crystallographic orientation and the oxide layer thickness observed in the literature. The use of Titan microscope in monochromated mode ( $\Delta E < 200 \text{ meV}$ ) give to a fine description of Fe-L<sub>2,3</sub> edge in the oxide layers along oxidation time (HR-EELS). Thus, it has been noticed that the inner layer is composed of a normal type spinel and the outer layer of an inverse type spinel which oxidation degree evolves as long as oxidation time.

These new results lead to a better description of the passive film formation on 316L austenitic stainless steel in PWR primary environment. Some of the main characteristics of the oxide film (directly linked to the coexistence of normal/inverse type spinel) and the metal/oxide interface (linked to the existence of a strict epitaxial relationship and misfit dislocations networks) can now be apprehended. Finally, these observations highlights the lacuna behavior concerning the grain boundary diffusion and the oxidation growth mechanisms

**Keywords:** stainless steel, oxidation, misfit dislocations, transmission electronic microscopy (TEM), HRTEM, EELS, HR-EELS, ASTAR.

## Remerciements

A l'issu de ces trois années de thèse, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribuées directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier M. Jean-Pierre Chevalier pour avoir accepté de présider ma soutenance de thèse. Au vu de l'intérêt que vous avez porté à mon sujet lors du congrès Eurocorr à Montpellier, j'ai été très honoré que vous acceptiez cette présidence. Je remercie aussi les deux rapporteurs M. Eric Andrieu et M. Xavier Feaugas qui ont accompli un travail minutieux par leur lecture approfondie de mon manuscrit. Celle-ci a permis une discussion particulièrement riche et approfondie lors de la soutenance de mon mémoire.

Je remercie plus particulièrement mon directeur et mes encadrants de thèse. Yves Brechet qui m'a toujours donné goût et passion aux sciences des matériaux. J'ai toujours été admiratif de l'efficacité de nos réunions : comment sortir de réunion avec plus de questions qu'avant d'y être rentré ? La perpétuelle remise en question du travail accompli ainsi que les ouvertures scientifiques m'auront toujours été d'une grande aide durant cette thèse. Je remercie aussi très chaleureusement mes deux co-directeurs de thèse : Marie Cheynet et Laurent Legras. Ceux-ci m'auront apporté deux visions différentes mais tellement complémentaires de la recherche. Merci à Marie pour tes conseils sur la spectroscopie et l'imagerie haute résolution. Nos discussions scientifiques et banales m'ont toujours été d'une grande aide et d'un grand soutien au cours de ces trois années. Merci à Laurent pour l'apprentissage de la microscopie et du dual beam. Ta connaissance et ton enthousiasme sur ces techniques m'a permis de les appréhender et de les apprécier. Merci de m'avoir laissé autant de liberté sur les machines pour faire des manip toujours plus farfelues.

Je tiens également à remercier Christophe Domain et Alain Pasturel avec lesquels j'aurais tenté de faire de la simulation *ab initio*. Même si aucun résultat n'a été tracé dans ce travail, j'aurais eu un grand plaisir à travailler avec vous.

Merci au labo de microscopie d'EDF (Frédéric, Dominique et Lucie) avec qui j'ai toujours eu des discussions très enrichissantes sur la microscopie appliquée à la métallurgie. Merci aux deux chefs de groupe successifs du groupe MMC T27, Jean-Paul Massoud et Olivier Dupond, qui ont suivi mon travail et ont toujours été prêt à m'aider le cas échéant. Enfin, merci aux différentes personnes avec qui j'ai travaillé au département MMC : Véronique, Christian, Agnès, Michel, Charlotte, Mohamad, Yoshiro et Clara. Merci à Didier Laurent de s'être occupé de mes oxydations ainsi qu'à Dominique Touzeau, Thierry Couvant, Abdou, Cédric Pokor pour leur présence lors de moments clés. Enfin, merci aux thésards des Renardières pour les moments au cours de mes venues : Nicolas, Alexandre, Bandiougou et Laurence.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler au sein du SIMaP. Je remercie particulièrement les permanents du groupe PM : Alexis Deschamps, Guillaume Beutier, Guillaume Parry, Marc Verdier, Frédéric Livet, Frédéric De Geuser, Patricia Donnadieu et Bruno Gilles qui m'ont aidé tout au long de ces trois années ainsi que lors de la préparation de la soutenance. Je remercie aussi le CMTC pour leur immense aide concernant les différentes caractérisations : Florence pour les cartographies EBSD, Rachel pour les images MEB, Alexandre pour la spectroscopie Raman et Stéphane pour les week-ends d'analyses aux rayons X. Je remercie aussi Grégory Berthome pour les analyses XPS. J'adresse tous mes remerciements à Muriel Véron et Edgar Rauch pour l'initiation du logiciel ASTAR qui m'a été d'une grande aide au cours de ma thèse. Un grand merci aussi aux nombreuses gestionnaires de groupe qui me voyait

arriver chaque semaine avec une nouvelle mission à traiter : Virginie, Sanie, Fabienne, Nathalie, Laurence et Jacqueline.

Enfin, je remercie aussi tous les thésards du SIMaP avec qui j'ai eu la chance d'avoir des moments de détente : Sinh, Benjamin et Laurent mes compères de bureau. Ludovic que j'ai eu le bonheur de retrouver au CEA. Thomas et Jérôme qui était le point café du bâtiment recherche. Je n'oublie pas Thomas, Fanny, Coraly, Quentin, Claire, Thibault, Jean-Marie, Bastien, Audrey et Mathilde.

Ma thèse a été ponctuée de très nombreux déplacements et je tiens aussi à remercier les différentes personnes rencontrées au cours de ces voyages. J'adresse tout d'abord mes plus grands remerciements à Jean-Louis Mansot avec lequel j'ai eu la grande chance de manipuler. Ton calme et ta pédagogie sur un microscope m'a impressionné. Tu m'as fait ressentir la passion du travail de microscopiste. Je remercie aussi Thomas Neisius avec lequel j'ai eu la chance d'effectuer de l'imagerie haute résolution sur le Titan à Marseille ainsi que Martianne Cabié et Michaël Jublot pour leur aide précieuse sur la rotation d'une lame mince au FIB. Enfin je n'oublie pas le groupe du GUMP avec qui j'ai toujours eu un grand plaisir à échanger autour d'une bière ou d'un Ti-punch.

Enfin, j'ai eu un grand plaisir, au cours de mes manipulations à croiser bon nombre de personnes travaillant directement pour les microscopes. Ainsi, je remercie Dominique Delille qui m'a toujours dépanné lors des moments de solitude sur le Titan, Jean-Marc et Jean-Yves de FEI ainsi que Daniel Montville et Vincent Richard de Gatan.

Pour finir, je tiens à remercier ma famille et tout particulièrement ma moitié Kenza qui a su supporté mes nombreux déplacements à Fontainebleau ou ailleurs tout en me soutenant dans ce long travail.

|                                                                                                                      |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>INTRODUCTION .....</b>                                                                                            | <b>1</b>  |
| 1. CONTEXTE INDUSTRIEL.....                                                                                          | 1         |
| 1.1. Réacteur à eau pressurisée .....                                                                                | 1         |
| 1.2. Corrosion des REP.....                                                                                          | 2         |
| <b>CHAPITRE I – ETAT DE L’ART .....</b>                                                                              | <b>5</b>  |
| 1. OXYDATION EN MILIEU REP .....                                                                                     | 5         |
| 1.1. Introduction.....                                                                                               | 5         |
| 1.2. Couches d’oxyde créées lors du contact avec le milieu oxydant.....                                              | 6         |
| 2. MECANISMES DE CORROSION.....                                                                                      | 11        |
| 2.1. Mécanismes génériques de corrosion .....                                                                        | 11        |
| 2.2. Mécanismes de corrosion appliqués aux alliages à base nickel .....                                              | 15        |
| 3. PARAMETRES INFLUENÇANT L’OXYDATION. ....                                                                          | 20        |
| 3.1. Effet de surface.....                                                                                           | 20        |
| 3.2. Orientation cristalline.....                                                                                    | 23        |
| 3.3. Taille de grains .....                                                                                          | 24        |
| 3.4. Influence de la teneur en chrome sur la corrosion de matériaux modèles en milieu primaire. ....                 | 25        |
| 3.5. Influence de l’irradiation sur la cinétique d’oxydation.....                                                    | 25        |
| 3.6. Synthèse des paramètres influençant l’oxydation .....                                                           | 26        |
| 4. CONCLUSIONS ET PROTOCOLE MIS EN ŒUVRE.....                                                                        | 26        |
| <b>CHAPITRE II –MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>                                                      | <b>29</b> |
| A. MATERIAU ETUDIE .....                                                                                             | 29        |
| 1. Alliage 316L.....                                                                                                 | 29        |
| 2. Traitement thermique.....                                                                                         | 32        |
| 3. Oxydation en milieu primaire de réacteur à eau pressurisée (REP).....                                             | 35        |
| B. TECHNIQUES DE CARACTERISATION .....                                                                               | 38        |
| 1. Microscopie optique.....                                                                                          | 38        |
| 2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....                                                                    | 38        |
| 3. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). ....                                                  | 38        |
| 4. Diffraction des rayons X par incidence rasante (GIXRD) .....                                                      | 39        |
| 5. Spectroscopie Raman .....                                                                                         | 39        |
| 6. Microscopie électronique en transmission.....                                                                     | 41        |
| 7. Principe du logiciel ASTAR/ACOM .....                                                                             | 60        |
| 8. Synthèse.....                                                                                                     | 61        |
| <b>CHAPITRE III : CARACTERISATION DES COUCHES D’OXYDE SUR L’ACIER 316L.....</b>                                      | <b>63</b> |
| A. DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE DES COUCHES D’OXYDE. ....                                                               | 64        |
| 1. Etude en microscopie optique des échantillons oxydés : effet de l’orientation cristallographique .....            | 64        |
| 2. Caractérisation morphologique par MEB.....                                                                        | 65        |
| 3. Etude morphologique des oxydes en microscopie électronique en transmission .....                                  | 68        |
| 4. Bilan : Evolution morphologique des couches d’oxyde au cours de l’oxydation.....                                  | 72        |
| B. ANALYSE DE LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES COUCHES D’OXYDE FORMEES .....                                      | 73        |
| 1. Caractérisation par rayons X à incidence rasante .....                                                            | 73        |
| 2. Identification des signatures d’oxyde par spectroscopie Raman .....                                               | 74        |
| 3. Reconnaissance des phases et des orientations cristallographiques des couches d’oxyde par le logiciel Astar. .... | 75        |
| 4. Bilan : Structure cristallographique des couches d’oxyde formées. ....                                            | 79        |
| C. ANALYSE CHIMIQUE DES COUCHES D’OXYDE FORMEES .....                                                                | 80        |

|                                                                                                                                               |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1. Analyse de l'évolution chimique des couches d'oxyde par spectroscopie Raman .....                                                          | 80         |
| 2. Caractérisation des couches d'oxyde par XPS .....                                                                                          | 82         |
| 3. Mesure des évolutions chimiques par EFTEM.....                                                                                             | 84         |
| 4. Quantification de la stoechiométrie par spectroscopie EELS.....                                                                            | 86         |
| 5. Bilan : Evolution chimique des couches d'oxyde au cours de l'oxydation .....                                                               | 89         |
| D. SEQUENCE D'OXYDATION DE L'ACIER 316L EN MILIEU REP SIMULE .....                                                                            | 91         |
| 1. Evolution de la structure cristallographique au cours de l'oxydation .....                                                                 | 91         |
| 2. Evolution chimique des couches d'oxyde au cours du processus de cristallisation .....                                                      | 91         |
| 3. Influence de l'orientation cristallographique sur la cinétique d'oxydation. ....                                                           | 92         |
| <b>CHAPITRE IV – CARACTERISATION DES COUCHES D'OXYDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION CORRIGEE. ....</b>                          | <b>95</b>  |
| A. ETUDE DES RELATIONS D'EPITAXIE METAL-OXYDE INTERNE. ....                                                                                   | 96         |
| 1. Etude des relations métal/oxyde suivant la direction $\langle 111 \rangle$ .....                                                           | 96         |
| 2. Etude des relations métal/oxyde suivant la direction $\langle 100 \rangle$ .....                                                           | 100        |
| 3. Etude des relations métal/oxyde suivant la direction $\langle 110 \rangle$ .....                                                           | 102        |
| 4. Bilan : Influence de l'orientation cristallographique sur la cinétique d'oxydation. ....                                                   | 105        |
| B. ETUDE DU DEGRE D'OXYDATION DU FE DANS LES COUCHES D'OXYDE ET IDENTIFICATION DU TYPE DE SPINELLE. ....                                      | 107        |
| 1. Structure cristallographique des spinelles $AB_2O_4$ .....                                                                                 | 107        |
| 2. Structure électronique de l'ion Fe et règle de transition. ....                                                                            | 109        |
| 3. Détermination du degré d'oxydation par analyse des structures fines de seuil en spectroscopie EELS. ....                                   | 109        |
| 4. Détermination expérimentale du degré d'oxydation du Fe dans les couches d'oxyde par analyse des structures fines du seuil $L_{2,3}$ . .... | 110        |
| 5. Bilan : Comparaison des différentes techniques d'analyse du degré d'oxydation de l'ion fer dans les couches d'oxyde.....                   | 126        |
| C. INFLUENCE DES RELATIONS D'EPITAXIE LORS DE LA SEQUENCE D'OXYDATION DE L'ACIER 316L EN MILIEU REP SIMULE. ....                              | 127        |
| <b>CHAPITRE V – SYNTHÈSE ET MODÈLE DE CRISTALLISATION DES OXYDES EN MILIEU REP SUR L'ACIER 316L.....</b>                                      | <b>129</b> |
| A. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS PUBLIES.....                                                                                                | 130        |
| 1. Mécanisme général d'oxydation : comparaison aux travaux de Wagner, de MacDonald et de Robertson.....                                       | 130        |
| 2. Mécanisme de corrosion appliqué aux alliages à base nickel .....                                                                           | 130        |
| 3. Paramètre influençant l'oxydation.....                                                                                                     | 130        |
| B. MECANISMES DE CRISTALLISATION DES OXYDES EN MILIEU REP SUR L'ACIER 316L .....                                                              | 132        |
| 1. Rappel des résultats .....                                                                                                                 | 132        |
| 2. Passage d'un état amorphe à nanocristallin : effet de la teneur en chrome. ....                                                            | 132        |
| 3. Passage d'un état nanocristallin à monocristallin.....                                                                                     | 133        |
| C. INFLUENCE DE L'ORIENTATION CRISTALLOGRAPHIQUE SUR LA CINETIQUE D'OXYDATION.....                                                            | 136        |
| 1. Différence d'épaisseur de la couche interne entre un grain orienté $[111]$ et un grain orienté $[110]$ . ....                              | 136        |
| 2. Différence d'épaisseur de la couche externe entre un grain orienté $[111]$ et un grain orienté $[110]$ . ....                              | 138        |
| D. APPLICATION DES CINETIQUES D'OXYDATION OBSERVEES : DIFFERENCES ENTRE LES ACIERS INOXYDABLES ET LES ALLIAGES A BASE NICKEL. ....            | 141        |
| E. DISCUSSION SUR LA PROVENANCE DES ESPECES AIDANT A LA FORMATION DES COUCHES D'OXYDE .....                                                   | 142        |
| 1. Bilan de masse.....                                                                                                                        | 142        |
| 2. Oxydation des joints de grain.....                                                                                                         | 143        |
| 3. Conclusions et perspectives sur la provenance des espèces aidant à la formation des couches d'oxyde. ....                                  | 148        |
| <b>CONCLUSION GENERALE – PERSPECTIVES .....</b>                                                                                               | <b>151</b> |

---

|                                                                                                                                             |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>REFERENCES .....</b>                                                                                                                     | <b>153</b> |
| <b>ANNEXE 1 : TRAITEMENT DES IMAGES MEB PAR LE LOGICIEL IMAGEJ.....</b>                                                                     | <b>159</b> |
| <b>ANNEXE 2 : ACQUISITION ET TRAITEMENT DES IMAGES EFTEM.....</b>                                                                           | <b>160</b> |
| <b>ANNEXE 3 : ACQUISITION ET TRAITEMENT DES SPECTRES EELS .....</b>                                                                         | <b>162</b> |
| 1. ACQUISITION ET TRAITEMENT DES SPECTRES DANS LA QUANTIFICATION D'ESPECE.....                                                              | 163        |
| 1.1. Conditions d'acquisition .....                                                                                                         | 163        |
| 1.2. Traitement des spectres.....                                                                                                           | 163        |
| 2.ACQUISITION ET TRAITEMENT DES SPECTRES POUR LE CALCUL DE VALENCE D'IONS PAR LA MESURE DU<br>DEPLACEMENT DU MAXIMUM DE LA RAIE $L_3$ ..... | 164        |
| 2.1. Conditions d'acquisition .....                                                                                                         | 164        |
| 2.2. Traitement des spectres .....                                                                                                          | 164        |
| 3.ACQUISITION ET TRAITEMENT DES SPECTRES POUR LE CALCUL DE VALENCE D'IONS PAR RAPPORT D'INTENSITE DES<br>RAIES $I(L_3)/I(L_2)$ .....        | 165        |
| 3.1. Conditions d'acquisition .....                                                                                                         | 165        |
| 3.2. Traitement des spectres .....                                                                                                          | 165        |
| 4.ACQUISITION ET TRAITEMENT DES SPECTRES POUR LE CALCUL DE LA VALENCE D'IONS PAR STRUCTURES FINES. ...                                      | 166        |
| 4.1. Conditions d'acquisitions.....                                                                                                         | 166        |
| 4.2. Traitement des spectres obtenus.....                                                                                                   | 167        |



## Introduction

La gestion du vieillissement des centrales nucléaires est considérée comme un des défis énergétiques des prochaines années. En 2020, un tiers du parc nucléaire mondial aura plus de 40 ans. En 2030, ce chiffre augmentera jusqu'à 80%. A court terme, le remplacement de la production énergétique d'origine nucléaire sans augmentation massive des émissions de CO<sub>2</sub> n'est techniquement pas réalisable à un coût économique acceptable, ainsi il devient nécessaire d'assurer la sécurité d'exploitation des centrales nucléaires au-delà de 40 ans. C'est le choix qui a été fait par EDF. En 2012, l'âge moyen des centrales nucléaires en France est de 28 ans. Jusqu'alors, la production énergétique par les centrales nucléaires en France n'a connu aucun incident majeur. Le retour sur expérience est ainsi intégré dans les mesures de sécurité pendant la construction, la maintenance et le démantèlement.

### 1. Contexte industriel

#### 1.1. Réacteur à eau pressurisée

Dans les réacteurs à eau pressurisée (figure 1), les barres de combustibles sont consommées par le biais d'une réaction de fission. La chaleur dégagée par celle-ci chauffe le fluide caloporteur du circuit primaire au travers des barres combustibles. Le fluide caloporteur reste dans un état liquide malgré la haute température grâce à la forte pression dans le circuit primaire ( $P = 155$  bar). Cette pression est maintenue par un pressuriseur : cuve séparée et rattachée au circuit primaire qui est partiellement remplie d'eau chauffée à son point de saturation par des résistances électriques. Pour maintenir une pression de 155 bars dans le circuit primaire, la température du pressuriseur est maintenue à 345 °C. Le fluide caloporteur, chauffé par la réaction nucléaire, est ensuite pompé jusqu'à l'échangeur thermique où les calories sont échangées avec le circuit secondaire. Le fluide caloporteur primaire est de l'eau pure contenant de l'acide borique, du lithium et de l'hydrogène dissout (25-50 mL.kg<sup>-1</sup>). L'eau pure sert de fluide caloporteur et l'acide borique d'absorbeur des neutrons venant de la réaction nucléaire. La présence de cet acide diminue le pH. L'adjonction de lithium sert à augmenter le pH jusqu'à la valeur de  $\text{pH}_{320^\circ\text{C}} = 7,2$  (le pH neutre à 320°C étant  $\text{pH}_{320^\circ\text{C}} = 5,8$ ) ce qui diminue les phénomènes de corrosion généralisée. L'hydrogène est ajoutée afin d'éviter la radiolyse de l'eau qui produit des espèces chimiques oxydantes. Le potentiel électrochimique du fluide primaire est proche de -600 mV/NHE<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> NHE : Normal Hydrogen Electrode



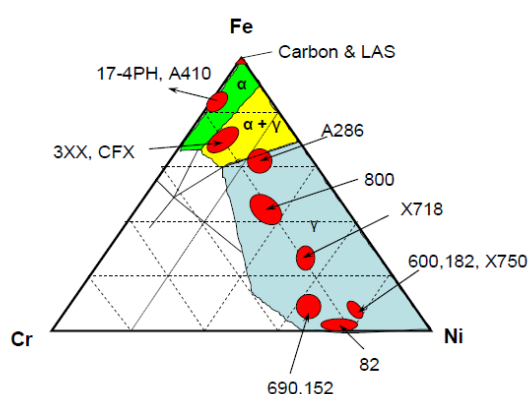


Figure 2 : Diagramme d'équilibre ternaire simplifié du fer, chrome et nickel à 400°C [1].

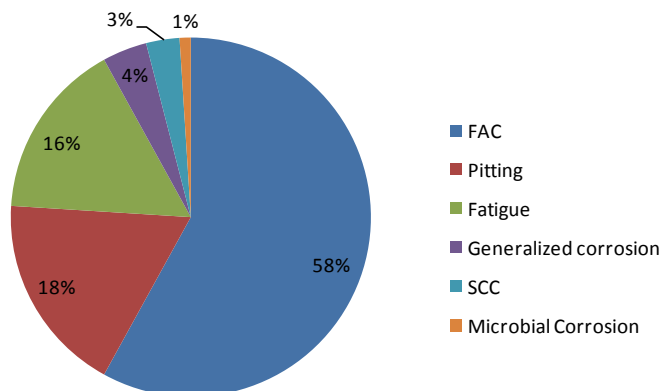


Figure 3 : Retour d'expérience sur la dégradation des matériaux métalliques dans les REP [2].

Dans ce contexte, il est essentiel de comprendre les mécanismes d'oxydation des aciers 316L à l'échelle nanométrique. En effet, ces mécanismes sont à la base de la majorité des dégradations liées au milieu. Les travaux relatifs à la corrosion des aciers inoxydables se focalisent sur des durées de plusieurs jours à plusieurs mois. L'objectif de notre étude est l'étude des mécanismes d'oxydation se déroulant sur l'acier 316L en milieu REP, et en particulier des mécanismes aux toutes premières étapes de la corrosion.

Dans le chapitre I, nous présentons une revue bibliographique des études menées sur la corrosion des aciers inoxydables et des alliages à base nickel. Nous présentons aussi les mécanismes de corrosion « génériques » et spécifiques aux alliages à base nickel.

Dans le chapitre II, nous étudions le matériau utilisé ainsi que le traitement thermique de grossissement de grains appliqué pour étudier l'influence de l'orientation cristallographique. Nous décrivons ensuite le protocole expérimental qui nous a servi à caractériser les couches d'oxyde et les relations d'orientation à l'interface métal/film passif.

Dans les chapitres III et IV, nous présentons les résultats des caractérisations macroscopiques et microscopiques effectuées sur les couches d'oxyde en fonction de l'orientation cristallographique du métal sous-jacent et du temps d'exposition au milieu oxydant. Nous proposons alors une séquence d'oxydation se déroulant sur l'acier 316L en milieu REP.

Enfin, dans le chapitre V, nous étudions en détail les mécanismes de croissance de l'oxyde de notre modèle d'oxydation. Nous expliquons ainsi les différences de cinétique d'oxydation observées selon l'orientation cristallographique des grains sous-jacents.



## Chapitre I – Etat de l’art

L’objectif de ce chapitre est de situer notre étude dans la littérature existante et d’expliquer la démarche de notre projet.

La première partie de ce chapitre présente une synthèse des connaissances concernant les couches d’oxyde sur des alliages à base nickel et des aciers inoxydables. Nous voyons ainsi qu’aucun mécanisme détaillé de la corrosion des aciers inoxydables en milieu aqueux n’a été développé à ce jour. Tout au plus, des publications décrivent la structure cristallographique ou la chimie des oxydes composant le film passif. Au vue du comportement similaire des alliages à base nickel par rapport aux aciers inoxydables, nous nous sommes focalisés sur les mécanismes de corrosion de ces derniers.

La seconde partie s’intéresse aux mécanismes de corrosion en milieu aqueux. Ceux-ci sont séparés en deux sous-familles :

- Les mécanismes de corrosion « génériques » (i.e. pouvant être appliqué à tout type d’alliage).
- Les mécanismes de corrosion des alliages à base nickel.

La troisième partie du chapitre précise les paramètres pouvant influencer la cinétique d’oxydation et la morphologie des couches d’oxyde.

Cet état de l’art nous a permis d’évaluer les points sur lesquels orienter notre étude et d’identifier les techniques de caractérisation capables de fournir les informations recherchées.

### 1. Oxydation en milieu REP

#### 1.1. Introduction

Lors de la mise en contact d’un métal avec un milieu oxydant (aqueux ou gazeux), celui-ci évolue vers sa forme thermodynamique la plus stable : la forme oxydée. Les réactions mises en jeu en milieu aqueux sont les suivantes ((1) et (2)) :



La réaction cathodique associée est:



L’oxydation entraîne la dissolution du matériau dans le milieu et la formation d’oxydes, d’hydroxydes ou d’autres composés oxydés possédant une stœchiométrie plus ou moins complexe. Ces composés peuvent être plus ou moins adhérents aux surfaces oxydées. La longévité des matériaux soumis à des milieux corrosifs repose sur le caractère protecteur de la couche d’oxyde formée à la surface : barrière entre les espèces corrosives et le métal nu. La vitesse de corrosion du matériau est ainsi réduite à une valeur négligeable à

condition que le film passif se comporte comme une barrière protectrice. C’est le cas des aciers inoxydables, des alliages d’aluminium, des alliages de titane...

Machet [3] propose une liste de critères à remplir par la couche d’oxyde afin que celle-ci agisse comme une barrière protectrice vis-à-vis du milieu corrosif :

- Sa composition doit être la plus proche de la stœchiométrie thermodynamiquement stable pour réduire au maximum la diffusion de l’oxygène et des cations à travers son réseau cristallin.
- Elle ne doit pas être fissurée ni contenir de pores ou de défauts facilitant le transport rapide d’éléments corrosifs.
- Elle doit être résistante à l’écaillage afin de ne pas se détacher du métal.
- Les contraintes générées par la croissance de cette couche doivent être réduites au maximum.
- Elle ne doit pas réagir avec l’environnement oxydant pour former des espèces solubles.
- Elle doit avoir une bonne résistance à la fatigue thermique.

Suivant la nature du milieu oxydant, on utilisera des alliages plus ou moins riches en éléments d’addition très résistants à la corrosion (tel que le nickel, le cobalt ou le chrome) ou on les remplacera, en partie, par des éléments moins onéreux tel que le fer.

## 1.2. Couches d’oxyde créées lors du contact avec le milieu oxydant

Nous ne nous intéresserons ici qu’aux couches d’oxyde résultant de la corrosion dans l’eau à haute température et à haute pression, milieu représentatif du circuit primaire d’un REP (réacteur à eau pressurisée). Le milieu REB<sup>2</sup> ou le milieu secondaire d’un REP<sup>3</sup> ne seront pas étudiés car trop différents du milieu primaire d’un REP.

Dans les années 60, Potter et Mann [4] ont pour la première fois observés, par microscopie optique et perte de masse, une structure oxydée en double couche sur des aciers au carbone oxydés en milieu aqueux à 360 °C. Ils rapportent que cette double couche était formée, dans sa couche interne, de petits cristaux de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et, dans sa partie externe, de gros cristaux de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (figure 4).

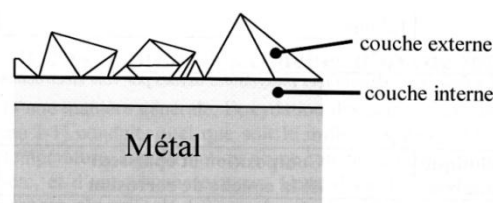


Figure 4 : Schéma de la couche d’oxyde duplex d’un acier au carbone [4].

Trente ans plus tard, Robertson [5, 6] a aussi observé la formation d’une structure duplex de la couche d’oxyde dans le cas d’aciers inoxydables. Il indique qu’elle est constituée, dans le cas des aciers inoxydables,

<sup>2</sup> REB : Réacteur à eau bouillante. Dans ces réacteurs, le milieu est à la fois gazeux et aqueux. La teneur en hydrogène est plus importante qu’en milieu REP.

<sup>3</sup> Le milieu secondaire d’un REP se distingue par la température, pression et la chimie très différente du milieu primaire.

d’une couche interne riche en chrome et d’une couche externe riche en fer (figure 5). Dans le cas des alliages à base nickel, la couche interne est également enrichie en chrome et la couche externe est composée de cristallite de type  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  (figure 6). Il identifie leur structure cristallographique comme étant de la spinelle cubique face centrée (cfc).

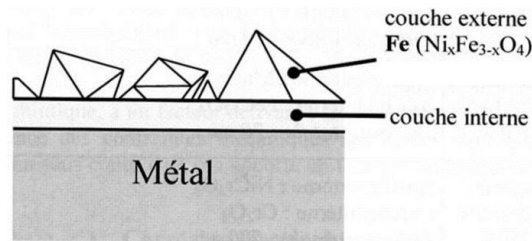


Figure 5 : Schéma de la couche d’oxyde duplex d’un acier inoxydable [5, 6].

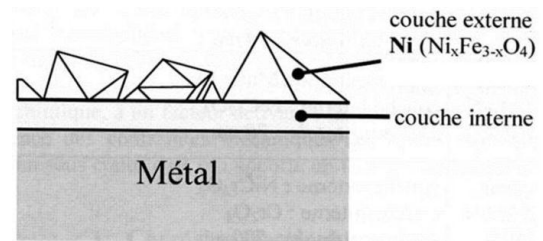


Figure 6 : Schéma de la couche d’oxyde duplex d’un alliage à base nickel [5, 6].

La majorité de travaux, sur les aciers austénitiques et sur les alliages à base nickel, s’accorde à reconnaître le caractère « duplex » de la couche d’oxyde, formée en milieu primaire, à la surface des échantillons. Suivant la nature de ces échantillons et l’environnement oxydant (température, pression, pH), les couches d’oxyde ont des compositions différentes. Que ce soit dans le cas d’un acier inoxydable ou bien dans le cas d’un alliage de nickel, la couche interne est toujours constituée d’un oxyde enrichi en chrome contenant plus ou moins d’oxyde de nickel ou de fer. La spinelle formée est de type  $(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$  ou bien elle est constituée d’oxydes plus simples tels que  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ... La couche externe est toujours constituée de gros cristaux de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) dans le cas des aciers inoxydables ou bien de  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  dans le cas alliages à base nickel.

#### 1.2.1. Cas des alliages à bases nickel (alliages 600, 690 et 800).

Les alliages à base nickel (type 600, 690 et 800), ont fait l’objet de multiples études au cours des dernières décennies et sont encore un sujet de recherche d’actualité dans l’industrie nucléaire. La couche interne, riche en chrome, croît par diffusion anionique à l’interface métallique. La couche externe, riche en nickel, croît par diffusion mixte (anionique et cationique). Sa composition chimique est celle d’une spinelle de type  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  [7]. Le tableau 1 propose une liste des principales études sur l’oxydation des alliages à base nickel.

**Tableau 1 :** Synthèse des couches d’oxyde formées lors d’oxydation d’alliage à base nickel dans l’eau à haute température d’après les travaux antérieurs.

| Alliages / Ref          | Condition d’oxydation                                                                                                       | Techniques de caractérisation                   | Description des couches d’oxyde |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 600, 690 et 800 [8]     | [Li] = 2,2 ppm<br>[B] = 1000 ppm<br>T = 325-350 °C<br>P = 190 bar<br>pH = 6,5 -6,8                                          | MEB-EDS, AFM XPS et SDL                         | Couche interne                  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 750 nm (alliage 600, 325°C)<br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 250 nm (alliage 690, 325°C)<br>Couche compact: 550 nm (alliage 800, 325°C).<br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1,5 µm (alliage 600, 350 °C)<br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 250 nm (alliage 690, 350°C)<br>Couche compacte: 550 nm (alliage 800, 350°C).                                                                                                                                                    |
|                         |                                                                                                                             |                                                 | Couche externe                  | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (alliage 600, 325°C)<br>NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (alliage 690, 325°C)<br>Paillettes riches en Ni (alliage 600, 350°C)<br>Paillettes riches en Ni (alliage 690, 350°C).                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 800 [9]                 | [H] = saturation<br>T = 300-330°C<br>[B] = 1000-4000 ppm<br>[Li] = 0-2 ppm<br>24h < t < 3000h                               | AES, XPS, IMA et LRS                            | Couche interne duplex           | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|                         |                                                                                                                             |                                                 | Couche externe                  | Spinelle de fer                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 600 ,690 et Ni30Cr [10] | T = 325 °C<br>P = 155 bar<br>[B] = 1000 ppm<br>[Li] = 2 ppm<br>[H <sub>2</sub> ] = 1,3.10 <sup>-3</sup> mol.l-1<br>pH = 7,2 | MEB, MET, PEC, MPEC, XPS, RBS, NRA, SIMA et DRX | Couche interne                  | Nodules (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) inclus dans une couche riche en Cr                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                         |                                                                                                                             |                                                 | Couche externe                  | Cristallites Ni <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>(2+x)</sub> O <sub>4</sub> et Ni(OH) <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| 600 [11]                | T = 285 °C<br>1h < t < 268h                                                                                                 | XPS, MEB et DRX.                                | Couche interne                  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pH = 7 surpression d’O <sub>2</sub> )<br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Cr(OH) <sub>2</sub> (pH = 7 souspression d’O <sub>2</sub> )<br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pH = 10 surpression d’O <sub>2</sub> )<br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pH = 10, type CANDU)<br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pH = 10 souspression d’O <sub>2</sub> )                                                                                                                               |
|                         |                                                                                                                             |                                                 |                                 | Ni(OH) <sub>2</sub> , FeOOH et CrOOH (pH = 7, surpression d’O <sub>2</sub> ).<br>FeOOH, CrOOH, NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pH = 7 souspression d’O <sub>2</sub> ).<br>CrOOH, Ni(OH) <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et FeOOH (pH = 10, surpression d’O <sub>2</sub> )<br>Ni(OH) <sub>2</sub> et NiO (pH=10, souspression d’O <sub>2</sub> )<br>CrOOH, Ni(OH) <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et FeOOH (pH=10 souspression d’O <sub>2</sub> ). |
| 600 [12]                | pH = 6,7<br>T = 260°C<br>1000h < t < 10 000h<br>Ammoniaque et hydrogène.                                                    | GIXRD, XPS, MEB, TEM et pesées.                 | Couche interne                  | (Ni <sub>0,7</sub> Fe <sub>0,3</sub> )(Fe <sub>0,3</sub> Cr <sub>0,7</sub> )O <sub>4</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|                         |                                                                                                                             |                                                 | Couche externe                  | (Ni <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,1</sub> )(Fe <sub>0,85</sub> Cr <sub>0,15</sub> )O <sub>4</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |

### 1.2.2. Cas des aciers inoxydables (type 304, 304L, 316 ou 316L).

Dans le cas des aciers inoxydables de type 304(L) ou 316(L), la structure de l’oxyde est elle aussi duplex. La couche interne d’oxyde est supposée croître par diffusion anionique et par diffusion mixte dans le cas de la couche externe. Le tableau 2 présente une synthèse des principales études décrivant la formation de couches d’oxyde en milieu aqueux sur les aciers inoxydables.

**Tableau 2:** Description des couches d’oxyde formées lors d’oxydation d’aciers inoxydables dans l’eau à haute température d’après les travaux antérieurs.

| Alliages / Ref      | Condition d’oxydation                                                                                                         | Techniques de caractérisation                                  | Description des couches d’oxyde |                                                                                                                |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 316L<br>[13]        | t = 200h<br>[B] = 1000 ppm<br>[Li] = 2 ppm<br>[H <sub>2</sub> ] = 27 ppm<br>T = 350 °C<br>P = 155 bar                         | GDOES, Raman, MET, DRX                                         | Couche interne                  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>            |
|                     |                                                                                                                               |                                                                | Couche intermédiaire            | Ni <sub>0,75</sub> Fe <sub>2,25</sub> O <sub>4</sub> et Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                         |
|                     |                                                                                                                               |                                                                | Couche externe                  | Ni <sub>0,75</sub> Fe <sub>2,25</sub> O <sub>4</sub>                                                           |
| 304<br>[14]         | pH = 10<br>P = 10,3 MPa<br>[B] = 1000 ppm<br>[Li] = 2 ppm<br>T = 300°C<br>5h < t < 276 h                                      | DRX, AES, XPS, NMA et MEB                                      | Couche interne                  | Amorphe (Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                    |
|                     |                                                                                                                               |                                                                | Couche externe                  | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                                                               |
| 304<br>[15]         | 100°C < T < 350°C<br>[H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ] = 0,01 M<br>[LiOH] = 0,001 M<br>[H <sub>2</sub> ] = 1,58 ppm<br>pH = 8 | EAS, mesure d’impédance, de semi conductivité et de potentiel. | Couche interne                  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                 |
|                     |                                                                                                                               |                                                                | Couche externe                  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et FeOOH                                                                        |
| 304<br>[16]         | [Li] = 2 ppm<br>[H <sub>2</sub> ] saturé<br>T = 279°C<br>P = 12 MPa<br>t = 166h                                               | AES, XPS, MEB et SIMS                                          | Couche interne                  | FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                           |
|                     |                                                                                                                               |                                                                | Couche externe                  | Ni <sub>x</sub> Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub>                                                               |
| 304<br>[17]         | pH = 6,7<br>T = 260°C<br>1000h < t < 10 000h<br>Ammoniaque et hydrogène                                                       | MEB, GIDRX, XPS et pesées                                      | Couche interne                  | (Ni <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> )(Cr <sub>0,7</sub> Fe <sub>0,3</sub> )O <sub>4</sub>                     |
|                     |                                                                                                                               |                                                                | Couche externe                  | (Ni <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> )(Fe <sub>0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> )O <sub>4</sub>                   |
| 304 et 316L<br>[18] | [Li] = 2 ppm<br>[B] = 1000ppm<br>T = 360°C<br>P = 155 bar<br>270h < t < 577 h                                                 | MEB et MET                                                     | Couche riche en nickel          | Sous la couche métallique, couche enrichie en Ni                                                               |
|                     |                                                                                                                               |                                                                | Couche interne                  | Fe <sub>1,5</sub> Cr <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub> (plusieurs grains dépendant des dislocations sous-jacentes) |
|                     |                                                                                                                               |                                                                | Couche externe                  | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                                                                 |
| 316L<br>[19]        | [Li] = 2 ppm<br>[B] = 1000ppm<br>[H] = 1,3.10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup><br>T = 325°C<br>P = 155 bar<br>t = 620 h      | MET, EDX, MEB et SIMS                                          | Couche interne                  | Fe <sub>1,5</sub> Cr <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>                                                             |
|                     |                                                                                                                               |                                                                | Couche externe                  | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                                                                 |

### 1.2.3. Synthèse des résultats antérieurs et discussion

Sur la base de ces résultats expérimentaux, pour les alliages nickel comme pour les aciers inoxydables, plusieurs auteurs ont proposé différentes descriptions de ces couches d’oxyde.

Tous les auteurs s’accordent à dire que la couche interne est riche en chrome et formée par diffusion à l’état solide selon le modèle de Wagner [20]. Concernant la couche externe d’oxyde, les auteurs évaluent sa formation comme un équilibre entre la croissance à partir du métal, la dissolution de cette couche dans la solution, l’usure avec la circulation du milieu corrosif et la précipitation des produits de corrosion. Le mode de croissance des couches d’oxyde reste aujourd’hui un point de désaccord entre les différents auteurs. Un désaccord existe aussi sur la structure cristallographique composant les couches d’oxyde. Si la majorité d’entre eux [6, 13-16, 21-29] la décrit comme étant de structure cubique, certains l’identifient à une structure hexagonale [8, 25, 30] voire à un mélange des deux structures [25]. Par ailleurs, aucune de ces études ne s’intéresse aux relations d’orientation entre la couche d’oxyde interne et le métal sous-jacent. Ziemniak [17, 31], à partir d’observations MEB, suggère qu’une relation d’épitaixie existe entre ces deux phases mais sans réelle justification. L’existence de relations d’épitaixie entre les différentes couches d’oxyde est susceptible d’influencer la cinétique d’oxydation. La connaissance de telles relations est donc indispensable pour affiner au mieux un modèle de corrosion. Enfin, il est important de souligner que la majorité des caractérisations ne concerne que des couches d’oxyde formées dans le cadre d’études portant sur la corrosion sous contrainte. L’influence de différents paramètres sur la chimie des couches d’oxyde et la formation de fissures a été étudiée : La contrainte, la vitesse de déformation, le caractère cyclique de la déformation, la température et le pH. Aucune étude spécifique aux mécanismes de formation des oxydes sur les aciers inoxydables n’a été menée jusqu’à ce jour. Enfin, aucune oxydation décrite dans les tableaux ci-dessus n’a été effectuée à des durées d’oxydation courtes. Or, les travaux de Machet [3] sur les alliages à base nickel montrent que les mécanismes d’oxydation sont établis durant les premières minutes d’oxydation avec le milieu.

Finalement, l’analyse des études ci-dessus permet aussi d’effectuer une comparaison des techniques de caractérisation des couches d’oxyde. Analyser des surfaces de très faibles épaisseurs (moins de 20 nm) avec des techniques macroscopiques telles que la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X (rasants ou non) est très complexe à cause du manque de résolution spatiale de ces techniques. L’utilisation de techniques plus fines tels que l’XPS ou le SIMS génèrent beaucoup d’incertitudes sur les résultats. Lorsque la topologie de la surface à analyser présente de la rugosité, comme on peut l’observer par MEB sur ces couches d’oxyde, l’analyse des résultats devient plus compliquée. En effet, les signaux proviennent à la fois de la couche interne et de la couche externe de l’oxyde. La technique présentant actuellement le plus de précision à notre problématique s’avère être la microscopie électronique (à balayage ou en transmission). Cette technique permet en particulier d’observer des couches minces en section transverse et d’effectuer une analyse morphologique, chimique, cristallographique et atomique de chaque phase avec une très grande résolution spatiale. La seule faiblesse de la microscopie électronique est liée au faible volume de matière analysée qui peut ne pas être parfaitement représentative du matériau massif et exige un échantillonnage multiple. C’est pourquoi l’étude présentée dans ce manuscrit met en œuvre à la fois des techniques qui renseignent sur le matériau à l’échelle microscopique mais aussi des techniques d’analyse macroscopique afin de valider les résultats obtenues par MET et MEB.

Pour résumer, l’analyse des travaux effectués par de nombreux auteurs sur des alliages à base nickel et des aciers inoxydables nous permet de mettre en relief les conclusions suivantes:

- La couche interne d’oxyde croît par diffusion à l’état solide selon le modèle de Wagner [20].
- La couche externe résulte d’un équilibre entre la croissance des cristallites, la dissolution dans le milieu oxydant, l’érosion par le fluide et la précipitation des espèces en solution dans le milieu.
- La structure cristallographique des oxydes est un point de discorde. Les auteurs décrivent cette dernière comme étant hexagonale, cubique à face centrée ou un mélange des deux.
- Aucune étude à durée d’oxydation courte n’a été menée sur les aciers inoxydables.
- L’influence de l’orientation cristallographique sur la cinétique d’oxydation dans le cas des aciers inoxydables n’a jamais été observée.
- La majeure partie des études a été menée dans le but d’étudier la corrosion sous contrainte. Celles-ci ne se sont pas focalisées sur les mécanismes élémentaires de corrosion associés.
- L’analyse des différents travaux et des techniques de caractérisation a permis d’apprécier les avantages et les inconvénients de chaque technique d’analyse.

## 2. Mécanismes de corrosion

Les mécanismes décrivant la corrosion sont nombreux. Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de classer ces mécanismes en deux familles :

- Les mécanismes génériques décrivant la formation des couches d’oxyde sans considération du substrat.
- Les mécanismes spécifiques aux alliages à base nickel.

En effet, l’analyse des résultats publiés nous apprend qu’aucun mécanisme de corrosion des aciers inoxydables en milieu aqueux n’a été développé à ce jour. Tout au plus, des publications décrivent la structure cristallographique ou la chimie des oxydes composant le film passif. Au vue du comportement similaire des alliages à base nickel par rapport aux aciers inoxydables, nous nous sommes focalisés sur les mécanismes de corrosion de ces derniers.

### 2.1. Mécanismes génériques de corrosion

#### 2.1.1. Théorie de Wagner : croissance à l’état solide

La théorie de Wagner [20] considère la croissance de la couche d’oxyde par diffusion à l’état solide sans défauts de joints de grains. Cette théorie permet d’expliquer les cinétiques paraboliques observées lors de tests d’oxydation à haute température décrit par l’équation (3).

$$x^2 = k_p \cdot t \quad (3)$$

- $x$  étant l'épaisseur du film.
- $k_p$  la constante de vitesse hyperbolique.

En considérant que le potentiel établi est de type Nernst-Planck, en faisant l'hypothèse d'un état stationnaire de chaque couche et de conditions aux limites constantes il est possible de décrire  $k_p$  avec précision (équation (5)).

$$k_p = \int_{a(O_2)_I}^{a(O_2)_{II}} \left[ \frac{z}{2} D_M + D_O \right] d \ln a(O_2) \quad (4)$$

$D_M$  et  $D_O$  étant le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal et l'oxyde et  $z$  la valence de l'oxyde.

Cette équation montre que les cinétiques d'oxydation permettent d'évaluer les propriétés de diffusion dans la couche d'oxyde. La théorie de Wagner reste cependant phénoménologique et ne permet pas de décrire les cinétiques d'oxydation mesurées expérimentalement. En considérant la théorie des défauts ponctuels, Macdonald [32-34] a approfondi la théorie de Wagner de croissance de l'oxyde à l'état solide.

### 2.1.2. Modèle des défauts ponctuels, théorie de Macdonald

Macdonald a étudié la création des couches d'oxyde en milieu aqueux d'un point de vue électrochimique [32-34]. En considérant des cinétiques d'oxydation suivant des lois logarithmes ou logarithmes inverses, Macdonald a noté que celles-ci n'étaient pas en accord avec les expériences, et a proposé un nouveau modèle de croissance des films d'oxyde. Les bases de ce modèle sont les suivantes :

- Un oxyde sera formé même si le potentiel extérieur est plus important que le potentiel de passivation.
- Les films passifs contiennent une grande quantité de défauts.
- De grands champs électriques (de l'ordre de  $10^6$  V.cm<sup>-1</sup>) parcourent les films. Ces champs varient en fonction des courants chimiques et électriques mais ne dépendent pas de l'épaisseur du film.
- Les différentes interfaces du film sont à l'équilibre électrochimique (film/solution et film/métal).

La description des défauts est faite suivant la notation de Kröger-Vink :

- $V_{M^x}$  : Lacune métallique.
- $V_O$  : Lacune anionique.
- $e^-$  : Electron.
- $h^\cdot$  : Lacune d'électron.

Macdonald a alors montré théoriquement et vérifié expérimentalement que les lacunes anioniques sont produites à la surface métal/film et consommées à l'interface film/solution contrairement aux lacunes

métalliques (cationiques). Il a ainsi conclu que la diffusion des lacunes anioniques est responsable du grossissement de l’oxyde tandis que le flux de lacunes métalliques est responsable de la dissolution du métal.

Cette loi a été vérifiée par Macdonald en utilisant des données expérimentales de croissance d’un film sur un échantillon de fer en milieu aqueux à haute température.

La figure 7 résume les réactions chimiques se produisant aux interfaces du film :

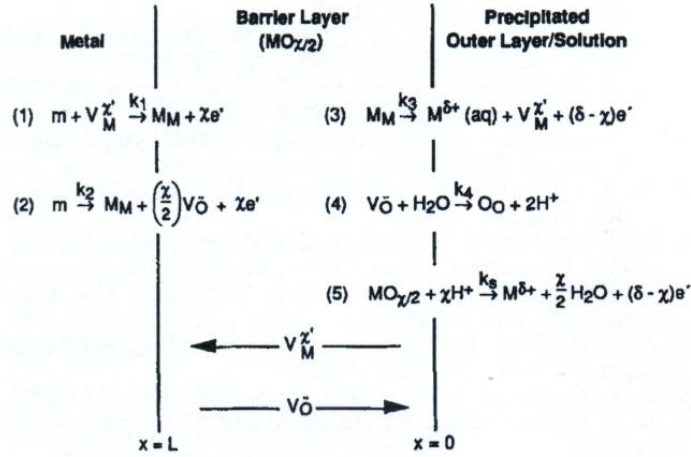


Figure 7 : Réactions chimiques se produisant aux interfaces lors de l’oxydation d’un acier

Dans cette figure,  $m$  représente un atome métallique,  $M_M$  un cation métallique dans un site cationique,  $O_O$  un ion oxygène dans un site anionique,  $V_M^{\chi'}$  une lacune cationique et  $V_O$  une lacune anionique. A partir de ce modèle, Macdonald calcule une loi de croissance de la couche d’oxyde. La forme intégrée de cette loi est donnée dans l’équation (4).

$$\exp(2KL) - 2KL - 1 = 2KA(B - 1)t \quad (4)$$

Selon le modèle décrit ci-dessus, Macdonald propose un modèle de croissance des films d’oxyde se réduisant à une simple loi logarithme pour des films épais (supérieurs à 0,5 nm) et à une loi variant en fonction de la racine carrée du temps pour des films plus fins (inférieurs à 0,5 nm).

### 2.1.3. Diffusion le long des joints de grains : modèle de Robertson

Potter et Mann [4] ont étudié la création d’une couche d’oxyde duplex sur un acier au carbone au contact d’une solution aqueuse alcaline (0-20 % NaOH) et acide à haute température (300°C-374°C). Cet oxyde est constitué d’une couche interne riche en magnétite ( $Fe_3O_4$ ) compacte et adhérente à la surface du métal tandis que la couche externe est constituée de magnétite moins adhérente. La couche interne ne présente aucun changement de volume par rapport au métal. Potter et Mann font alors l’hypothèse que la diffusion à l’état solide est contrôlée par la diffusion anionique des atomes d’oxygène suivant la réaction (5).



Cependant, il a été remarqué que dans le cas d’un mécanisme de diffusion à l’état solide, le taux d’oxydation était beaucoup plus lent que celui observé expérimentalement. Castle et Masterson [35] ont alors proposé un modèle de croissance d’oxyde prenant en compte la porosité existant dans les couches d’oxyde. Cependant, les résultats théoriques et expérimentaux obtenus sont en désaccord. Ce désaccord est la source de la théorie de Bignold [24] reprise plus tardivement par Berge [36] puis Harrison [37] et Evans [38]. Ces derniers proposent un blocage progressif des pores par précipitation d’espèces.

Robertson [6] a analysé ce modèle de croissance et mis en évidence trois points faibles contredisant leur théorie :

- les cinétiques de croissance d’oxyde en phase gazeuse et aqueuse ne sont pas cohérentes par rapport au modèle proposé. En effet, Vreeland et al [39] et Pearl et Wozadlo [40] ont trouvé des cinétiques de croissance, dans l’eau à pH neutre, et dans la vapeur similaire alors qu’en présence d’un gaz, le modèle de transport en solution n’est pas viable.
- Le modèle sous-estime l’effet de la température sur la croissance de l’oxyde. En effet, la constante de croissance  $k_p$  suit une loi d’Arrhenius : l’effet de la température est donc primordial.
- Le diamètre des pores supposé dans le modèle est beaucoup trop faible par rapport à ceux mesurés expérimentalement. De plus, la quantité de nanopores observée est elle aussi être bien trop faible par rapport à celle supposée par Castle et Masterson.

Robertson a alors proposé un modèle « joints de grain-pore » : lors de l’oxydation, une couche interne est immédiatement formée par croissance à l’état solide selon le modèle de Wagner [20]. Cette couche contient des micropores permettant au fluide oxydant d’accéder à la surface du métal. L’eau oxyde la moitié du métal pour former la couche interne. La quantité de métal restant (réduite en ions) diffuse le long des joints de grains afin de former la couche externe.

Les pores formés dans la couche interne résultent de la présence de contraintes dues à la différence de volume entre l’oxyde et le métal (coefficient de Pilling-Bedworth de 2,45). Ces pores d’un diamètre de 1 nm permettent l’accès du liquide oxydant jusqu’au métal. Il se crée alors un gradient d’ions fer entre le métal et la solution entraînant la diffusion de ces ions par les joints de grain de la couche interne.

#### 2.1.4. Dissolution redéposition : modèle de Lister

Lister [16] a étudié la formation de la couche externe d’oxyde sur un alliage 304 dans le cas d’une exposition à un milieu saturé ou non en produits de corrosion (PC) par AES, XPS MEB et SIMS. Différentes éprouvettes d’acier 304 ont été exposées à un milieu saturé en PC et à un milieu sans PC. Enfin, des tests avec expositions successives en milieu saturé puis insaturé (et vice versa) ont aussi été effectués.

Sur les éprouvettes exposées au milieu saturé en PC, Lister a observé un oxyde duplex formé d’une couche interne riche en chrome et d’une couche externe de magnétite.

Sur les éprouvettes exposées au milieu non saturé, il a observé une couche unique d’oxyde de composition très proche de celle de la couche interne formée lors d’un test précédent (spinel Fe-Cr-Ni).

Sur les éprouvettes exposées en milieu saturé puis non saturé, une structure duplex d’oxyde classique a été observée après exposition au milieu saturé. Lors de l’oxydation successive en milieu non saturé, il y a eu dissolution des cristallites Ni-Fe-O composant la couche externe.

Enfin, sur les éprouvettes exposées en milieu non saturé puis saturé, à la sortie du bain non saturé, une couche unique a été observée sur laquelle se sont développées quelques cristallites dans les crevasses de la première couche après exposition au milieu saturé.

Ces résultats montrent que la création d'une couche externe n'est possible qu'en l'absence de couche interne d'oxyde. La couche externe s'avère être un équilibre entre la précipitation des ions contenus dans la solution et la diffusion des ions ferreux du métal. Dans le cas d'une solution insaturée, tous les ions composant la couche externe seront dissous dans le milieu.

## 2.2. Mécanismes de corrosion appliqués aux alliages à base nickel

### 2.2.1. Synthèse des modèles : travaux de Gardey

Gardey [8] a étudié la corrosion généralisée des alliages de nickel 600, 690 et 800 en milieu primaire REP. Il propose un modèle de croissance de la couche d'oxyde qui s'inspire des modèles proposés par Robertson [6], Lister [16] et Evans [38]. Ce modèle se décompose en six étapes d'oxydation. Une étude de l'influence de la préparation des surfaces des échantillons sur l'oxydation a permis de montrer que l'électropolissage induisait la création d'une couche très riche en chrome (70% d'hydroxyde de chrome) protectrice contre l'oxydation en milieu aqueux à basse température.

Le modèle de croissance de couches d'oxyde proposé par Gardey [8] s'appuie sur la courbe de cinétique d'oxydation en milieu oxydant obtenue expérimentalement (figure 8).

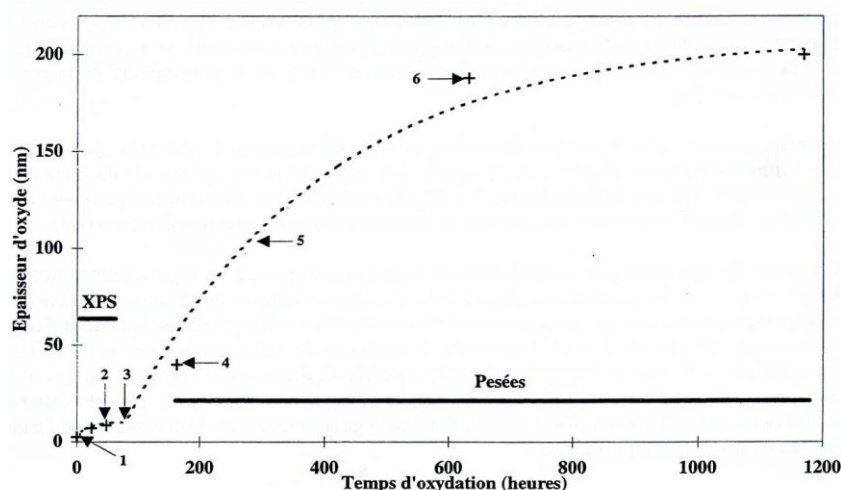


Figure 8 : Cinétique de croissance d'un alliage 600 électropolis puis exposé en milieu primaire de centrale nucléaire.

Le schéma présenté en figure 9 représente les différentes étapes du modèle :

Stade 1 : Initialement, le métal est recouvert d'une couche riche en chrome (oxyde et hydroxyde de chrome) de 2,8 nm d'épaisseur due à l'électropolissage. De 0 h à 48 h, cette couche d'oxyde évolue vers un autre oxyde en suivant une cinétique de type parabolique. Sa microstructure devient granulaire (grains de 60 à 100 nm de diamètre et de quelques nanomètres d'épaisseur) et sa chimie tend à se rapprocher de celle du métal.

Stade 2 : Durant la seconde phase d'oxydation, entre 48 h et 70 h, l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente en suivant une loi parabolique jusqu'à une nouvelle modification de la chimie et un changement de cinétique d'oxydation. Au cours des phases 1 et 2, un régime de diffusion cationique et anionique se met en place provoquant ainsi l'évolution microstructurale et chimique du film d'oxyde. En effet, la couche, initialement très riche en chrome, tend chimiquement vers la composition de la matrice. Il s'établit un régime de diffusion anionique entraînant le déplacement des ions fers vers la surface. Par ailleurs, le front d'oxydation évoluant, il s'établit en réponse un régime de diffusion cationique.

Stade 3 : Entre 70 h et 163 h, la cinétique parabolique est remplacée par un comportement asymptotique-exponentiel. Cette loi, proposé par Evans [38] permet de décrire un blocage des pores puis la reprise de la cinétique d'oxydation.

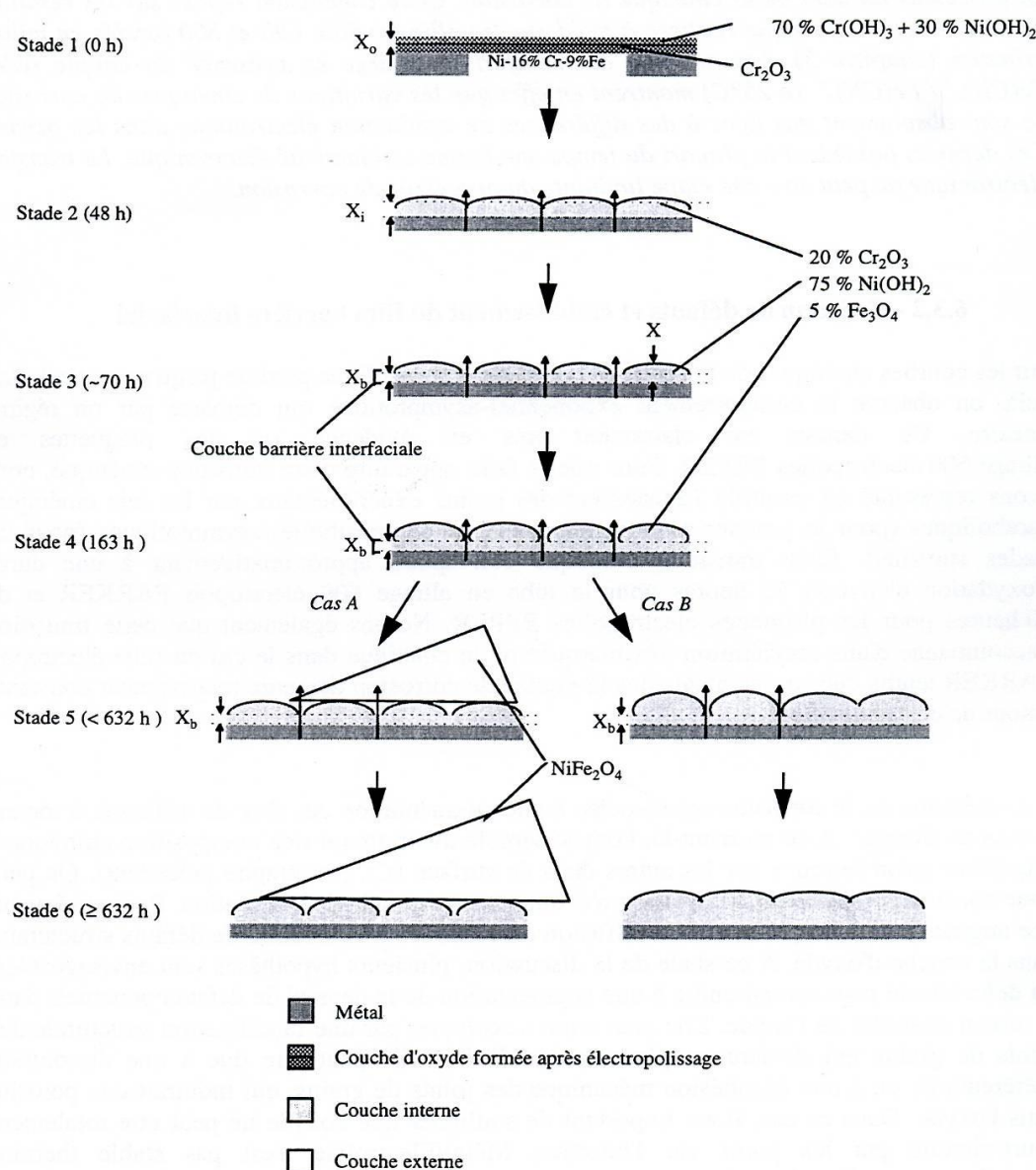
La composition chimique de l'oxyde étant à l'équilibre, l'augmentation de la diffusion peut alors s'expliquer par un changement de structure interne de l'oxyde. Gardey propose trois possibilités pour expliquer ce changement :

- L'augmentation de la densité de défauts ponctuels.
- La modification structurale des joints de grains permettant une diffusion plus rapide.
- La décohésion des joints de grains entraînant la création de nanopores.

Stade 4 : La croissance de l'oxyde se poursuit par ce mode de diffusion pour initier le stade 4. Durant celui-ci, de 132 h à 632 h, il y a croissance des couches internes et externes de l'oxyde à partir de cette nouvelle barrière de diffusion. La cinétique d'oxydation change alors car les pores inclus dans la couche externe d'oxyde se colmatent réduisant ainsi la croissance du film passif. Les ions métalliques, après passage par le film barrière en fond de pores, vont former la couche interne. Ceux ne participant pas à la formation de cette couche iront former la couche externe ou seront relâchés dans le milieu.

Stade 5 : A partir de 632 h d'oxydation, la cinétique d'oxydation est fortement ralentie par une obturation quasi-totale des pores participant à la croissance de l'oxyde.

Stade 6 : Après observation au MEB d'alliages oxydés dépourvus de couche externe d'oxyde, Gardey explique le ralentissement de la croissance de l'oxyde par une coalescence des grains composant la couche interne provoquant ainsi un refermement des pores. (Stade 6 b)



**Figure 9** : Modèle de croissance d'oxyde sur un échantillon d'alliage 600 électropoli puis oxydé en milieu primaire de centrale nucléaire (Gardey [8]).

### 2.2.2. Croissance/dissolution : modèle de Carette

Carette [41] a elle aussi étudié l'oxydation en milieu primaire REP des alliages 600, 690 et 800. En plus de proposer un nouveau modèle d'oxydation, Carette a surtout montré que la croissance de l'oxyde se faisait à l'interface alliage/oxyde. Les espèces anioniques ( $\text{OH}^-$ ) étant transportées vers l'alliage et réagissant avec ce dernier pour former des produits de corrosion (oxydes, hydroxydes de Fe/Ni/Cr). Ces derniers viennent former la couche d'oxyde ou bien sont dissous dans le milieu oxydant.

### 2.2.3. Croissance aux temps courts : modèle de Machet

Machet [3] s’est intéressé aux premiers stades d’oxydation d’alliages à base nickel dans un milieu REP. Sur les bases d’observations MEB, AFM, XPS et NRA, il a proposé un modèle de création de couches d’oxyde à temps court. Machet a étudié l’oxydation de cinq matériaux (Nickel pur, Chrome pur, alliages 600, 690 et 800). Chacun a été oxydé dans un micro-autoclave à recirculation permettant d’éviter les phénomènes de redéposition durant des durées d’oxydation de quelques secondes à quelques minutes. Les conditions expérimentales des traitements sont les suivantes :

- $T = 325^{\circ}\text{C}$
- $P = 155 \text{ bar}$
- $P_{H_2} = 0,3 \text{ bar}$
- $[LiOH] = 2 \text{ mg.L}^{-1}$
- $[H_3BO_3] = 1200 \text{ mg.L}^{-1}$

L’analyse des couches d’oxyde formées sur chaque matériau en fonction de la durée d’oxydation a permis d’émettre les conclusions suivantes :

- Les alliages étudiés présentent tous une couche d’oxyde duplex.
- La couche d’oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) se forme dès les premiers instants de l’oxydation.
- La présence de joints de grain ne change pas la composition chimique des oxydes créés.
- La taille de grains n’a aucune influence sur les premières étapes de croissance de l’oxyde.
- La couche externe de l’oxyde provient d’une diffusion du métal et non d’une redéposition de la solution (celle-ci étant insaturée pour chaque oxydation grâce aux résines échangeuses d’ions permettant de ne jamais atteindre la saturation du milieu en PC).

A partir de ces observations, Machet propose un modèle de croissance de l’oxyde aux temps courts (figure 10).

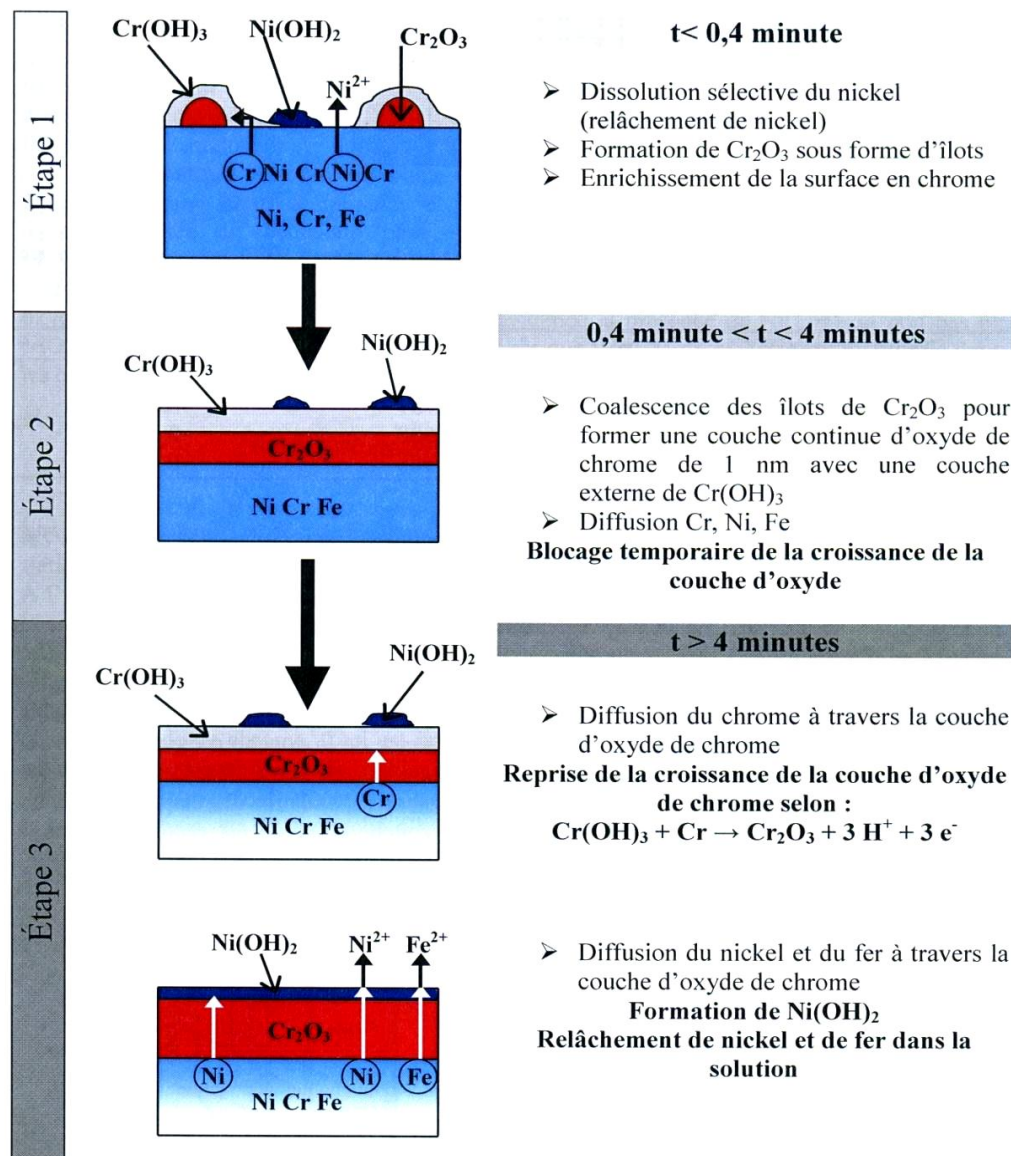


Figure 10 : Modèle de croissance des films d'oxyde sur des alliages inoxydables à base nickel aux temps courts (Machet [3]).

Pour des temps inférieurs à 0,4 min, il y a dissolution du nickel dans le volume contigu à la surface de l'échantillon par diffusion. Il y a aussi diffusion de chrome afin de créer des îlots de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en surface de l'échantillon. La couche d'oxyde de chrome n'est pas uniforme sur la surface du métal. Machet émet l'hypothèse que les îlots de chrome proviennent de l'oxydation totale du chrome métallique contenue dans la zone contiguë à la surface de l'échantillon (sans dissolution).

En effectuant des oxydations de plus longues durées d'oxydation, Machet a remarqué que :

- La cinétique d'oxydation est d'abord très rapide puis ralentie jusqu'à un palier aux alentours de 200 h.
- Les alliages les plus riches en chrome forment une couche d'oxyde de chrome plus épaisse.
- Une fois la couche interne formée, cette dernière ne croît plus durant toute l'oxydation.

- Il y a formation de la couche externe principalement par croissance à partir du métal et par diffusion à travers la couche interne.

Concernant la couche externe d’oxyde, Machet conclut qu’elle se forme par diffusion d’ions à travers la couche interne. En s’appuyant sur les travaux de Lister [16], il explique que tant que la solution n’est pas saturée en produits de corrosion, il ne peut pas avoir redéposition (comme dans le cas du chrome pur). De plus, l’observation au MEB de petits oxydes au niveau des arrachements de gros cristaux confirme son hypothèse de la croissance.

En conclusion, Machet a montré que lors de l’oxydation d’alliages de nickel durant des temps court, les mécanismes d’oxydation sont actifs dès le contact avec le milieu oxydant.

#### 2.2.4. Synthèse des modèles et applications aux aciers inoxydables

L’étude bibliographique des différents mécanismes de corrosion nous permet de mieux comprendre la complexité de la croissance des oxydes. Plusieurs faits peuvent être distingués :

- D’un point de vue général sur les couches d’oxyde.
  - ✓ La croissance de la couche interne d’oxyde se fait par croissance à l’état solide selon le modèle de Wagner.
  - ✓ Si une couche interne d’oxyde, homogène et protectrice est présente sur le substrat, aucune couche externe ne pourra croître.
  - ✓ Les couches d’oxyde composant le film passif sont un équilibre entre la croissance à partir du substrat, la redéposition à partir du milieu, la dissolution dans le milieu et l’érosion par le fluide oxydant.
  - ✓ Les défauts (joints de grains, pores) jouent le rôle de court-circuit de diffusion. Ils peuvent être bouchés en cours d’oxydation.
- Sur les alliages à base nickel.
  - ✓ Les pores sont susceptibles de jouer un rôle majeur dans la croissance de l’oxyde.
  - ✓ La croissance de cet oxyde s’effectue à l’interface métal/oxyde.
  - ✓ Les mécanismes d’oxydation sont accomplis dès les premières minutes d’oxydation.

### 3. Paramètres influençant l’oxydation.

Lors de l’identification des mécanismes de corrosion, de nombreux paramètres ont été identifiés comme influençant les cinétiques d’oxydation et la morphologie des couches d’oxyde.

#### 3.1. Effet de surface

Plusieurs auteurs [7, 8, 41-43] ont remarqué que l’état de surface de l’échantillon avant oxydation influençait la chimie et la morphologie des couches d’oxyde. Un matériau écroui à sa surface aura un comportement lors de l’oxydation différent de celui d’un matériau ayant une couche extrême enrichie en chrome après électropolissage. Warzee, Hennaut et Berge et al [9, 44] ont étudié la quantité de métal corrodé suivant l’état de surface du métal.

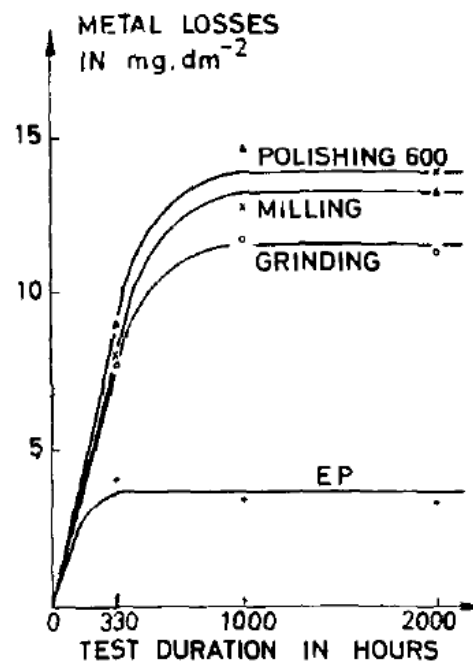


Figure 11 : Cinétiques de corrosion d'un acier inoxydable 304 en fonction de l'état de surface.

Les courbes présentées en figure 11 montrent que la quantité de métal oxydé est d'autant plus importante que le taux d'écaillage est important. Ceci a été vérifié par plusieurs auteurs [8, 36, 42, 43]. Afin d'éviter une concentration de dislocations sous la surface du métal avant oxydation, un polissage adéquat est nécessaire. Gardey [8] a proposé un polissage électrolytique permettant d'ôter cette couche écaillée. Ce traitement induit néanmoins une couche d'extrême surface fortement enrichie en chrome (plus de 70%). Les courbes d'oxydation montrent que l'effet engendré est un décalage de la cinétique d'oxydation.

Gardey [8] a aussi étudié l'influence de l'écaillage sur la cinétique de corrosion des alliages 600. En oxydant plusieurs éprouvettes possédant des états de surface différents, Gardey a pu établir une relation quasi-linéaire entre les pertes de métal et l'écaillage intrinsèque déduit de l'étape d'arrêt du polissage. La figure 12 montre l'influence de l'écaillage sur la cinétique de corrosion des alliages 600. Un comportement similaire a été observé sur des éprouvettes de type 690.

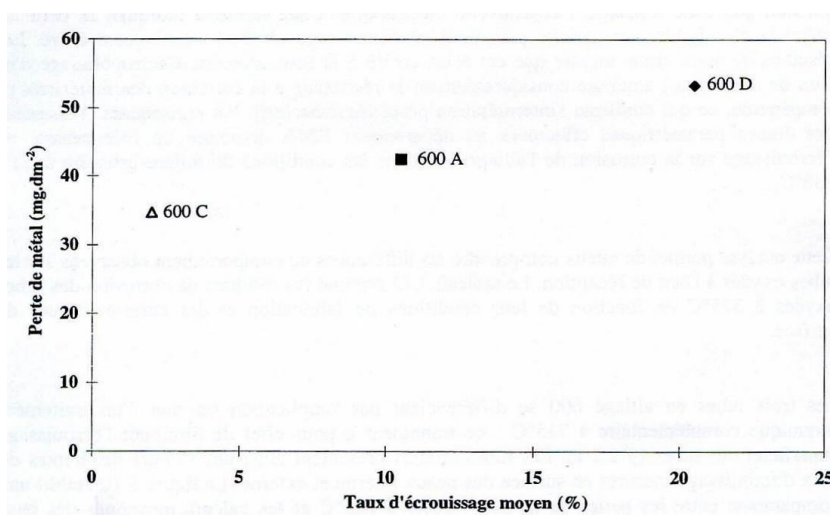


Figure 12 : Influence de l'érouissage sur la cinétique de corrosion de l'alliage 600 [8].

La densité de dislocations augmente avec le taux d'érouissage. Ceci induit une oxydation plus rapide. En admettant que la couche interne d'oxyde se forme par diffusion ionique, la diffusion des atomes est favorisée par une densité de défauts plus élevée. Ainsi, l'érouissage permettrait non seulement d'atteindre des cinétiques d'oxydation plus rapide mais également d'avoir des couches d'oxyde plus épaisses que dans le cas d'échantillons non érouis.

La figure 13 présente les résultats obtenus par Miguet [45] quant à l'influence de l'électropolissage sur la cinétique de corrosion des inconels.

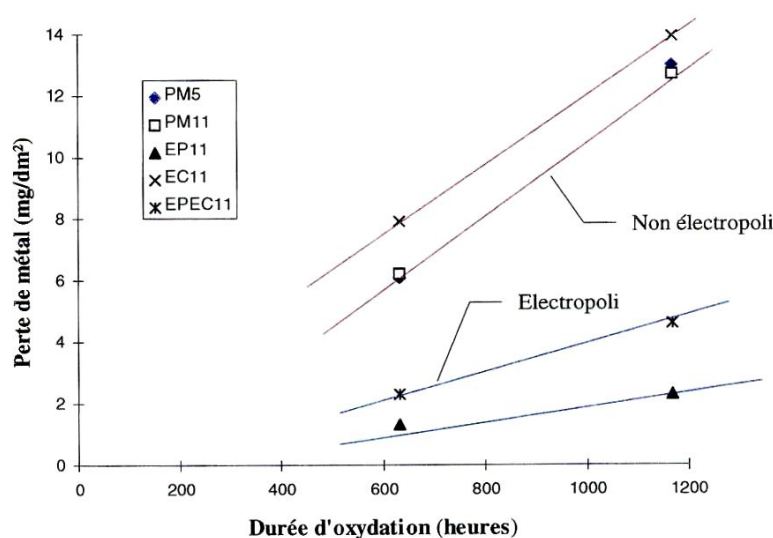


Figure 13 : Influence de l'électropolissage sur la cinétique de corrosion de l'alliage 600 [45].

La figure 13 montre que les échantillons non électropolis, possédant donc un érouissage résiduel de surface plus important que les échantillons électropolis, présentent une cinétique d'oxydation (caractérisée par la pente de la droite) plus rapide.

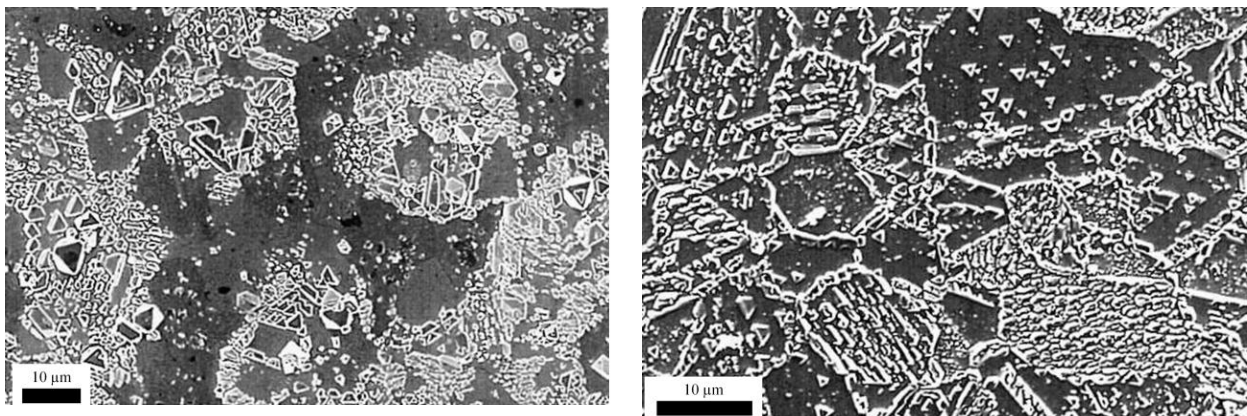
Sur la base de ces travaux, Couvant et al [18] propose une préparation de l'état de surface de l'échantillon. Celui-ci consiste en un polissage mécanique avec de la silice colloïdale à très faible granulométrie (0,04  $\mu\text{m}$ )

associé à une séquence de polissage ionique pour éliminer la couche superficielle chimiquement passivée lors du polissage. Cette méthode de préparation permet d’obtenir un état de surface possédant une densité de dislocations très faible et une rugosité négligeable. Ces conditions de préparations d’échantillons ont été utilisées dans notre étude.

### 3.2. Orientation cristalline

Plusieurs auteurs [8, 21, 42, 43, 46] ont montré l’influence de l’orientation cristallographique des grains du métal sur la cinétique d’oxydation des alliages 600 et 690.

Gardey [8] a en particulier étudié l’effet de l’orientation cristallographique sur la cinétique d’oxydation sur des inconels (figure 14). Sur ces images, une différence de densité de cristallites en fonction du grain sous-jacent est visible. Ses résultats repris par Miguet [45] ont permis de montrer que les grains ayant une orientation proche de (101) s’oxydaient préférentiellement tandis que les grains proches de l’orientation (001) présenteraient la cinétique d’oxydation la plus lente (figure 12).



**Figure 14** : Image MEB d’échantillon en alliage 600 présentant une oxydation préférentielle de certains grains [8].

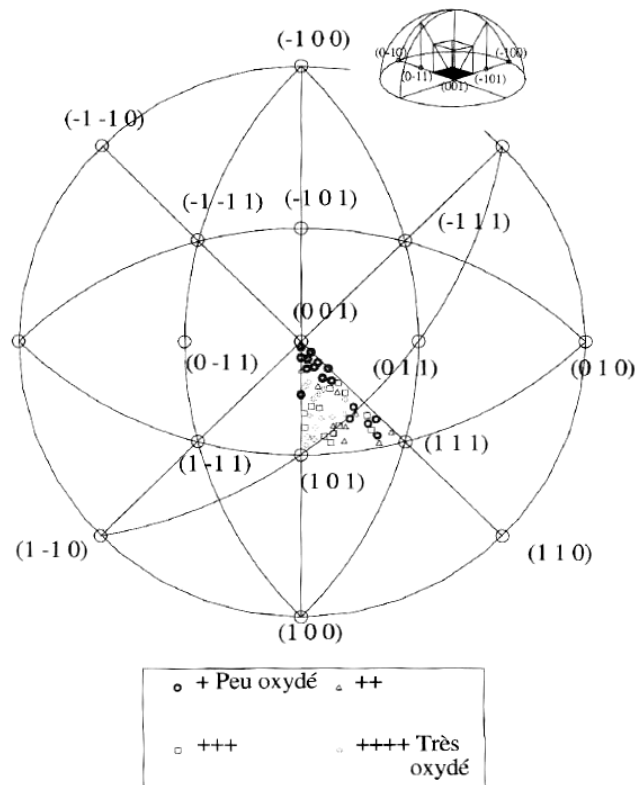


Figure 15 : Figure de pôle représentant la cinétique d'oxydation en fonction de l'orientation cristalline [45].

Miguet explique ce comportement par la relation d'épitaxie qui peut exister entre le substrat métallique et les couches d'oxyde. L'existence d'une relation d'épitaxie entre le métal et les couches d'oxyde a été évoquée par quelques auteurs [8, 16, 18, 21, 45]. Ces derniers décrivent ce phénomène de manière qualitative sans proposer de mécanismes.

### 3.3. Taille de grains

En supposant que la croissance des films d'oxyde s'effectue par diffusion (anionique, cationique ou mixte), les joints de grains pourraient, tout comme les dislocations, jouer un rôle de court-circuit de diffusion. Plusieurs auteurs [8, 45-47] ont étudié l'influence de la taille de grains du métal sur la cinétique d'oxydation. Robertson suppose ainsi une croissance du film d'oxyde uniquement par diffusion aux joints de grains.

Gardey, Carette et Miguet concluent à un effet nul de la taille de grains sur la cinétique d'oxydation en phase aqueuse pour les alliages d'inconels 600 et 690. Les résultats de Miguet [45] présentés en figure 15 montrent l'effet de deux tailles de grains distincts :

- PM5 correspond à une plaquette en alliage 600 polie mécaniquement jusqu'à la pâte diamantée de 2  $\mu\text{m}$  et à une taille de grains moyenne de 64  $\mu\text{m}$  (après recuit de 7 min à 1100°C suivie d'une trempe à l'eau).
- PM11 correspond au même échantillon ayant subi le même type de préparation mais ayant une taille moyenne de grains de 8  $\mu\text{m}$ .

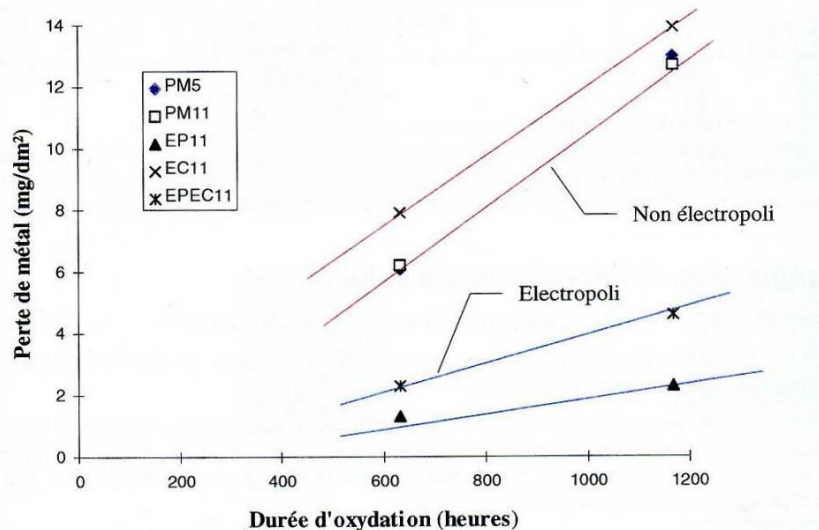


Figure 16 : Influence de la taille de grains de plaquettes d'alliage 600 sur la cinétique d'oxydation en milieu primaire de centrale nucléaire [45].

Les courbes ne montrent aucune différence de cinétique d'oxydation entre l'échantillon avec une taille moyenne de grains de 64  $\mu\text{m}$  et celui de 8  $\mu\text{m}$ . Néanmoins, Miguet a remarqué par microscopie électronique en balayage une oxydation préférentielle des joints de grains.

### 3.4. Influence de la teneur en chrome sur la corrosion de matériaux modèles en milieu primaire.

Delabrouille [7] a étudié la corrosion d'alliages modèles et d'alliages à base nickel en milieu REP en fonction de la teneur en chrome sur des alliages à base nickel (de 5% 30%) oxydés durant 1000 h. Par observations MEB lié à des analyses EDXS au MEB, Delabrouille a mis en évidence que l'augmentation de la teneur en chrome favorisait la formation de petites cristallites et diminuait la quantité de filaments ainsi que l'épaisseur globale du film d'oxyde. Cependant, si la morphologie de la couche d'oxyde semble différente en fonction de l'augmentation de la teneur en chrome, la structure chimique et cristallographique du film passif reste la même.

### 3.5. Influence de l'irradiation sur la cinétique d'oxydation

Perrin [19] a étudié l'influence de l'irradiation sur l'oxydation des aciers 316L en milieu REP. Les oxydations menées dans son étude, ont été divisées en deux séquences :

- La première a été effectuée en milieu REP simulé ( $t = 620$  h,  $P = 155$  bar,  $[\text{Li}] = 2$  ppm,  $[\text{B}] = 1000$  ppm,  $[\text{H}] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) pour former une première couche d'oxyde sur l'acier.
- La seconde a eu lieu dans une seconde boucle d'oxydation contenant de l' $^{18}\text{O}$  afin d'étudier la progression de ce traceur par analyse SIMS ( $t = 17$  h ou 404 h,  $P = 128$  bar, les autres conditions expérimentales restent identiques).

Plusieurs échantillons ont été étudiés :

- Une série d'échantillon poli miroir.
- Une série d'échantillon poli miroir et ayant subi une irradiation au proton avant oxydation.

Les observations MEB effectuées après la première séquence permettent de mettre en évidence que l’irradiation entraîne la formation d’un plus grand nombre de cristallites sur la couche externe. Leur taille est, cependant, plus petite. Perrin en déduit que l’irradiation permet la création d’un plus grand nombre de cristallites.

Après la seconde séquence d’oxydation, Perrin mesure les profils de concentration en  $^{18}\text{O}$  par SIMS sur les échantillons irradiés et non-irradiés. Il observe que la diffusion de l’oxygène est plus faible sur les échantillons irradiés que sur les échantillons non-irradiés. Il en conclut que l’irradiation permet, par la création de défauts dans le métal, la diffusion plus rapide du chrome dans la couche interne et donc la formation d’une couche interne d’oxyde plus riche en chrome limitant ainsi la diffusion de l’oxygène.

### 3.6. Synthèse des paramètres influençant l’oxydation

L’inventaire des paramètres pouvant influencer l’oxydation est nécessaire avant notre étude afin d’évaluer les conditions de nos tests. Ainsi, il s’avère que trois facteurs influencent tout particulièrement la cinétique d’oxydation et les morphologies des couches d’oxyde :

- L’écrouissage de surface qui augmente considérablement la cinétique d’oxydation.
- L’orientation cristallographique. L’oxydation est fortement dépendante de ce facteur pour les alliages à base nickel.
- L’influence de la teneur en chrome qui induit des changements de morphologie de la couche externe du film passif.

## 4. Conclusions et protocole mis en œuvre

L’analyse des résultats nous a permis d’identifier les objectifs de notre étude. En comparant les travaux déjà publiés sur les couches d’oxyde des aciers inoxydables en milieu REP, les modèles génériques et appliqués aux alliages à base nickel et les paramètres influençant l’oxydation, nous avons pu tirer des conclusions sur les couches d’oxyde et leur mécanisme de formation :

- La couche d’oxyde formée sur les aciers inoxydables est une couche duplex. La couche interne est homogène et riche en chrome et provient d’une croissance à l’état solide. La structure cristallographique de cette couche n’est pas encore définie sans ambiguïté.
- La couche externe est constituée de magnétite. Le mode de formation de cette couche n’est pas connu dans la littérature. Le lien entre la formation de cette couche et la croissance de la couche interne est néanmoins avéré d’après le modèle de Lister.
- Plusieurs auteurs soupçonnent une relation d’épitaixie entre le film passif et le substrat mais n’apporte aucune preuve de celle-ci.
- Les mécanismes de corrosion semblent être achevés au bout d’une durée d’oxydation très courte.
- Il est nécessaire de maîtriser l’orientation cristallographique, l’écrouissage des grains, la teneur en chrome de l’alliage et la teneur en ions du milieu oxydant afin de décrire les mécanismes de formation des couches d’oxyde.

C’est dans ce cadre que nous avons évalué les points sur lesquels orienter notre étude. Il s’agira donc de :

- Comprendre les mécanismes d’oxydation à temps courts sur les aciers inoxydables.

- Décorrélér des effets cristallographiques de la cinétique d’oxydation.
- Evaluer les éventuelles relations d’épitaxie existant entre les couches d’oxyde et le métal sous-jacent.
- Caractériser la structure cristallographique de la couche interne d’oxyde.
- Définir précisément les espèces chimiques des couches d’oxyde.

Pour arriver à ces résultats, l’état de l’art nous a permis de lister une multitude de techniques expérimentales dont nous avons choisi de ne sélectionner qu’un nombre limité. Celles-ci sont :

- La microscopie optique. Afin d’observer les effets d’orientation cristallographiques.
- Les rayons X rasants. Dans le but de préciser les structures cristallographiques des couches d’oxyde.
- La spectroscopie Raman. Afin d’obtenir une information chimique liée à une information de structure cristallographique.
- L’XPS. Ceci permettra une description fine de la chimie de surface des couches d’oxyde.
- La microscopie électronique à balayage. Celle-ci permettra une description morphologique des oxydes et des effets d’orientation cristallographique ainsi que de mieux interpréter les résultats issus de l’analyse XPS et de la spectroscopie Raman.
- La microscopie électronique en transmission (analyses chimique, structurale, morphologique...). Cette technique est la seule permettant d’obtenir l’ensemble des informations et de décorrélér les effets d’orientation cristallographique afin de généraliser les observations macroscopiques.

La description du matériau utilisé ainsi que les traitements qui lui sont appliqués et l’inventaire des techniques expérimentales sont proposés dans le chapitre II.



## Chapitre II – Matériau et techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons dans une première partie :

- Le matériau étudié (acier 316L), d'un point de vue chimique et métallurgique.
- Le traitement thermique de grossissement de grains appliqué à l'alliage, pour faciliter l'analyse des mécanismes d'oxydation en fonction de l'orientation cristallographique du métal sous-jacent.
- Le protocole de préparation des échantillons en vue des oxydations.

Dans la partie B, nous décrivons brièvement et justifions les techniques d'investigation mises en œuvre pour permettre l'étude des mécanismes microstructuraux de croissance des oxydes depuis l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle atomique.

### A. Matériau étudié

#### 1. Alliage 316L

Les aciers inoxydables type 316L et 304L sont les principaux matériaux utilisés dans le circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée (REP).

Dans le cadre de cette étude, nous avons étudié un acier 316L (L pour basse teneur en carbone). Il constitue notamment les vis maintenant les plaques d'entretoise des internes de cuves (figure 17). Des contrôles effectués dans le cadre de programme de surveillance ont révélé la présence de fissures sur plusieurs vis (figure 18). Le mécanisme de fissuration identifié est la corrosion sous contrainte assistée par irradiation (IASCC).

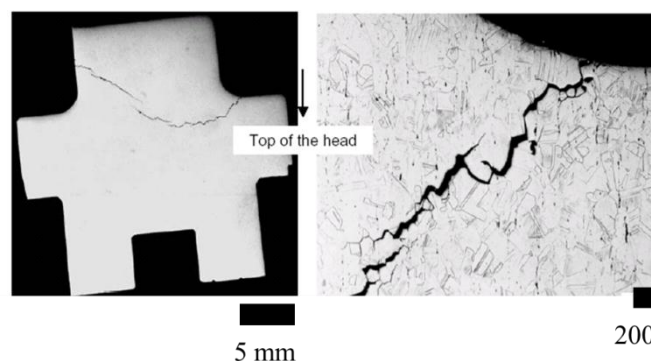
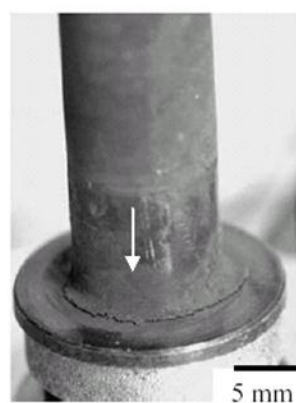
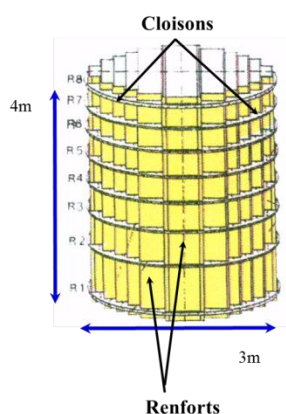


Figure 17 : Schéma des entretoises maintenues par les vis en 316L dans le cœur de la cuve.

Figure 18 : Vis d'interne en acier 316L fissurée par corrosion sous contrainte assistée par irradiation (milieu REP). La figure de gauche montre la base fissurée de la vis. La figure de droite correspond à une coupe métallographique transverse de la vis afin de mettre en avant l'aspect inter-granulaire de la fissure.

#### 1.1. Composition chimique de la tôle étudiée

L'acier 316L, utilisé dans le cadre de cette étude, est issu de la tôle référencée T217 à EDF R&D. Sa composition chimique est comparée aux spécifications des RCC-CM dans le tableau 3. La comparaison des teneurs en éléments d'alliage et des spécifications montre que les teneurs sont comprises dans les fourchettes de tolérance de l'alliage référence.

**Tableau 3:** Composition chimique (at %) de la tôle T217. Comparaison en éléments d'alliage par rapport aux normes de composition d'un acier 316L [48].

|      | C     | S     | N    | P     | Mn  | Si   | Ni    | Cr    | Mo   | Cu   | Co   | Fe   |
|------|-------|-------|------|-------|-----|------|-------|-------|------|------|------|------|
| 316L | ≤0,03 | ≤0,03 |      | 0,045 | ≤2  | ≤1   | 10-14 | 16-18 | 2-3  |      |      | Bal. |
| T217 | 0,026 | 0,004 | 0,05 | 0,033 | 1,8 | 0,42 | 11,35 | 16,3  | 2,48 | 0,02 | 0,06 | Bal. |

### 1.2. Distribution d'orientation cristalline de la tôle étudiée

Nous avons effectué une analyse métallographique basée sur l'analyse EBSD (EBSD : electron back scattering diffraction) au microscope électronique à balayage. Cette étude nous a permis de déterminer la taille et l'orientation cristalline des grains de cette tôle.

Lors d'une observation en EBSD, une faible partie des électrons rétrodiffusés subissent une réflexion de Bragg sur les plans cristallins. Ces électrons sont alors diffractés selon des plans dans un angle solide dont le sommet se situe au point d'impact du faisceau avec l'échantillon. L'enregistrement des clichés de diffraction, correspondant à l'ensemble du signal diffracté dans ce cône, forme une image dite image de « Kikuchi » ou « pseudo-Kikuchi », que l'on enregistre sur une caméra CCD. Le nombre, la disposition (en particulier la symétrie), l'intensité et l'écartement des lignes sont caractéristiques du réseau cristallographique et de son orientation.

Dans le cas de l'acier 316L, 16 cartographies EBSD de 2,2 mm par 2,2 mm ont été enregistrées avec un pas de 20 µm entre chaque pointé. Chaque cartographie chevauche la cartographie adjacente sur 100 µm. Ces conditions ont permis de couvrir la totalité de la surface de l'échantillon (11 mm x 12 mm) et de reconstruire la cartographie d'ensemble. Les dimensions de la surface analysée permettent d'avoir un nombre suffisant de grains afin de calculer un diamètre moyen et de suivre l'évolution de ce diamètre après l'application d'un traitement thermique de grossissement de grains.

Sur la figure 19, nous présentons une cartographie de taille de grains correspondant à l'une des 16 cartographies EBSD et l'image MEB associée. Un code couleur permet de visualiser les différents grains et révèle la présence de nombreuses macles.

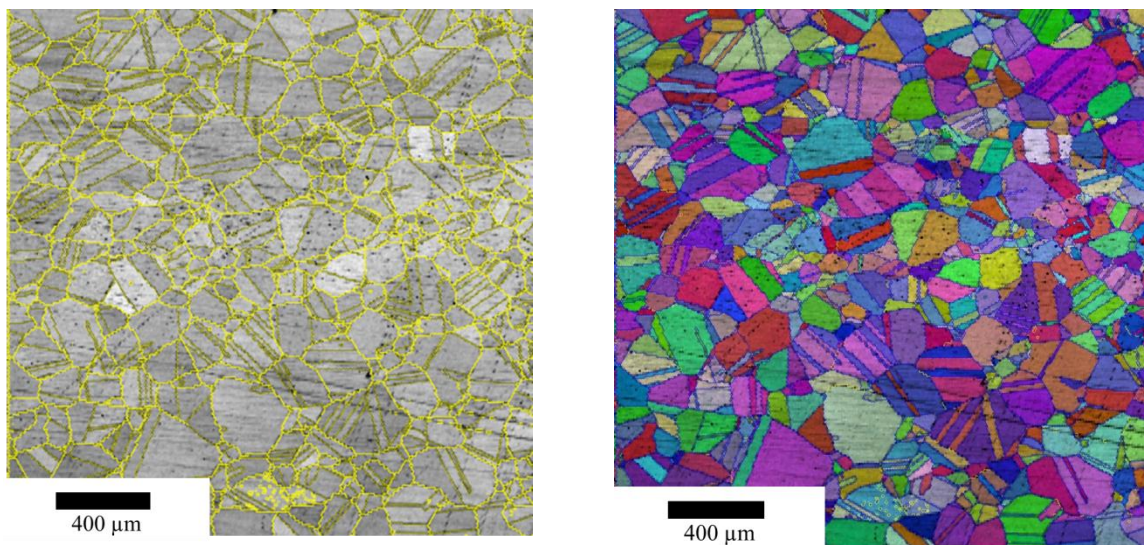


Figure 19 : A gauche : image présentant la qualité du signal en électrons rétrodiffusés. A droite : cartographie de grains pondérée par la qualité du signal émis d'un échantillon de la tôle T217 en acier 316L.

### 1.2.1. Taille des grains

Afin de déterminer la taille moyenne des grains correspondant à ces cartographies, il est nécessaire de s'affranchir de deux effets :

- L'état de surface résultant du polissage de l'échantillon.
- Les macles considérées par défaut comme des grains à part entière.

Le logiciel de traitement utilisé calcule et élimine ces deux contributions. On obtient alors successivement les images présentées sur les figures 20 et 21.

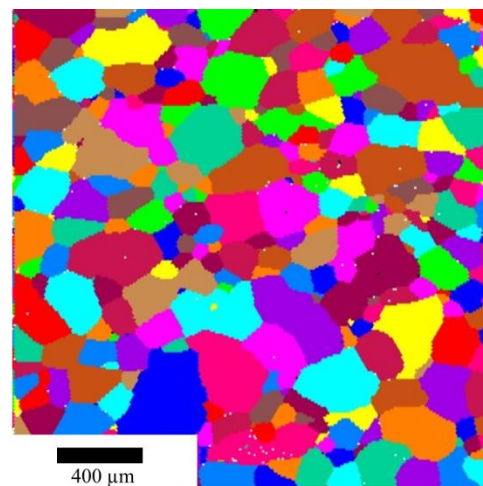
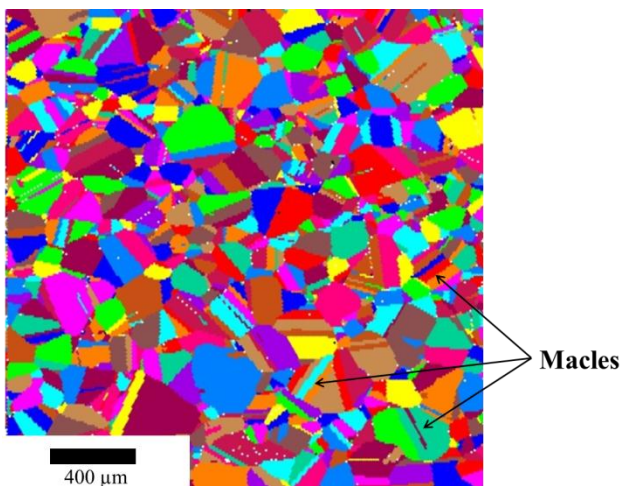


Figure 20 : Alliage 316L, cartographie avec mise en évidence des macles.

Figure 21 : Alliage 316L, cartographie des grains après élimination des macles.

Le tableau 4 indique la taille moyenne des grains mesurés en prenant en compte les 16 cartographies traitées par le logiciel afin d'ôter les effets de macle et de polissage.

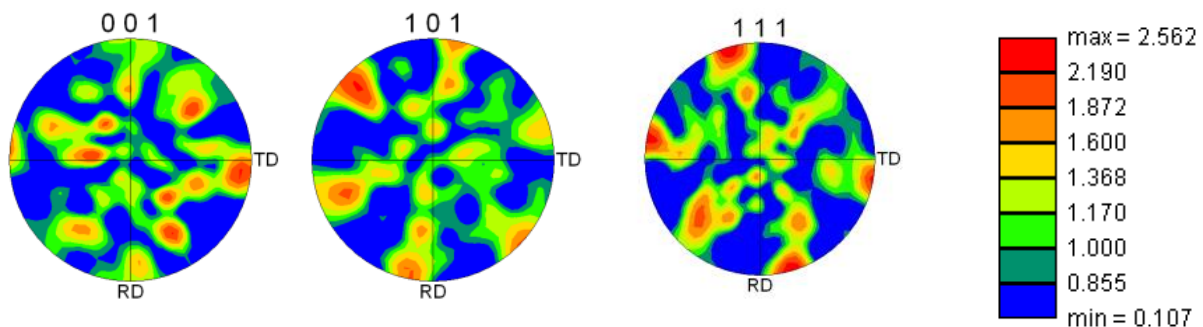
**Tableau 4 :** Diamètre moyen des grains déterminé par l'analyse des 16 cartographies de taille de grains.

|                           | Avec macles        | Macles appartenant à un grain unique |
|---------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| Moyenne                   | 54,6 $\mu\text{m}$ | 81,1 $\mu\text{m}$                   |
| Ecart-type                | 19,9 $\mu\text{m}$ | 29,9 $\mu\text{m}$                   |
| Nombre de grains analysés | 18194              | 6441                                 |

Le diamètre moyen des grains ainsi calculé est de 80  $\mu\text{m}$  (en ne considérant pas les macles).

### 1.2.2. Texture

La tôle T217 étant un produit laminé, nous nous sommes interrogés sur la présence éventuelle d'un effet de texture sur les grains. L'analyse des clichés EBSD enregistrés en chaque point de l'échantillon, permet de déduire l'orientation cristallographique locale des grains. La représentation de ces orientations sous la forme de projections stéréographiques renseigne sur la texture de l'échantillon. La figure 22 représente les figures de pôles calculées suivant les axes  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$ . L'analyse de ces projections met en évidence une distribution isotrope des orientations cristallographiques.



**Figure 22 :** Figure de pôles déterminée sur l'acier suivant les directions  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  du cristal cfc.

En résumé, l'analyse microstructurale de la tôle T217 qui sert de matériau pour notre étude, montre que :

- La composition chimique respecte la spécification du guide des critères pour le nucléaire.
- La taille moyenne de grain est de 80  $\mu\text{m}$ .
- La distribution des orientations cristallines est isotrope.

## 2. Traitement thermique

Afin d'étudier l'influence de l'orientation cristallographique des grains sur la cinétique d'oxydation des aciers inoxydables 316L, un traitement de grossissement de grain a été effectué. L'objectif est de nous permettre de prélever plusieurs lames FIB dans un même grain d'orientation connue, avant et après oxydation. Les essais préalablement effectués au sein du laboratoire de microscopie du centre de recherche d'EDF ont permis d'évaluer que la zone contaminée par le prélèvement d'une lame FIB était de l'ordre de quelques centaines de  $\mu\text{m}$ . Le traitement thermique ne devra toutefois pas entraîner de changement de phase ou de précipitation afin que l'acier reste représentatif de ceux utilisés en REP. La température maximale à ne pas dépasser a été estimée à l'aide du diagramme de phase Fe-Cr à 1400°C (figure 23). Une trempe à l'eau

est effectuée après chaque recuit pour éviter la formation de carbures de type  $M_{23}C_6$  aux joints de grains (qui entraînerait un appauvrissement local en chrome).

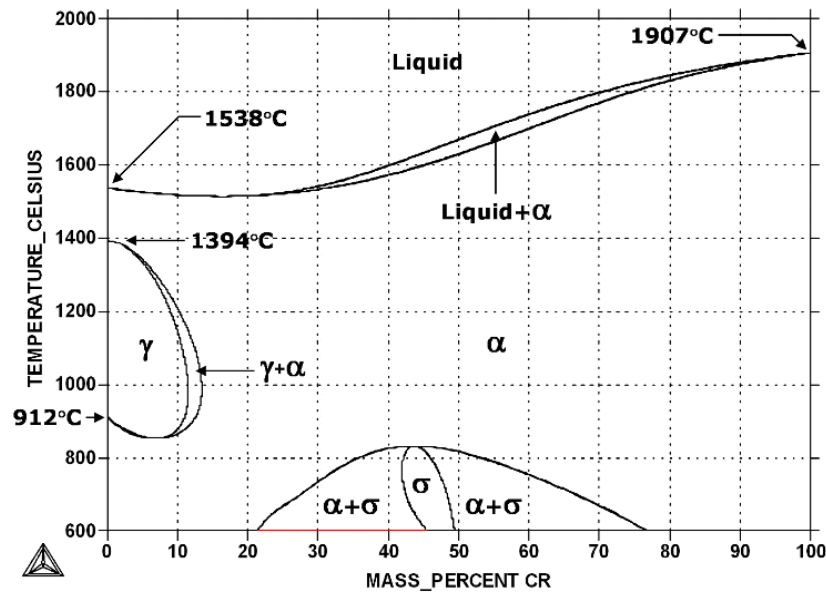


Figure 23 : Diagramme de phase Fe-Cr [49].

### 2.1. Description du traitement thermique

Plusieurs essais préliminaires nous ont permis d'identifier et d'optimiser les paramètres du recuit. Le traitement thermique est le suivant :

- Mise en place des échantillons dans un four tubulaire en quartz sous balayage d'argon (5l/h).
- Mise en température du four de 20°C à 1200°C par palier de 2,5°C/min.
- Palier de 7 jours à 1200°C.
- Trempe à l'eau à la sortie du four.

### 2.2. Analyse métallographique de l'alliage après traitement thermique

Une analyse EBSD a été effectuée sur un échantillon recuit pour évaluer l'impact du traitement thermique sur la distribution d'orientation cristalline. La figure 24 montre la microstructure d'un échantillon post recuit. Le tableau 5 indique le diamètre moyen des grains après traitement thermique.

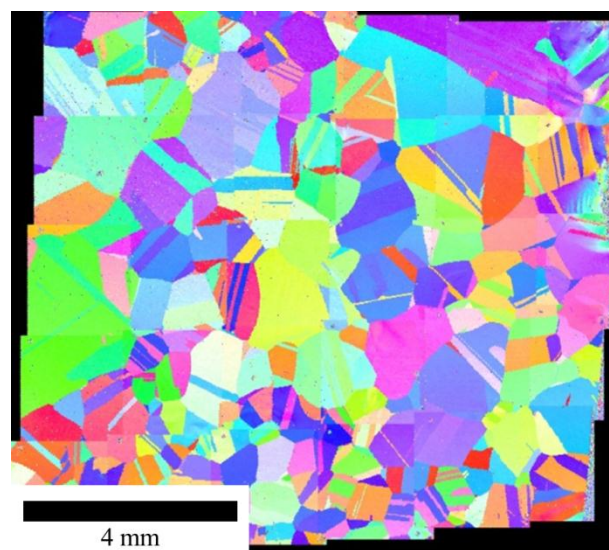


Figure 24 : Cartographie d'orientation : reconstruction d'un échantillon recuit 7 jours à 1200°C sous Argon et trempé à l'eau.

Tableau 5 : Diamètre moyen calculé des grains recuits 7 jours à 1200°C

|                           | Avec prise en compte des macles | Sans prise en compte des macles |
|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Moyenne                   | 201,35 $\mu\text{m}$            | 247,54 $\mu\text{m}$            |
| Ecart-type                | 87,40 $\mu\text{m}$             | 223,00 $\mu\text{m}$            |
| Nombre de grains analysés | 1585                            | 616                             |

Le traitement thermique appliqué à la tôle permet donc d'augmenter la taille de grains de 80  $\mu\text{m}$  à 250  $\mu\text{m}$  (diamètre moyen) avec la présence de plusieurs grains de taille supérieure au millimètre.

Un échantillon a été analysé par diffraction aux rayons X pour identifier une éventuelle transformation de phase au cours du recuit et évaluer l'effet du maintien prolongé en température sur la texture et coupler les résultats avec ceux obtenus par EBSD. Le diffractogramme obtenu est présenté sur la figure 25. Il a été acquis à l'aide d'un diffractomètre D500 de Siemens équipé d'une anode au cobalt afin d'éviter la fluorescence du fer. L'analyse des pics sur le spectre met en évidence qu'aucune autre phase n'est présente dans l'échantillon recuit. Aucune trace de carbure n'a été identifiée après le traitement thermique. La comparaison des intensités des pics diffractés montre toutefois que la raie correspondante aux plans diffractés (220) possède une intensité supérieure aux autres. On peut ainsi déduire que le traitement de recuit induit un développement d'une légère texture dans le matériau suivant la direction  $\langle 110 \rangle$ .

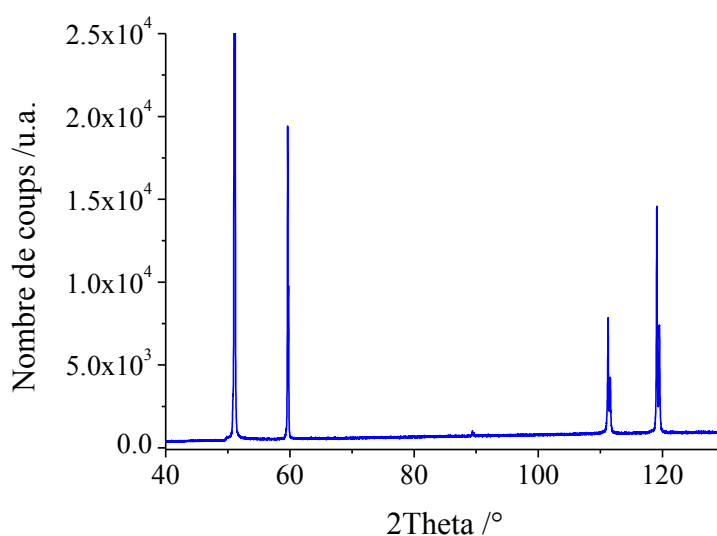


Figure 25 : Diffractogramme de l'acier 316L recuit 7 jours à 1200°C sous argon et trempé à l'eau.

En résumé, le traitement thermique de 7 jours à 1200°C sous argon suivi d'une trempe à l'eau, a permis d'atteindre des tailles de grains suffisantes pour l'usinage de lames FIB dans un grain d'orientation donné. Les analyses après recuit montrent qu'aucune transformation de phase et précipitation n'avait lieu. Un faible effet de texture suivant la direction  $\langle 110 \rangle$  a toutefois été observé : il résulte de la croissance privilégiée de certains grains.

### 3. Oxydation en milieu primaire de réacteur à eau pressurisée (REP)

#### 3.1. *Conditions d'oxydation*

Afin de reproduire le milieu oxydant des réacteurs à eau pressurisée, nous avons utilisé une boucle d'oxydation permettant une exposition au milieu pendant des temps très courts. Afin d'éviter les phénomènes de redéposition, nous avons utilisé une boucle entièrement construite en titane et équipée de résines échangeuses d'ions. Ceci a permis de limiter la saturation du milieu oxydant en ions et donc d'éviter les phénomènes de redéposition. Des analyses sont effectuées avant et après chaque cycle d'oxydation pour contrôler la chimie du milieu oxydant.

Les conditions d'oxydation sont les suivantes :

- $T_{\text{eau}} = 325^{\circ}\text{C}$
- $P = 155 \text{ bars}$
- $[\text{B}] = 1000 \text{ ppm}$
- $[\text{Li}] = 2 \text{ ppm}$
- $\text{pH}_{325^{\circ}\text{C}} = 7,2$

#### 3.2. *Système d'oxydation à temps court*

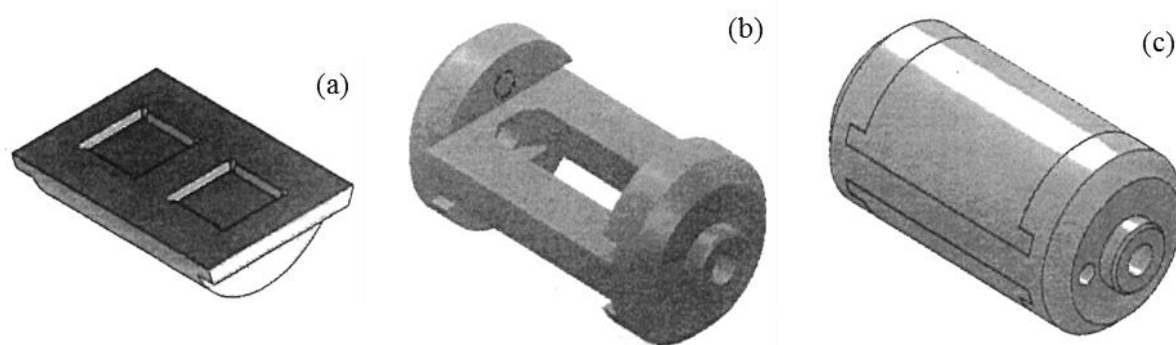
La boucle Titane développée au sein d'EDF R&D a été conçue afin d'oxyder des échantillons pour des durées de quelques heures à plusieurs mois. Pour permettre des oxydations à temps courts une seconde

boucle, de faible volume, a été incluse dans l'ensemble. Celle-ci a été développée par Herbelin et al [50]. Elle consiste en une dérivation du système principal sur une seconde boucle de faible volume. Le conditionnement chimique du milieu est donc commun aux deux boucles, seule la chambre d'oxydation est différente.

La mise en température de l'enceinte d'oxydation est effectuée sous argon à la température de 300°C. Le contact entre le milieu oxydant et les échantillons est assuré par l'ouverture d'une électrovanne. L'arrêt de cette oxydation est contrôlé par fermeture de cette même électrovanne puis évacuation du milieu oxydant par flux d'argon à une température de 300°C. Le système est ensuite refroidi lentement jusqu'à température ambiante. La durée minimale d'un essai, correspondant à la mise en contact, puis le retrait du milieu oxydant est estimé à 20 secondes. Ces conditions font qu'aucun essai inférieur à 1 min n'a été réalisé.

Le porte objet inséré dans l'enceinte de faible volume est conçu en alliage de zirconium (Zircaloy 4, figure 26). Deux tiroirs amovibles et faisant partie de la cellule permettent d'oxyder quatre échantillons en parallèle de dimension 11 mm par 12 mm. Le porte-objet a été recuit et oxydé plusieurs heures à 900°C. La cellule permet d'oxyder une face de quatre échantillons de l'ordre du centimètre carré.

Des échantillons ayant subi une montée puis une descente en température dans la boucle sans oxydation dans l'eau ont été analysés. Les résultats montrent qu'aucune couche d'oxyde n'est formée par l'étuvage de l'échantillon sous argon. Le seul oxyde formé provient donc du contact préalable de l'acier inoxydable avec l'air. La description de ce film passif formé à l'air est faite dans le chapitre III.



**Figure 26** : Schéma de la cellule d'oxydation. Sur la figure (a) est schématisé un tiroir dédié à l'insertion des échantillons (a). La figure (b) représente le support accueillant deux tiroirs. Les buses à l'extrémité du support permettent le flux du liquide oxydant. La figure (c) représente le support et les deux tiroirs montés formant ainsi l'ensemble du porte échantillon en Zircaloy 4.

### 3.3. Préparation des échantillons

Avant oxydation, chaque échantillon est caractérisé avant oxydation par analyse EBSD. Cette analyse requiert un état de surface particulièrement soigné. Les différentes étapes appliquées pour obtenir cet état de surface sont décrites dans le tableau 6.

**Tableau 6** : Séquence d'élaboration des plaquettes avant oxydation

|         |                                                                                                                                                                         |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Etape 1 | Découpe de la tôle 217 en échantillon de 11 mm par 12 mm.                                                                                                               |
| Etape 2 | Recuit des plaquettes à 1200°C sous flux d'argon pendant 7 jours.                                                                                                       |
| Etape 3 | Ajustement des bords au papier SiC 320.                                                                                                                                 |
| Etape 4 | Polissage de préparation EBSD (SiC 800, 1200, 2400, 4000, diamant 6 $\mu\text{m}$ , 3 $\mu\text{m}$ , 1 $\mu\text{m}$ , 0,25 $\mu\text{m}$ et OPS 0,04 $\mu\text{m}$ ). |
| Etape 5 | Acquisitions de 30 cartographies EBSD.                                                                                                                                  |
| Etape 6 | Polissage ionique avec des ions Ar (4,5 keV, 70°, 90 s).                                                                                                                |
| Etape 7 | Oxydation en milieu primaire.                                                                                                                                           |

### 3.4. Essais effectués

Dans le cadre de notre étude, nous avons réalisé six essais à différentes durées d'oxydation. Le tableau 7 résume les temps et le nombre d'échantillons effectués par essai.

**Tableau 7** : Caractéristiques des essais d'oxydation effectués

| Durée d'oxydation | Nombre d'échantillons | Date de l'essai          |
|-------------------|-----------------------|--------------------------|
| 1 min             | 4                     | 27/05/11 (1ère campagne) |
| 2 min             | 1                     | 15/05/10                 |
| 10 min            | 1                     | 16/05/10                 |
| 1 h               | 4                     | 28/05/11(1ère campagne)  |
| 5 h               | 1                     | 17/05/10                 |
| 24 h              | 4                     | 29/05/11(1ère campagne)  |

La première campagne d'oxydation, réalisée en mai 2010, a permis de cibler les temps caractéristiques durant lesquels les mécanismes d'oxydation se mettent en place. A la vue des premiers résultats, la seconde campagne, réalisée en mai 2011, a visé des durées d'oxydation qui nous ont semblé cruciales pour étudier les étapes clé de l'oxydation.

Aucune modification structurale autre que le grossissement de grains n'a été observé. Les conditions de polissage des échantillons ont été optimisées pour ne pas avoir d'écrouissage de surface ni de couche passivée.

## B. Techniques de caractérisation

Dans cette partie, nous présentons les moyens et techniques d'investigation utilisés au cours de cette étude pour caractériser les couches d'oxyde et l'interface métal/film passif.

Les paragraphes 1 à 5 présentent les techniques dites de surface. Celles-ci nous ont essentiellement permis d'obtenir des informations morphologiques, structurales et chimiques sur les couches d'oxyde à l'échelle macroscopique et microscopique.

Le paragraphe 6 présente les microscopies électroniques en transmission dite conventionnelle et corrigée que nous avons utilisées pour caractériser les couches d'oxyde en coupe transverse. Elles nous ont essentiellement permis d'obtenir des informations morphologiques, structurales et chimiques à l'échelle microscopique jusqu' au niveau atomique : informations indispensables pour interpréter les premiers stades d'oxydation de l'acier 316L en milieu REP.

### 1. Microscopie optique

La microscopie optique permet de contrôler la qualité de l'oxydation et d'évaluer l'effet de l'orientation cristallographique des grains sur la cinétique d'oxydation à une échelle macroscopique. Les analyses ont été réalisées en lumière directe car les couches d'oxyde présentaient un contraste suffisant. Les grains apparaissant plus sombres sont supposés posséder la couche d'oxyde la plus épaisse.

### 2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'aspect de surface des échantillons a ensuite été étudié au MEB-FEG. Comme la structure des oxydes est duplex [4-6, 50], nous avons fait varier la tension d'accélération des électrons (donc la profondeur analysée). Ceci nous a permis d'effectuer une description détaillée des cristallites (taux de recouvrement, direction commune, forme et taille moyenne). Le microscope utilisé est un Ultra 55 de Zeiss installé au sein de SIMaP et équipé d'un canon à émission de champ (FEG).

### 3. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) permet d'obtenir la composition chimique des couches extrêmes d'un matériau (profondeur variant de 1 nm à 10 nm). Tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium sont détectables par cette technique. Le traitement des données permet de quantifier les teneurs atomiques relatives des différents constituants avec une précision d'environ 10%.

Le principe consiste à envoyer des rayons X issus d'une anode en magnésium sur l'échantillon. Le rayonnement incident entraîne l'ionisation de certains électrons de cœur par effet photoélectrique. Lors de l'interaction, une partie de l'énergie incidente sert à rompre les liaisons électron-noyau, l'autre partie est transférée à l'électron libéré sous forme d'énergie cinétique. Le libre parcours moyen des photoélectrons dans la matière étant très faible, seuls ceux issus des couches de surface peuvent être collectés. L'interaction du rayonnement incident avec la matière se traduit sur le spectre XPS par des pics qui apparaissent à des énergies caractéristiques de la nature de l'atome. L'énergie du pic XPS varie en fonction du degré d'oxydation de l'atome irradié. Si un élément est oxydé, les configurations des électrons de valence peuvent être modifiées et induire une variation de faible amplitude de l'énergie du pic XPS mesuré. Cette variation de faible amplitude, correspond aux variations d'énergie entre les différentes configurations des électrons de

valence. Après un traitement des spectres « bruts », il est possible d'obtenir une information semi-quantitative en terme de rapport d'espèces sur la chimie de surface. La taille de la zone analysée est de l'ordre du millimètre carré. Lorsque l'échantillon présente une surface plane, un canon à argon permet d'abriter la surface pour analyser successivement les différentes couches. Nos oxydes présentant une surface hétérogène, nous n'avons pas utilisé l'analyse XPS avec abrasion.

Les figures 27 et 28 schématisent le principe de base de la technique.

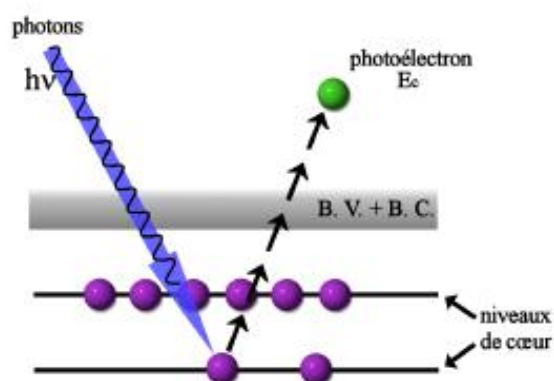


Figure 27 : Schéma de principe de la technique XPS.

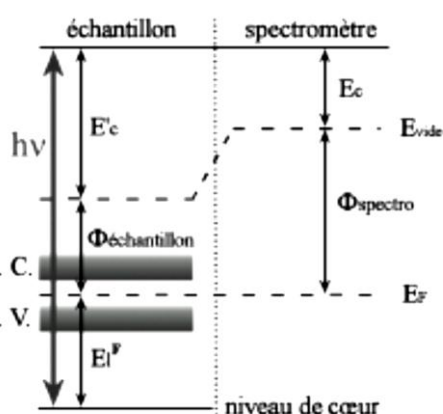


Figure 28 : Répartition des énergies dans l'échantillon et le spectromètre. Référence au niveau de Fermi (BV= bande de valence, BC=bande de conduction).

#### 4. Diffraction des rayons X par incidence rasante (GIXRD)

A l'instar de la diffraction aux rayons X conventionnelle, la diffraction en incidence rasante permet de rechercher les phases présentes en extrême surface d'un échantillon. Des couches d'une épaisseur de quelques nanomètres peuvent ainsi être analysées. L'angle d'incidence du faisceau incident est réduit au maximum pour étudier les couches d'extrême surface. Dans notre étude, il a été choisi égal à  $0,52^\circ$  (angle entre le faisceau émis et la surface de l'échantillon). Les spectres obtenus sont comparables à ceux obtenus en diffraction classique.

Les analyses en X rasant ont été réalisées avec le diffractomètre D500 de Siemens installé au SIMaP. L'appareil est équipé d'une anode en cuivre. Un dispositif est placé entre le faisceau et le détecteur pour traiter la fluorescence du fer. Compte-tenu de la faible épaisseur des couches à caractériser, des temps de comptage compris entre 12h et 72h ont dû être appliqués. La taille de la zone analysée par cette technique correspond à l'intégralité de l'échantillon (soit plus d'un centimètre carré).

#### 5. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive. Elle consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon puis à analyser les photons diffusés inélastiquement. Cette interaction crée (processus Stokes) ou détruit (processus anti-Stokes) des vibrations dans l'échantillon étudié.

$$\nu_d < \nu_0 \quad \nu_d = \nu_0 - \nu_v$$

Diffusion de Raman Stokes

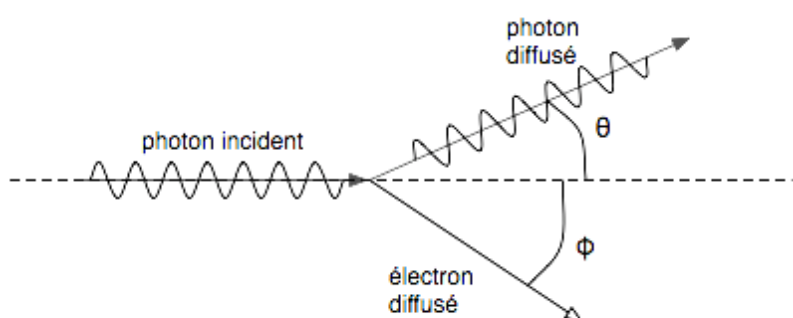
$$\nu_d > \nu_0 \quad \nu_d = \nu_0 + \nu_v$$

Diffusion Raman anti-Stokes

- $\nu_0$  représente la fréquence des photons envoyés.

- $\nu_d$  la fréquence des photons diffusés.
- $\nu_v$  la fréquence de vibration caractéristique de la molécule « observée ».

La différence de fréquence entre le photon exciteur  $\nu_0$  et le photon diffusé  $\nu_d$  renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion. Les énergies de vibration sont caractéristiques non seulement du matériau, mais aussi de leur structure cristalline (figure 29). L'interprétation des spectres Raman acquis se fait par comparaison avec des bases de données de spectres de composés purs répertoriés ou obtenus par simulation numérique. Ceci permet de déterminer précisément les phases et d'évaluer la stœchiométrie des composés.



Diffusion Compton: Collision d'un photon avec un électron au repos

Figure 29 : Principe du processus Stokes

Les analyses ont été effectuées au SIMaP avec un spectromètre T64000 multicanal à laser argon commercialisé par la société Jobin Yvon. Afin d'étudier les variations chimiques et structurales des couches d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation, entre chaque analyse, un spectre est enregistré sur un monocristal de silicium. Le spectre du silicium possède une raie unique et parfaitement identifiée à  $520,4 \text{ cm}^{-1}$ . Celle-ci nous a permis de calibrer les spectres acquis en longueur d'onde. Pour les échantillons ayant une couche d'oxyde très fine, nous avons retiré la réponse du spectromètre. Celle-ci a été acquise sur l'oxyde amorphe, formée à l'air sur l'acier 316L, en enregistrant un spectre d'une courte durée. La taille de la zone analysée par cette technique est de l'ordre du millimètre carré, la profondeur analysée est de l'ordre du micromètre.

En résumé, pour analyser la morphologie la structure et la chimie des couches d'oxyde formées sur l'acier 316L à partir d'échantillons massifs observés en vue plane nous utiliserons essentiellement :

- La microscopie optique, pour évaluer la qualité de l'oxydation et coupler les cartographies d'orientation obtenues par EBSD et étudier l'influence de l'orientation cristallographique sur la cinétique d'oxydation.
- La microscopie électronique à balayage pour étudier l'évolution de la morphologie des couches d'oxyde et quantifier le taux de recouvrement de la couche interne par la couche externe au cours de l'oxydation.
- L'XPS pour quantifier les espèces chimiques d'extrême surface.
- La spectroscopie Raman et la diffraction X en incidence rasante, pour évaluer la cristallographie et la chimie des couches d'oxyde.

## 6. Microscopie électronique en transmission

Si les techniques présentées ci-dessus permettent d'obtenir des informations importantes quant à la morphologie, la nature chimique et la cristallographie des couches d'oxyde formées sur les aciers 316L au cours de l'oxydation à l'échelle macroscopique. Leur pouvoir de résolution (en profondeur, latéral ou ponctuel) d'une part, et la configuration de l'observation de l'échantillon d'autre part (en vue plane) font que ces informations restent limitées surtout pour étudier les tout premiers stades de l'oxydation surtout en utilisant des appareils de laboratoire et non des grands instruments. En XPS comme en spectroscopie Raman, il est en particulier difficile d'attribuer les informations recueillies à une couche unique, si les couches ne sont pas parfaitement planes (dans notre cas la couche extérieure est composée de petites cristallites laissant apparaître la couche interne). Il est également difficile de considérer l'oxydation d'un grain d'orientation donnée : il faudrait obtenir des grains de tailles supérieures à la taille de sonde. La seule alternative pour s'affranchir de ces contraintes, consiste à examiner les couches d'oxyde en coupe transverse et à utiliser une technique d'investigation à haute résolution spatiale et analytique telle que la microscopie électronique en transmission. La préparation des échantillons et l'observation peuvent néanmoins, introduire des artefacts dans les couches d'oxyde analysées (dégâts d'irradiation). Enfin, les développements récents du dual beam, et des microscopes corrigés ou monochromatisés permettent d'entrevoir de nouvelles possibilités d'analyse. Dans cette configuration, les couches d'oxyde peuvent être examinées indépendamment les unes des autres, à différentes échelles (microscopique, nanoscopique et atomique), en fonction du mode de fonctionnement choisi pour le microscope. La microscopie électronique en transmission permet, en outre, de collecter lors d'une même expérience aussi bien des informations sur la microstructure que sur la chimie ou la structure de l'échantillon.

Ce paragraphe se divise en quatre parties :

- La première partie décrit la technique du faisceau d'ions focalisés (FIB : focused ion beam) et le « dual-beam » utilisé pour préparer des lames minces en coupe transverse.
- La seconde partie présente les microscopes électroniques utilisés et les techniques d'observation mises en œuvre pour étudier nos lames minces.
- La troisième partie est entièrement consacrée à la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS : electron energy loss spectroscopy), associée à la haute résolution (HRTEM).
- La quatrième partie présente le logiciel ACOM (Automated Crystal Orientation Mapping) développé au sein du laboratoire par E. Rauch et utilisé pour interpréter la structure cristallographique et les orientations des couches d'oxyde à partir d'images HRTEM.

### 6.1. *Préparation des lames minces en coupe transverse : le « Dual Beam »*

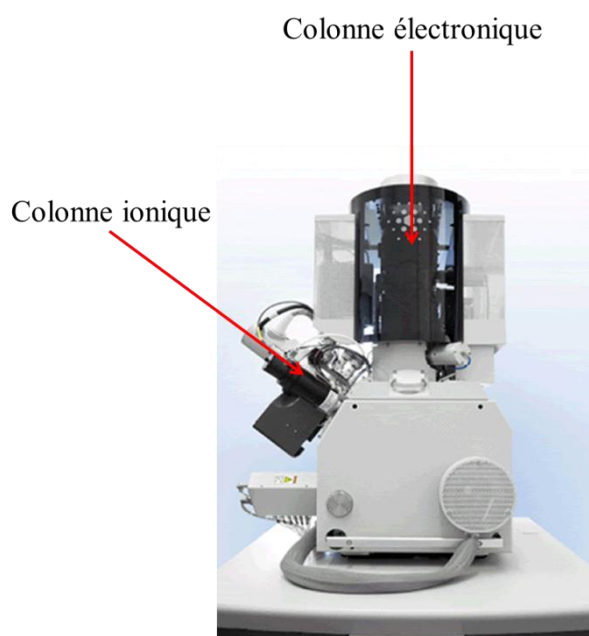
Compte tenu de la faible épaisseur des couches oxydées aux temps courts (quelques nanomètres), seules quelques méthodes de préparation des lames minces en coupe transverse ont été identifiées comme étant adaptées à notre problématique:

- Le polissage mécanique par tripode.
- Le polissage et l'amincissement ionique.
- L'usinage et l'amincissement par faisceau d'ions focalisés (FIB).

- L'ultramicrotomie.

Dans le cadre de notre étude, une contrainte supplémentaire est de prélever les échantillons dans des grains d'orientation connue. Parmi ces trois techniques, la seule répondant de façon fiable à ce critère est la préparation FIB. Il est donc impératif de connaître leur orientation avant et après oxydation pour corréler les mécanismes d'oxydation à l'orientation cristallographique des grains. Nous avons, par conséquent, prélevé des lames minces dans les trois directions principales, caractéristiques de la structure cubique de l'acier 316L ( $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$ ).

Le FIB est constitué d'une colonne ionique qui projette des ions  $\text{Ga}^+$  (accélééré entre 0,5 à 30 keV) sur l'échantillon et provoque la pulvérisation locale du matériau. Le faisceau d'ions permet soit d'usiner la lame, soit de faire une image ionique de la zone. L'appareil que nous avons utilisé est un FIB « Dual-Beam », c'est-à-dire que la colonne FIB est montée sur un microscope électronique à balayage. Cette configuration instrumentale permet d'obtenir simultanément lors de l'usinage ionique une image électronique de la lame et de suivre l'évolution de l'amincissement en direct. La colonne ionique est inclinée de  $52^\circ$  par rapport à la colonne électronique (figure 30). Ces machines travaillent généralement avec des sondes ioniques de l'ordre de 20 nm. Une source d'évaporation métallique (platine ou carbone) est incluse dans l'appareil pour déposer un film protecteur sur la surface à usiner. Enfin, le FIB est aussi équipé d'un micromanipulateur pour extraire in-situ la lame mince et la souder sur un support adapté à l'observation en microscopie électronique en transmission.



**Figure 30** : Position des colonnes électronique et ionique sur un dual beam (Helios Nanolab 600 – FEI).

L'appareil utilisé est un Helios Nanolab 600 de FEI installé à EDF R&D. le tableau 8 décrit la séquence optimisée de préparation de lames suffisamment minces pour la haute résolution.

Tableau 8: Séquence de préparation d'une lame mince

| Opération                                                 | Tension | Intensité | Tilt          |
|-----------------------------------------------------------|---------|-----------|---------------|
| Insertion de l'échantillon et d'une grille en Mo          |         |           | 0°            |
| Nettoyage plasma à l'air de 10 min                        |         |           | 0°            |
| Repérage de la zone                                       |         |           | 0°            |
| Protection via un dépôt électronique                      | 3 kV    | 1,1 nA    | 0°            |
| Protection via un dépôt ionique                           | 30 kV   | 0,3 nA    | 52 °          |
| Découpe grossière                                         | 30 kV   | 21 nA     | 52°           |
| Découpe des bords de l'ébauche                            | 30 kV   | 6,5 nA    | 52°           |
| Découpe du fond et du bord                                | 30 kV   | 6,5 nA    | 52°           |
| Extraction de l'ébauche de la lame.                       |         |           | 52°           |
| Rotation du micro-manipulateur de 180°                    |         |           | 0°            |
| Collage sur la grille en Mo                               |         |           | 0°            |
| Rotation de la platine de 180°                            |         |           | 0°            |
| Collage sur le micro-manipulateur (et seconde extraction) |         |           | 0°            |
| Rotation du micro-manipulateur de 180°                    |         |           | 0°            |
| Collage sur grille omniprobe                              |         |           | 0°            |
| Découpe de la lame                                        | 30 kV   | 6,5 nA    | 52°           |
| Première finition                                         | 30 kV   | 1 nA      | 52° +/- 1,2°  |
| Seconde finition                                          | 30 kV   | 0,5 nA    | 52 ° +/- 1,2° |
| Troisième finition                                        | 16 kV   | 0,3 nA    | 52° +/- 2°    |
| Quatrième finition                                        | 16 kV   | 0,1 nA    | 52° +/- 2°    |
| Cinquième finition                                        | 16 kV   | 30 pA     | 52° +/- 2°    |
| Nettoyage                                                 | 8 kV    | 30pA      | 52° +/- 3,5°  |
| Nettoyage                                                 | 5 kV    | 30 pA     | 52° +/- 5°    |
| Nettoyage                                                 | 2 kV    | 16 pA     | 52° +/- 10°   |
| Nettoyage                                                 | 1 kV    | 16 pA     | 52° +/- 15°   |
| Nettoyage                                                 | 500 V   | 16 pA     | 52° +/- 15°   |

L'observation des premières lames réalisées par cette technique nous a permis d'optimiser la procédure de préparation. Bien que le protocole d'amincissement soit une opération bien maîtrisée, dans le cas de nos couches d'oxyde, celui-ci ne permettait que très rarement d'obtenir des lames très fines (en dessous de 20 nm). Or, une telle épaisseur est nécessaire pour l'imagerie haute résolution. Les premières préparations nous ont permis d'observer que la vitesse d'abrasion des couches d'oxyde et du platine (servant à protéger la surface) était bien plus rapide que celle du métal. Pour éviter cet effet, nous avons utilisé la technique de l'amincissement arrière (backside milling)<sup>4</sup>. Elle consiste à effectuer une rotation de 180° de la lame mince avant amincissement. Pour ce faire, deux solutions existent :

- Soit l'insertion d'un doigt fixe (un second micro-manipulateur par exemple) qui permet, par un collage intermédiaire et une ouverture de la chambre, d'effectuer une rotation de la lame mince.
- Soit par une double rotation du micro-manipulateur de 180° avec un collage intermédiaire.

Nous avons utilisé la première solution pour usiner les premières lames minces. Si cette méthode s'est avérée efficace, elle impose toutefois d'ouvrir la chambre de l'appareil pour tourner la lame mince. De plus, la rotation de la lame mince étant effectuée manuellement, cette technique manquait de reproductibilité. Nous avons ensuite utilisé la seconde solution. Elle est réalisée grâce à la motorisation du micro-manipulateur en rotation et ne nécessite aucune ouverture de la chambre. Pour des raisons de géométrie, une rotation de 180° de la lame mince n'est possible qu'en procédant à un collage intermédiaire. La rotation du micro-manipulateur n'étant pas parfaitement dans l'axe, l'interface métal/platine reste inclinée de 20° par rapport au barreau vertical de la grille lors du dernier collage.

En cas de redéposition de matière abrasée sur la lame mince par exemple, il est nécessaire de « nettoyer » les lames minces au PIPS ou d'utiliser un NanoMill, instrument récemment développé par Fischione. Cette opération exige de coller la préparation FIB sur un support en molybdène. Les figures 31 à 48 présentent les étapes de la préparation et le résultat obtenu sur l'échantillon oxydé 10 min et dont le grain de métal sous-jacent est orienté suivant le vecteur à une direction  $\langle 111 \rangle$ . Ces images montrent que les lames prélevées sont très petites. Ce choix a été fait dans un souci de gain de temps car l'étape de rotation de 180° et l'étape d'amincissement (à une épaisseur inférieure à 20 nm) sont des étapes longues mais cruciales pour les observations ultérieures.

Dans le cas des aciers inoxydables, les travaux de Legras [51] ont montré qu'une transparence aux électrons de 3 kV assurait une épaisseur de la lame inférieure à 20 nm. Pour chaque échantillon, nous avons usiné une lame suivant l'orientation [111]. La qualité des images obtenues à basse tension, indique que leur épaisseur est inférieure à 20 nm. Dans le cas des échantillons oxydés 1 min, 2 min et 10 min, une lame a été prélevée sur un joint de grains de type [111]-[110]. Ce prélèvement nous a permis de comparer l'épaisseur de la couche oxydée dans ces deux conditions extrêmes d'orientation de grain vis-à-vis de la cinétique d'oxydation. Il nous a aussi permis d'étudier la pénétration de l'oxyde au joint de grain.

---

<sup>4</sup> Contact : CP2M Marseille, Martiane Cabié – Université d'Aix Marseille III – Faculté des sciences de Saint Jérôme case 221, avenue escadrille Normandie Niemen 13397 Marseille Cedex 20.

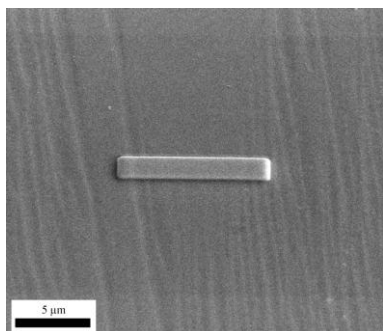


Figure 31 : Dépôt de Pt électronique.

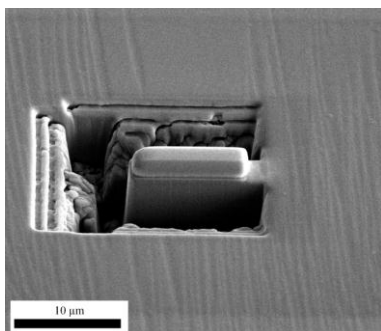


Figure 32 : Abrasion autour de la lame mince après dépôt ionique de Pt.

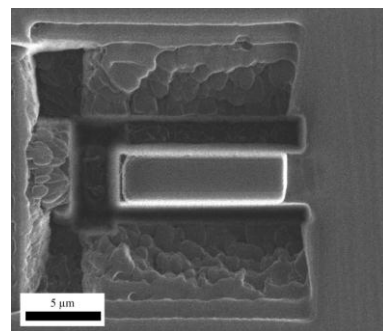


Figure 33 : Ebauche après abrasion des bords.

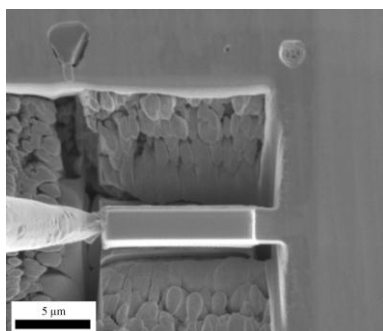


Figure 34 : Collage du micro-manipulateur pour extraire la lame mince.

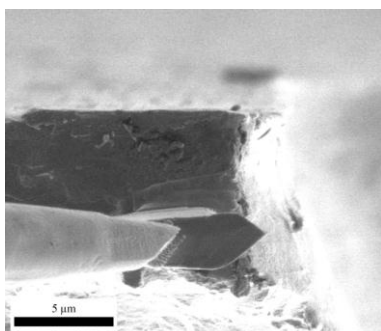


Figure 35 : Collage de la lame mince sur le sommet d'un pic de la grille en Mo après rotation (Vue électronique).

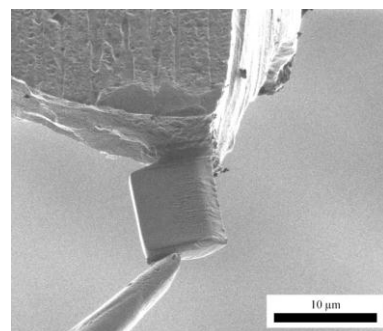


Figure 36 : Dépôt de Pt pour fixer la lame mince (vue ionique).

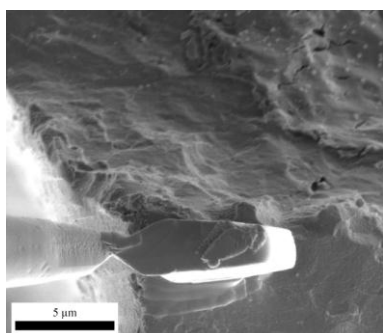


Figure 37 : Collage du micro-manipulateur après rotation de la platine de 180° pour compléter le retournement de la lame mince à 180° (Vue électronique).

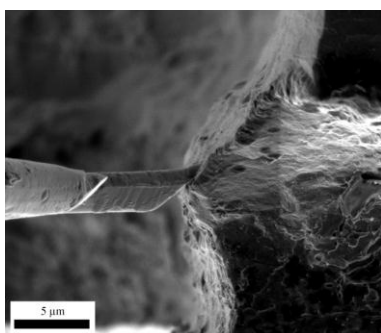


Figure 38: Dépôt de platine pour fixer la lame mince en drapeau sur la grille en Mo.

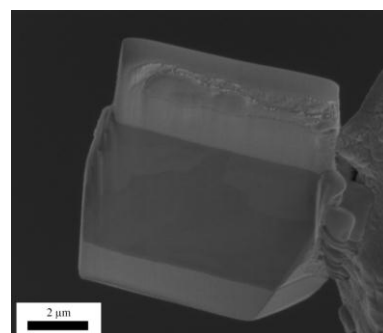


Figure 39 : Vue électronique en section transverse de la lame mince avant amincissement (épaisseur de 1 μm environ).

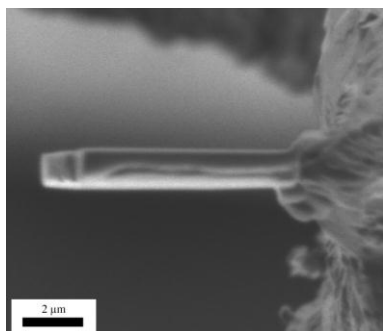


Figure 40 : Vue ionique de dessus de la lame mince avant amincissement.

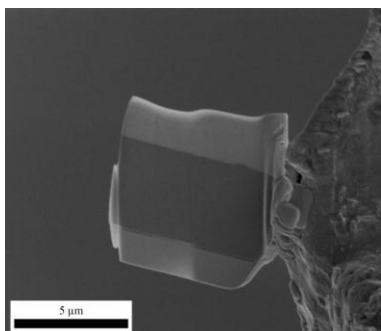


Figure 41 : Vue électronique (V=5keV) en section transverse de la lame mince après les premières étapes d'amincissement. La zone brillante correspond à la partie la plus fine de la lame.

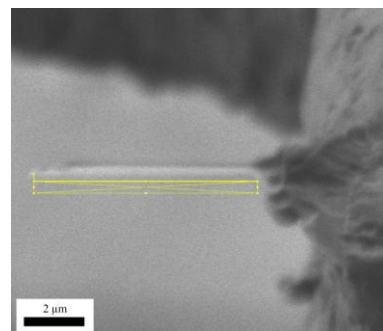


Figure 42 : Vue ionique de dessus de la lame mince après les premières étapes d'amincissement. Le carré jaune correspond à la zone abrasée lors de l'étape précédente.

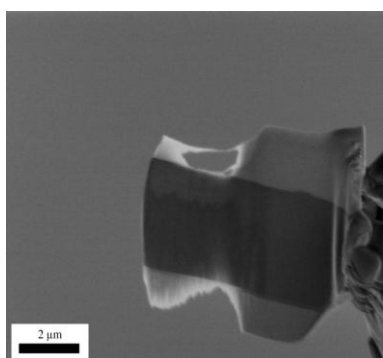


Figure 43 : Vue électronique en section transverse de la lame mince durant les dernières étapes d'amincissement. Les zones brillantes typiques d'une lame très mince commencent à s'étendre sur une partie oxydée de l'échantillon.

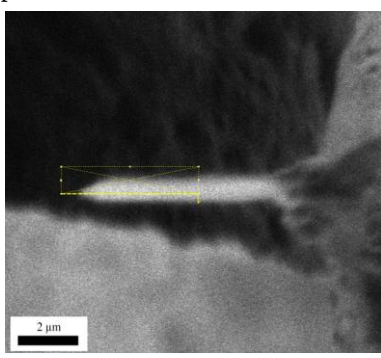


Figure 44 : Vue ionique (V=5keV) de dessus de la lame mince durant les dernières étapes d'amincissement. Les aberrations à cette tension deviennent prédominantes et ne permettent pas un réglage fin de l'image. Le carré jaune correspond à la dernière zone où l'abrasion a été effectuée.

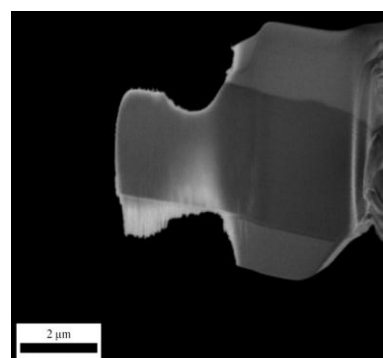


Figure 45 : Vue électronique (V=3keV) en section transverse de la lame mince à l'avant-dernière étape d'amincissement. Le platine protégeant les couches d'oxyde devient de plus en plus fin et les zones extrêmement fines (épaisseur inférieure à 20 nm) sont plus conséquentes.

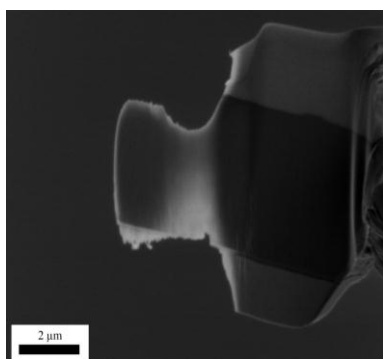


Figure 46 : Vue électronique en section transverse de la lame amincie. Le platine protégeant les couches d'oxyde n'est plus en quantité suffisante pour permettre de continuer l'amincissement et les zones très minces sont suffisamment conséquentes pour permettre un travail en MET de bonne qualité. (3 keV, 1,4 nA).

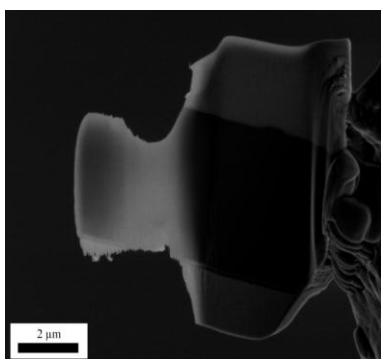


Figure 47 : Même image que la figure 46 mais avec une tension d'accélération des électrons de 5 keV permettant d'apprécier la finesse de la lame. Celle-ci présente sur une majorité de sa surface des zones inférieures à 50 nm.

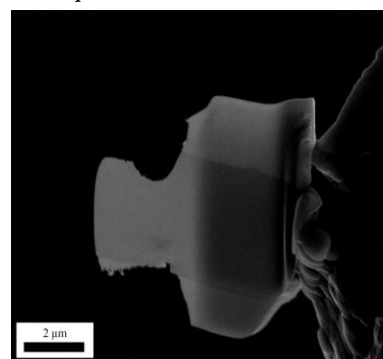


Figure 48 : Même image que la figure 46 mais avec une tension d'accélération des électrons de 15 keV. La lame est uniformément transparente gage de très bonne qualité.

## 6.2. Microscopes utilisés

Afin d'étudier la morphologie, la structure et la chimie des couches d'oxyde formées sur nos échantillons, nous avons utilisé quatre microscopes.

### 6.2.1. Jeol 3010 disponible au laboratoire SIMaP

Ce microscope est équipé d'un canon thermoïonique avec un cristal de  $\text{LaB}_6$  comme source d'électrons. Il nous a essentiellement permis d'effectuer un contrôle de la qualité en épaisseur et de l'état de surface de nos lames minces. Sa configuration n'est pas adaptée à l'étude envisagée qui exige une grande résolution spatiale, une haute résolution ponctuelle et des moyens d'analyse.

### 6.2.2. Tecnai 20F disponible à EDF R&D.

Le Tecnai 20F commercialisé par FEI est un microscope équipé d'un canon à émission de champ (FEG) de type Schottky à 200kV. Ce microscope est équipé d'un spectromètre GIF2000 commercialisé par la société Gatan et de deux caméras. Il nous a permis d'effectuer de l'imagerie conventionnelle, de l'imagerie filtrée (EFTEM), de la spectroscopie EELS ainsi que de l'imagerie en champ noir annulaire (HAADF). Enfin, ce microscope est équipé d'une lentille objective dite « twin » permettant un angle de tilt, avec un porte objet double tilt, de  $\pm 70^\circ$ . La capacité de tilter à de tels angles est particulièrement utile en mode diffraction mais induit une limitation de résolution spatiale à 2,7 Å.

### 6.2.3. Titan 80-300 kV correcteur couplé à un correcteur Cs de lentille objective.

Ce microscope, disponible sur la plateforme CIM-PACA à l'université de Marseille, est un microscope équipé d'un canon FEG de type Schottky. Il présente quasiment les mêmes caractéristiques que le Tecnai 20F, sauf qu'il est couplé à un correcteur d'aberrations sphériques de la lentille objective. Ce couplage a pour but d'améliorer la résolution ponctuelle. La résolution d'une lentille électromagnétique dépend en effet principalement de son coefficient d'aberration de sphéricité. Cette aberration est liée au fait que les électrons qui traversent la lentille près de l'axe optique convergent en un point différent de ceux qui la traversent en un point éloigné de l'axe optique. La figure 49 schématise ce défaut.

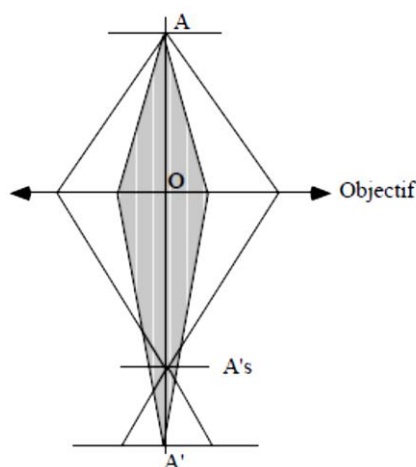


Figure 49 : Schéma de l'aberration sphérique [52]

La différence de convergence nous permet de définir l'aberration sphérique. Celle-ci est régit par la

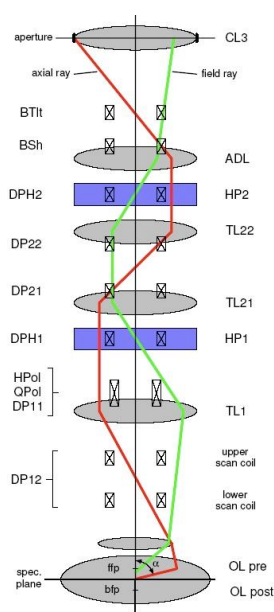
relation (6).

$$A'_s A = C_s \alpha'^2 = G_0 C_s \alpha^2 \quad (6)$$

- $C_s$  correspondant à la constante de l'aberration sphérique
- $G_0$  correspondant au grandissement de la lentille objective.

Le diamètre de disque de moindre confusion s'exprime alors par la relation  $d_s = 2C_s \alpha^3$

Le correcteur développé par la société CEOS, est constitué d'un ensemble de lentilles (dipôles, hexapôles et dodecapôles) intégrées dans la colonne du microscope. Un schéma de ce correcteur est présenté dans la figure 50.



**Figure 50** : Schéma explicatif de la succession de lentilles permettant la correction de l'aberration de sphéricité sur une lentille électromagnétique.

A l'entrée du correcteur, le faisceau subit une déformation ayant pour but d'exagérer l'aberration sphérique afin de faciliter sa correction par les dodecapôles. Ce correcteur permet aussi une meilleure correction de l'astigmatisme et de l'eucentricité. Ce microscope nous a permis d'enregistrer des images HRTEM corrigées et d'imager à l'échelle atomique la structure cristallographique des couches d'oxyde et de l'interface métal-oxyde. Nous avons utilisé ce microscope dans le cadre du réseau CNRS METSA, structure qui ouvre à la communauté scientifique plusieurs plateformes de microscopies avancées.

#### 6.2.4. Titan 80-300 kV correcteur Cs de lentille condenseur et monochromateur.

Ce microscope, disponible au centre de recherche et développement d'EDF est équipé d'un canon FEG de type Schottky. Il est couplé à un correcteur d'aberrations sphériques de la lentille condenseur, à un monochromateur et à un système d'imagerie filtrée en énergie de haute résolution (GIF-HR TRIDIEM commercialisé par la société GATAN). En mode STEM (Scanning Transmission EM, paragraphe 6.4), il est possible à la fois de former une sonde électronique subatomique transportant un courant élevé et d'atteindre une résolution en énergie expérimentale inférieure à 150 meV. C'est principalement pour obtenir des

informations fines sur la chimie des couches d'oxyde en mode spectroscopie (EELS, EFTEM, ELNES et HREELS) que nous avons utilisé ce microscope. La figure 51 présente une vue éclatée du microscope avec les emplacements du canon, monochromateur, correcteur d'aberrations sphérique de lentille condenseur ou objectif et du GIF. Les figures 52 et 53 présentent plus en détail le monochromateur et l'amélioration de la résolution énergétique entre un faisceau FEG « classique » et un faisceau monochromaté.

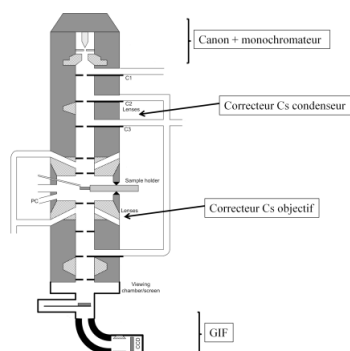


Figure 51 : Schéma en coupe transverse d'un MET. La position du canon, du monochromateur, des correcteurs et du GIF est indiquée.

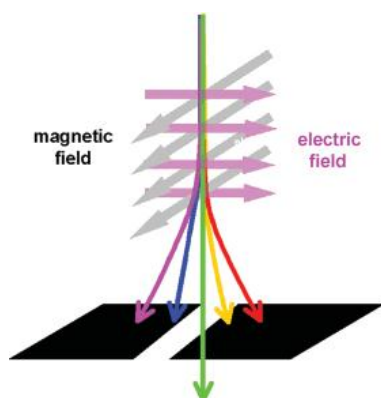


Figure 52 : Schéma d'un monochromateur de type Wien. Il s'agit du type de monochromateur installé sur le MET à EDF R&D.

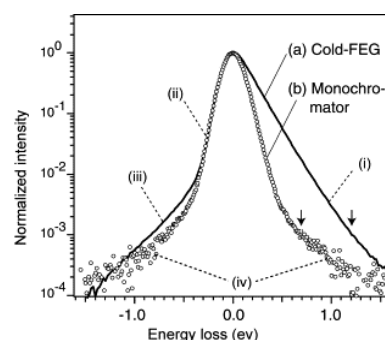


Figure 53 : Apport du monochromateur sur la résolution énergétique. Sur ce schéma est tracée la résolution énergétique d'un canon FEG et d'un faisceau monochromaté.

Le tableau 9 synthétise les principales caractéristiques des quatre microscopes présentés ci-dessus.

Tableau 9 : Caractéristiques des microscopes utilisés

| Microscope                     | Jeol 3010            | Tecnai 20F   | Titan 80-300 correcteur Cs de lentille condenseur et monochromateur | Titan 80-300 correcteur Cs de lentille objective |
|--------------------------------|----------------------|--------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Information limite en imagerie | 250 pm               | 270 pm       | 200 pm                                                              | 80 pm                                            |
| Information limite en STEM.    | Pas de STEM          | 240 pm       | 80 pm                                                               | 136 pm                                           |
| Résolution énergétique         | Pas de spectroscopie | 0,7 eV       | 0,7 à 0,1eV                                                         | 0,7 eV                                           |
| Type de canon                  | LaB <sub>6</sub>     | FEG Schottky | FEG Schottky                                                        | FEG Schottky                                     |

### 6.3. Les différents modes de fonctionnement du microscope électronique en transmission.

#### 6.3.1. Le mode champ clair

Le mode d'imagerie, dit mode champ clair consiste à observer l'image formée par le faisceau transmis dans le plan image de la lentille objective (figure 54). Les contrastes observés dans l'image sont liés à l'épaisseur de la lame mince, la densité et la nature chimique des atomes qui constitue l'échantillon. Il permet d'observer l'échantillon dans son ensemble, d'apprécier la qualité de la lame mince et de repérer les zones les plus minces qui pourront être exploitées.

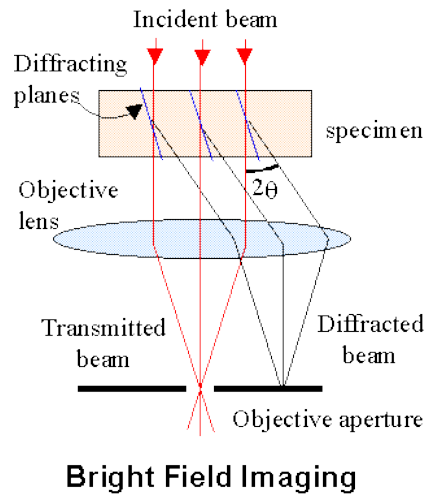


Figure 54 : Schéma du principe de l'imagerie en mode champ clair.

### 6.3.2. Le mode diffraction.

Ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons. Lorsque le faisceau traverse un échantillon, des phénomènes de diffraction par les plans cristallins ont lieu. Le faisceau incident est diffracté en plusieurs faisceaux qui se recombinent à la sortie de la lentille objective pour former l'image de diffraction dans le plan focale de cette dernière (transformée de Fourier de l'image, figure 55).

Le cliché de diffraction s'interprète grâce à la loi de Bragg (7) :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (7)$$

- $d$  correspond à la distance entre plans diffractés.
- $\theta$  l'angle de diffraction.
- $\lambda$  la longueur d'onde des électrons incidents.

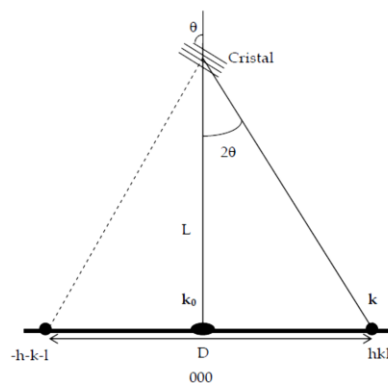


Figure 55 : Schéma de la formation d'un faisceau diffracté par un cristal [52].

### 6.3.3. Le mode haute résolution

Le mode haute résolution permet d'imager directement des atomes ou plus exactement des colonnes atomiques. Le principe consiste à faire interférer le faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés par les plans du cristal. En faisant varier la distance focale de la lentille objective, on peut venir placer le plan image de cette lentille dans le plan d'interférence et former une image du réseau cristallin. Les conditions optimales correspondent à une sous focalisation dite de Scherzer. Les colonnes atomiques apparaissent alors sous forme de points noirs sur l'image. Une simulation de la figure d'interférence est, en toute rigueur, nécessaire pour interpréter ces points en termes de colonnes atomiques. Cependant, même sans simulation, ces images nous permettent d'obtenir des informations importantes quant à l'organisation cristalline de l'échantillon ainsi que les défauts présents dans le matériau (dislocations, interfaces, joints de grain, plans de macle...). Si l'image de réseau est, à priori, parfaitement résolue, sa qualité est légèrement détériorée par les effets d'aberrations introduits par les lentilles.

Comme cela a été mentionné dans le paragraphe 6.2.1.3., l'aberration sphérique est le principal défaut de la lentille objectif. Deux autres types d'aberrations dégradent aussi la résolution ponctuelle à un degré moindre :

- Les aberrations chromatiques
- L'astigmatisme

L'aberration chromatique est due au fait que le faisceau d'électron est polychromatique (largeur en énergie non nulle, i.e. de 0.7 eV dans le cas d'une source FEG). Les électrons les plus lents sont donc plus facilement déviés. Il en résulte que ces électrons, plus lents, convergent en un point  $A'_c$  différent des autres électrons qui convergent en  $A$  (figure 56). Ceci se traduit par la formation d'un disque dans le plan image (disque d'Airy) au lieu d'un point.

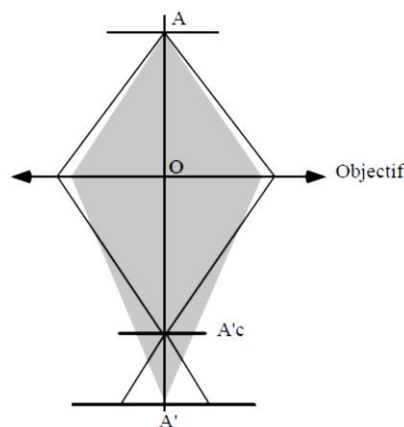


Fig:6: Aberration chromatique

Figure 56 : Schéma du principe de l'aberration chromatique [52].

De la même manière que pour l'aberration sphérique, il est possible de définir un diamètre d'aberration

$$d_c = \frac{2C_c \Delta E}{E_0}.$$

Où :

- $C_c$  correspond au coefficient d'aberration chromatique.
- $\Delta E$  à la dispersion énergétique des électrons.
- $E_0$  à l'énergie primaire des électrons.

Les causes de cette aberration sont :

- L'instabilité de la haute tension.
- La dispersion d'énergie liée à la source d'électrons.

Les aberrations d'astigmatisme sont, quant à elles, directement liées aux défauts de symétrie de révolution de la lentille objectif. Ainsi, la distance focale diffère selon deux plans axiaux perpendiculaires aux trajectoires des électrons (figure 57). La correction de cette aberration est effectuée à l'aide de deux stigmatiseurs.

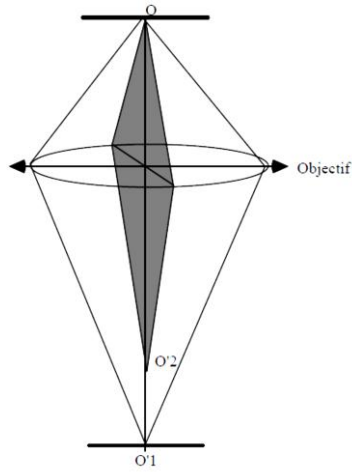


Figure 57 : Schéma du principe de l'aberration d'astigmatisme [52].

Pour calculer la résolution effective d'un microscope, Abbe [53] définit la limite de résolution transverse d'un microscope. Celle-ci correspond à la plus petite distance en dessous de laquelle deux points voisins ne seront plus séparés. Elle dépend de la longueur d'onde d'illumination  $\lambda$ , de l'indice de réfraction  $n$  en sortie d'objective et du demi-angle du cône de lumière maximum accessible  $\alpha$ . Elle s'exprime par la relation (8) :

$$d_{diff} = \frac{0,61\lambda}{n \cdot \sin\alpha} \quad (8)$$

Dans le cas d'un microscope électronique en transmission, l'indice de réfraction est constant et égal à l'indice du vide, l'angle d'ouverture est petit ainsi la relation (8) peut s'écrire:

$$d_{diff} = \frac{0,61\lambda}{\alpha} \quad (9)$$

Cette expression ne prend toutefois pas en compte les aberrations présentées ci-dessus. Or, nous avons montré l'importance de l'aberration de sphéricité, puisque même corrigée, la résolution ponctuelle demeure de l'ordre de 80 pm. Comparativement, l'impact des aberrations chromatiques et de l'astigmatisme devient mineur.

En ne prenant en compte que la résolution de diffraction et la résolution liée à l'aberration de sphéricité, la résolution effective est alors définie par l'équation (10) :

$$d = (d_{diff}^2 + d_s^2)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

- $d_{diff} = \frac{0,61\lambda}{n \cdot \sin\alpha}$
- $d_s = 2C_s\alpha^3$

On voit ainsi qu'en diminuant l'aberration sphérique ( $C_s$ ) à l'aide d'un correcteur, la résolution effective est améliorée. Expérimentalement, on observe que la résolution ponctuelle en imagerie haute résolution diminue de 200 pm dans le cas d'un microscope non corrigé à 80 pm dans le cas du Titan 80-300 kV équipé d'un correcteur d'aberration sphérique de lentille objectif.

Toutes les images haute résolution considérées dans le cadre de cette étude, ont été enregistrées à l'aide du microscope Titan 80-300 kV équipé d'un correcteur d'aberration sphérique de la lentille objectif. Leur interprétation nous a permis d'identifier les phases présentes dans les couches d'oxyde et de déterminer la relation d'orientation entre les couches d'oxyde et le métal sous-jacent.

#### 6.4. Scanning transmission electron microscopy (STEM)

En mode STEM, la sonde électronique n'est plus parallèle mais focalisée sur l'échantillon. La résolution spatiale est alors directement liée à la taille de la sonde électronique. Un système de lentille permet de balayer une zone définie de l'échantillon afin de reformer une image point par point (figure 58). Les conditions d'excitation des lentilles en mode STEM font que les défauts intrinsèques à ces dernières sont différents. C'est le cas, par exemple, de l'aberration chromatique qui est absente en mode STEM. L'aberration principale devient alors l'aberration de sphéricité. De la même manière qu'en mode TEM haute résolution, il est possible, par le biais d'un correcteur, d'améliorer la résolution ponctuelle en mode STEM (de 136 pm dans le cas d'un microscope non corrigé en mode STEM à 70 pm dans le cas d'un Titan 80-300 kV corrigé des aberrations sphériques de la lentille condenseur).

Initialement, l'environnement des microscopes se limitait à un détecteur image champ clair. Aujourd'hui, deux autres types de détecteurs sont installés à différents niveaux dans la colonne et permettent d'enregistrer des images en mode STEM champ noir annulaire moyen ou grand angle.

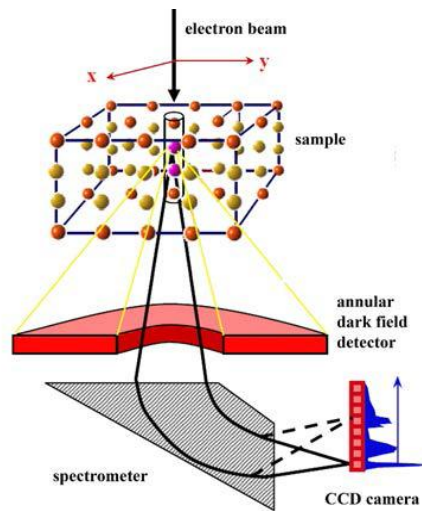


Figure 58 : Schéma du principe de fonctionnement du mode STEM

#### 6.4.1. Détecteur bright field

La position de ce détecteur dans la colonne permet de former une image possédant les mêmes caractéristiques qu'une image en mode champ clair. Ce détecteur est placé sur l'axe optique dans le plan image de la lentille objective.

#### 6.4.2. Détecteur dark field

Ce détecteur a la forme d'un anneau centré sur l'axe optique (de diamètre intérieur entre 2 et 4 mm). Il permet de former une image à partir des électrons diffusés à plus ou moins grand angle. En jouant sur la distance par rapport à l'axe optique ou bien la longueur de caméra, il est alors possible de choisir l'angle dans lequel les électrons vont être recueillis et de combiner ainsi des électrons diffusés de manière élastique (forte déviation angulaire) et inélastique (faible déviation angulaire).

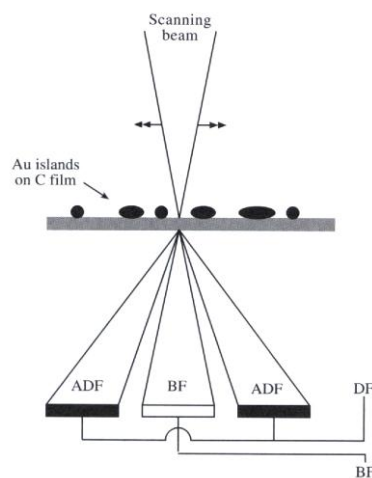


Figure 59 : Schéma en coupe transverse des détecteurs champ clair et champ noir annulaire en mode STEM [54].

### 6.4.3. Détecteur High angle annular dark field (HAADF)

Les électrons collectés par ce détecteur annulaire correspondent aux électrons diffusés à très grand angle, typiquement à plus de 50 mrad. Le contraste de l'image résulte alors essentiellement de la diffusion élastique due à l'interaction des électrons avec le noyau des atomes et porte une signature chimique de l'échantillon. En assimilant la diffusion élastique à une diffusion de type Rutherford, on peut montrer que l'intensité du signal recueilli par le détecteur HAADF est proportionnelle au numéro atomique des atomes qui ont interagi avec le faisceau suivant la relation  $I_{HAADF} \sim Z^{1,7}$ .

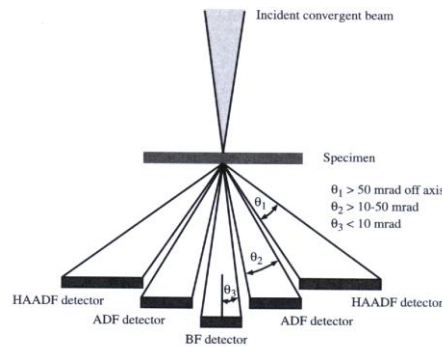


Figure 60 : Schéma en coupe transverse des détecteurs bright field, annular dark field et HAADF [54]

Dans le cadre de notre étude, peu d'observations ont été faites en mode STEM-HAADF. Nous avons exclusivement utilisé le mode STEM pour l'analyse chimique des couches d'oxyde par spectroscopie de perte d'énergie des électrons. Cette configuration permet, de délivrer des courants de sonde élevés, même pour des tailles de sonde inférieures au nanomètre tout en conservant une bonne résolution spatiale et énergétique.

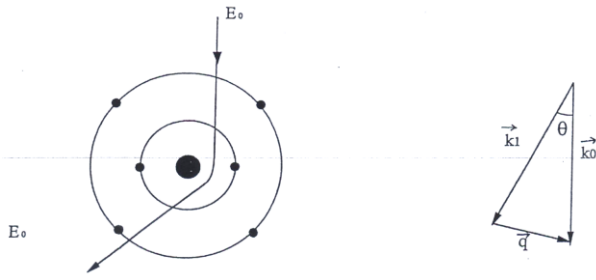
### 6.5. Spectroscopie des pertes d'énergies des électrons (EELS : Electron energy loss spectroscopy)

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons mais simplement d'en rappeler le principe, de la situer par rapport aux spectroscopies optiques conventionnelles, et d'en justifier l'intérêt dans le cadre de notre étude. Pour des informations plus détaillées, nous renvoyons le lecteur aux ouvrages de Williams et al [54].

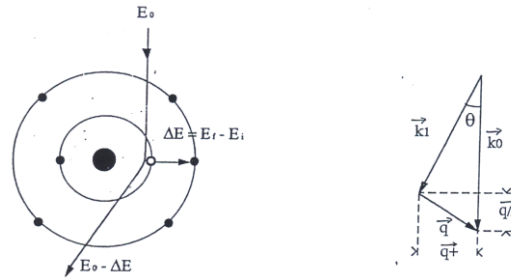
- Sur le plan théorique, nous rappelons brièvement les principes physiques exploités par l'EELS.
- Sur le plan expérimental, nous décrivons plus en détail le principe de l'expérience et l'instrumentation associée à cette technique.
- Les différents modes d'utilisation de l'EELS sont explicités un à un, ainsi que les informations contenues dans le spectre.

#### 6.5.1. Interaction électrons-matière en spectroscopie EELS.

Les schémas des figures 61 et 62 illustrent le principe physique des deux types de diffusion, élastique et inélastique, qui sont à la base de la spectroscopie de perte d'énergie.



**Figure 61 :** Schéma décrivant l'interaction élastique entre un électron incident et un atome de l'échantillon.



**Figure 62 :** Schéma décrivant la diffusion inélastique entre un électron incident et un atome de l'échantillon.

**Diffusion élastique :** L'électron incident d'énergie  $E_0$  et de vecteur direction  $\vec{k}_0$  voit sa quantité de mouvement changer pour  $\vec{k}_1$  d'un vecteur  $\vec{q}$  sans changement d'énergie.

**Diffusion inélastique :** L'électron incident d'énergie  $E_0$  interagit avec le cortège électronique et les électrons de cœur de l'atome et perd une quantité d'énergie  $\Delta E$ . Sa trajectoire est modifiée d'un vecteur  $\vec{q}^+$ .

On définit alors une section efficace de diffusion inélastique (11)

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega}(\vec{q}, E) = \frac{4}{a_0 q^4} |\langle f | \exp(-i\vec{q}\vec{r}) | i \rangle|^2 N(E) \quad (11)$$

- $|i\rangle$  définit l'état initial
- $|f\rangle$  l'état final  $N(E)$
- $a_0$  est le rayon de Bohr

Dans la limite ou  $|\vec{q}| \ll \frac{1}{r_c}$

$r_c$  étant le rayon de l'orbitale atomique de cœur, on simplifie (11) par (12) en ne gardant que le terme dipolaire.

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega}(\vec{q}, E) = \frac{4}{a_0 q^4} |\langle f | \exp(-i\vec{q}\vec{r}) | i \rangle|^2 \quad (12)$$

Cette approximation impose d'enregistrer le signal diffusé avec un angle de collection au minimum égal au rayon de Bohr.

Concrètement, cette simplification nous oblige à contrôler l'angle de collection lors de l'acquisition des spectres. En effet, afin de pouvoir utiliser correctement les sections efficaces (Hartree-Slater ou raies blanches), il faut garder un angle de collection inférieur à 100 mrad.

Expérimentalement, le signal recueilli se présente sous forme d'un spectre composé de trois régions (figure 63).

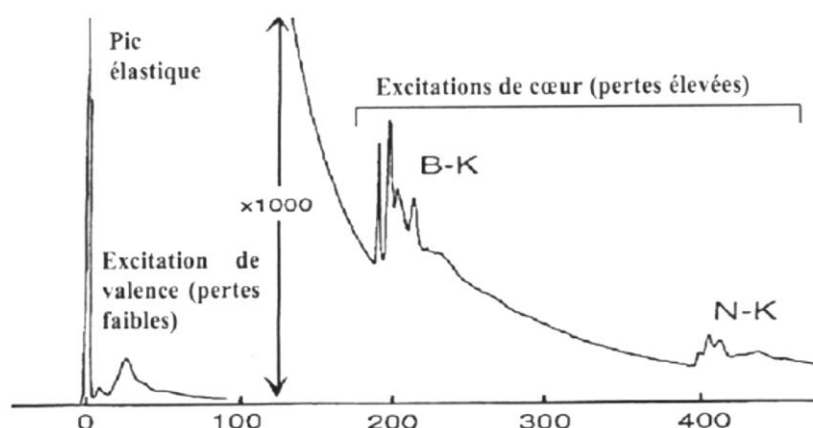


Figure 63 : Spectre de perte d'énergie sur un échantillon de nitrure de bore (BN).

- *La région des pertes nulles centrée à l'énergie 0 eV*

Lors de l'impact du faisceau électronique avec l'échantillon, une grande partie des électrons incidents traversent la matière sans interagir. Ils sont alors transmis sans perte d'énergie, ni déviation angulaire ou subissent une très faible déviation si leur trajectoire passe dans le champ électronique du noyau. A la sortie de l'échantillon, ces électrons forment le faisceau transmis et sont caractéristiques de la diffusion élastique ou quasi-élastique. Ce signal correspond, sur le spectre de perte d'énergie, au pic « zero-loss ». Ce pic très intense, est centré à l'énergie 0 eV et a une largeur finie indiquant la résolution instrumentale de l'expérience.

- *La région des pertes faibles qui de 0eV à 50 eV environ*

Une grande fraction des électrons restant (environ 90%) interagit individuellement et collectivement avec le nuage électronique qui entoure les atomes (électrons de conduction, électrons de valence). Cette interaction inélastique s'effectue avec une faible perte d'énergie et une faible déviation angulaire des électrons. Ce signal correspond, sur le spectre de perte, au domaine des pertes de transitions inter ou intra-bandes et des « plasmons ». Il renseigne à la fois sur la chimie, la structure et les propriétés diélectriques de l'échantillon. Couplé au signal zéro-loss, il permet également d'estimer l'épaisseur de l'échantillon.

- *La région des pertes élevées qui s'étend dès 13 eV jusqu'à plusieurs milliers d'électronvolts*

La fraction des électrons restant, interagit avec les électrons de cœur qui gravitent sur les couches électroniques entourant le noyau. Cette interaction s'effectue avec une perte d'énergie plus ou moins importante, caractéristique du numéro atomique de l'atome, et à une plus ou moins forte déviation angulaire. Ce signal correspond sur le spectre au domaine des pertes de cœur. Il se traduit sur le spectre par des pics associés à un saut en intensité superposé au fond continu. La région du seuil qui s'étend sur une vingtaine d'eV au-delà du front de seuil constitue le domaine des structures fines. Ces structures reflètent la densité d'états inoccupés et dépendent de l'environnement chimique et de la valence de l'atome considéré.

### 6.5.2. Dispositif expérimental

L'acquisition des spectres s'effectue grâce un spectromètre de perte d'énergie. Selon que nous ayons utilisé le Tecnai20F ou le Titan 80-300 kV, la conception du spectromètre est différente. Dans le cas du Tecnai20F, il s'agit d'un GIF2000 commercialisé par la société Gatan. Ce GIF est équipé d'une caméra 1k (1024 x 1024

pixels) et permet d'atteindre une gamme de dispersions d'énergie de 0,05 à 2 eV par canal et une résolution expérimentale en énergie de l'ordre de 0,7 eV. Dans le cas du Titan 80-300 kV, il s'agit d'un GIF HR-Tridien commercialisé par la société Gatan. Ce GIF est équipé d'une caméra 2k (2048 x 2048 pixels) et permet d'atteindre des dispersions d'énergie de 0,05 à 2 eV par canal. L'utilisation de ce GIF est adaptée à celle d'un monochromateur puisqu'il permet d'atteindre des résolutions instrumentales en énergie de l'ordre de 0,1 eV.

### 6.5.3. Les techniques d'analyses

Deux techniques permettent de recueillir l'information obtenue par système de filtrage en énergie des électrons. Celles-ci correspondent à deux modes d'acquisition distincts présentés en figure 64 et 65:

- **Soit à un spectre.**

C'est le principe de l'analyse spectrale. Cette technique consiste à former un spectre par le biais du GIF. On recueille alors les variations d'intensités des électrons en fonction de leur perte d'énergie effective.

- **Soit à une image spectre.**

C'est le principe de l'imagerie filtrée. En introduisant une fente de sélection d'énergie à l'entrée du spectromètre, on reforme une image chimique de la zone choisie.

- Sélection en énergie par insertion d'une fente (typiquement 5-20 eV)

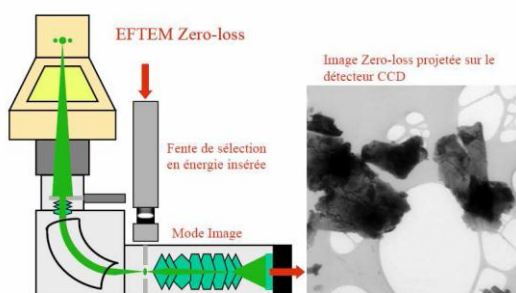


Figure 64 : Principe de l'imagerie filtrée

- Les optiques de projection recréent un spectre sur le détecteur

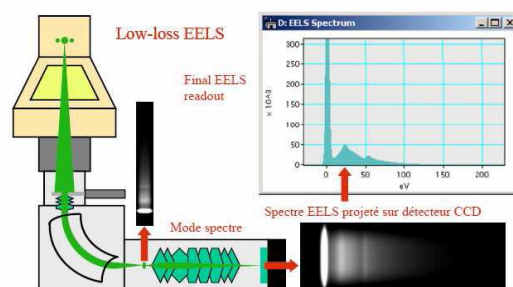


Figure 65 : Principe de l'analyse spectrale

### 6.5.4. Expériences et condition d'acquisition

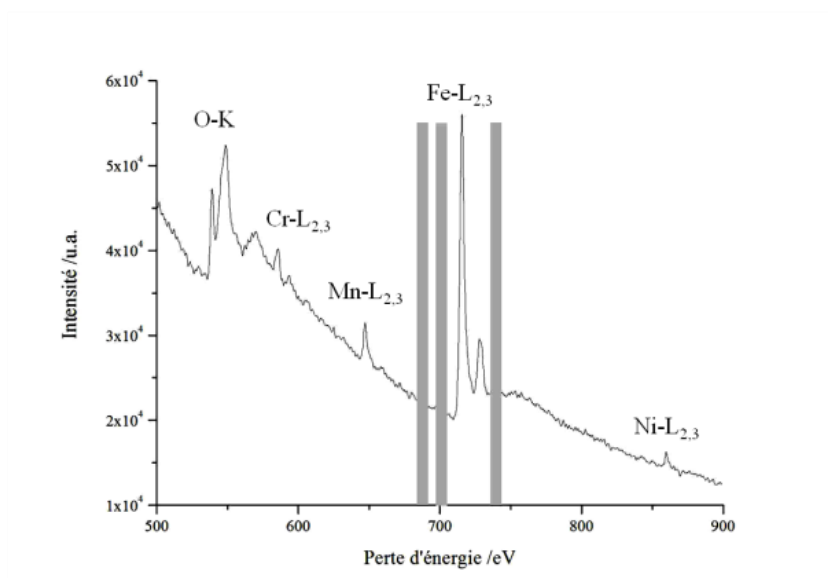
Dans le cadre de notre étude, les analyses ont été effectuées soit en mode image dans le but d'obtenir des images filtrées en énergie, soit en mode spectre combinée à de l'imagerie STEM-HAADF pour faire des analyses (ponctuelles, en spectre ligne ou en image spectre).

Dans le cas de l'imagerie filtrée (mode EFTEM : energy filtered TEM), les conditions d'acquisitions utilisées ont été les suivantes :

- Diaphragme C<sub>2</sub> de 150 µm.
- Diaphragme objectif de 70 µm.
- Diaphragme d'ouverture du spectromètre de 6 mm.
- Fente de 10 à 20 eV en fonction de l'élément.
- Acquisition de deux images avant le pic et d'une image après le pic.
- Durée d'acquisition de 15 à 90 secondes.

- Grandissement de 100 kX à 400 kX.

La figure 66 schématise le placement des fenêtres en énergie afin d'évaluer la contribution de l'élément analysé.



**Figure 66** : Exemple de positionnement des images afin d'obtenir une image filtrée en énergie sur le seuil du fer (fente de 10 eV, couche d'oxyde riche en fer).

Cette technique nous a permis, pour tous les échantillons oxydés, de mesurer l'épaisseur des couches d'oxyde et d'analyser qualitativement leur composition.

Dans le cas du mode spectre, aucune fente n'est insérée sur la trajectoire de sortie des électrons et les variations d'intensité des électrons diffusés sont directement enregistrées sur la caméra CCD et classées par énergie croissante pour former un spectre. Le choix du diaphragme d'entrée du spectromètre permet toutefois d'optimiser le rapport signal sur bruit et la résolution du spectre.

Les conditions utilisées pour acquérir les spectres en fonction du type d'information recherché sont rassemblées dans le tableau 10.

**Tableau 10:** Condition d'acquisition des spectres EELS en fonction de l'information recherchée et du microscope utilisé

| Microscope                           | Titan 80-300 kV équipé d'un HR-Tridiem |                          |                  | Tecnai 20F équipé d'un GIF 2000 |
|--------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------|------------------|---------------------------------|
| Analyse voulue                       | EELS quantitatif                       | Position précise de pics | Structures fines | EELS quantitatif                |
| Demi-angle de convergence $\alpha$   | 9,5                                    | 9,5                      |                  | 9,5                             |
| Demi-angle de collection $\beta$     |                                        |                          |                  |                                 |
| Dispersion en énergie (eV par canal) | 0,2 eV/ch                              | 0,05 eV/ch               | 0,02 eV/ch       | 0,5 eV/ch                       |
| Résolution énergétique               | 0,7 eV                                 | 0,7 eV                   | 0,2 eV           | 0,9 eV                          |

## 7. Principe du logiciel ASTAR/ACOM

L'outil ASTAR (Star Pinning et Automated Crystal Orientation Mapping tool) permet la reconnaissance automatique des orientations cristallographiques et des phases dans un échantillon polycristallin. Ce logiciel a été développé au laboratoire SIMaP par E. Rauch afin de reconnaître les phases dans des structures très déformées. L'outil ASTAR consiste à coupler un système de précession électronique au microscope électronique en transmission et à analyser les clichés de diffraction obtenus avec le logiciel ACOM. La précession électronique permet de contrôler la sonde électronique afin de scanner l'échantillon en mode diffraction. A chaque pas du scan sur l'échantillon, un cliché de diffraction est enregistré par une caméra ultrascan. Les clichés sont ensuite comparés à des clichés de diffraction calculés sur des structures connues.

L'identification des clichés de diffraction se fait par la technique de la corrélation d'images, à la manière d'un sudoku dont on chercherait la solution en essayant tous les numéros de 1 à 9. Le logiciel compare les clichés de diffraction expérimentaux et calculés de toutes les espèces possibles (proposées par l'utilisateur). Un indice de corrélation probabiliste est alors proposé indiquant la qualité de la solution trouvée (13) [55].

$$Q(i) = \sum_{j=1}^m P(X_j, Y_j) T_i(X_j, Y_j) \quad (13)$$

Les figures 67 à 70 présentent le principe et le résultat sur un alliage d'aluminium AA7075.

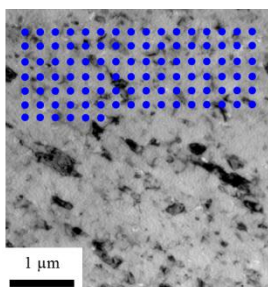


Figure 67: Schéma des pointés de scan en mode diffraction sur un alliage AA7075.

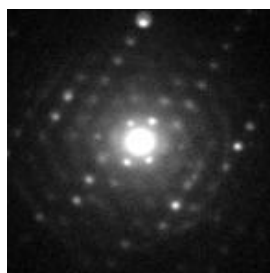


Figure 68: Exemple de diffraction obtenue pour un des pointés de diffraction de la figure 53.

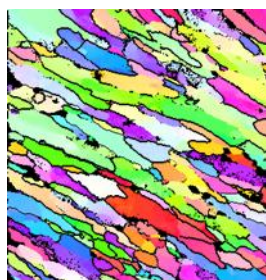


Figure 69: Cartographie des orientations pour l'échantillon de l'alliage AA7075

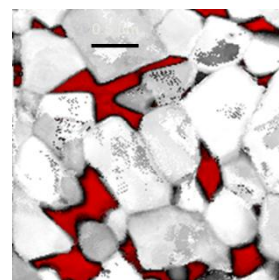


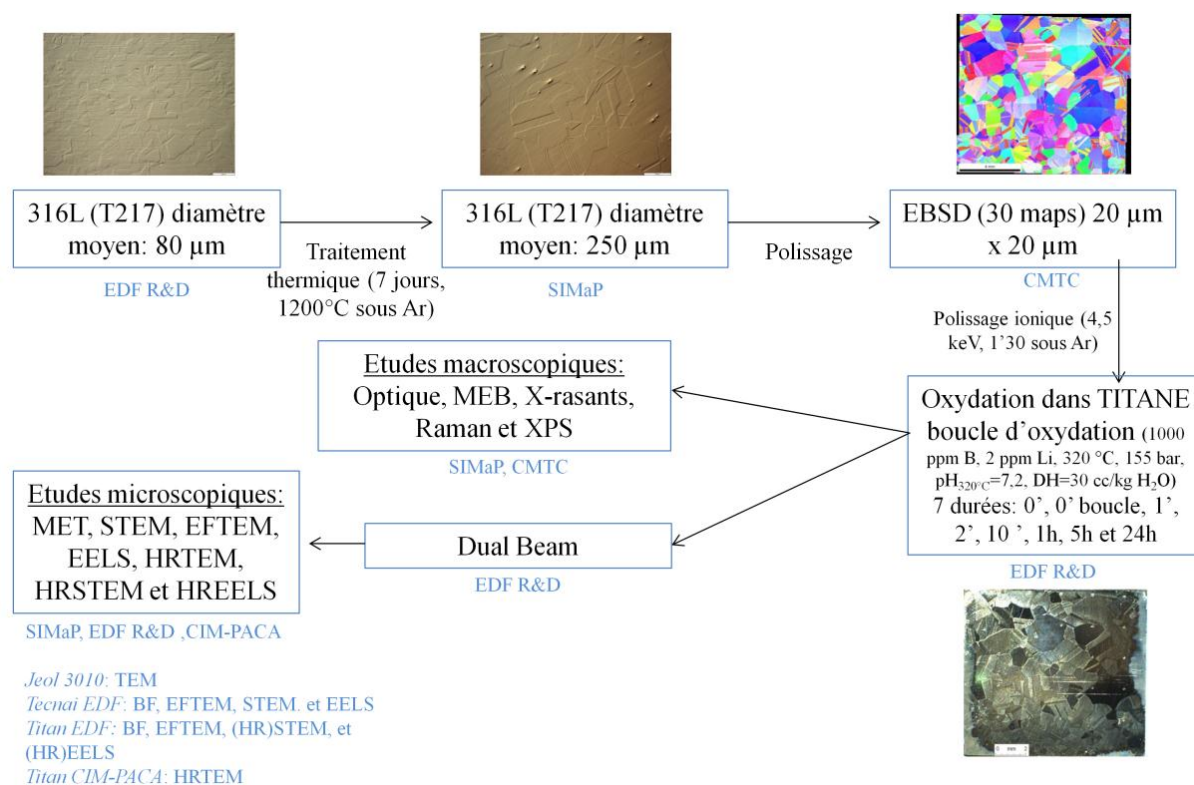
Figure 70: Cartographie de phase pour l'échantillon de l'alliage AA7075

Dans le cas d'objets très petits, difficiles à analyser directement en mode diffraction, le logiciel ACOM permet de traiter directement des images HRTEM de l'échantillon. Au lieu d'utiliser des clichés de diffraction acquis expérimentalement, on utilise des transformées de Fourier calculées en scannant l'image HRTEM avec une fenêtre de quelque centaines de pixels carrés (6 nm<sup>2</sup> dans notre cas). De la même façon que précédemment, les images de Fourier calculées sont comparées aux clichés de diffraction simulés. L'utilisation des transformées de Fourier donne, néanmoins, de moins bons résultats que la méthode directe. Les transformées de Fourier étant toujours symétriques, une partie de l'information sur l'orientation cristallographique est perdue. De plus, il n'existe aucune variation d'intensité entre les différentes tâches due aux facteurs de structure sur une image de Fourier par rapport à un cliché de diffraction, ce qui rend la reconnaissance de phase plus difficile.

## 8. Synthèse

Le tableau 11 synthétise et en fonction des problématiques à résoudre pour expliquer les mécanismes d'oxydation les techniques expérimentales que nous avons envisagées mises en œuvre. Le principe physique à la base de chacune d'elles est rapidement rappelé et le mode de fonctionnement de chaque technique brièvement décrit. Toutes renseignent sur la microstructure, et/ou la structure cristallographique et/ou la chimie des couches d'oxyde. Elles sont toutefois classées en deux catégories, suivant qu'elles permettent d'obtenir ces informations à l'échelle macroscopique ou microscopique.

La figure 71 résume le protocole expérimental appliqué aux échantillons lors de notre étude.



**Figure 71** : Protocole expérimental d'oxydation et de caractérisation des échantillons utilisé dans cette étude.

**Tableau 11** : Synthèse des techniques envisagées par rapport aux problématiques issues de la revue bibliographique.

| Problématique                                     | Influence de l'orientation cristallographique sur la cinétique d'oxydation | Evolution structurale des couches d'oxyde | Caractérisation de la structure cristallographique des couches d'oxyde | Composition chimique des couches d'oxyde | Relation d'épitaxie entre les différentes couches d'oxyde |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Techniques macroscopiques envisagées ou utilisées | Optique<br>MEB                                                             | MEB                                       | Raman<br>GIXRD                                                         | Raman<br>GIXRD<br>XPS                    | GIXRD                                                     |
| Techniques microscopiques envisagées ou utilisées | MET (BF)                                                                   | MET (BF)                                  | HRTEM<br>ASTAR                                                         | EFTEM<br>EELS                            | HRTEM<br>ASTAR                                            |

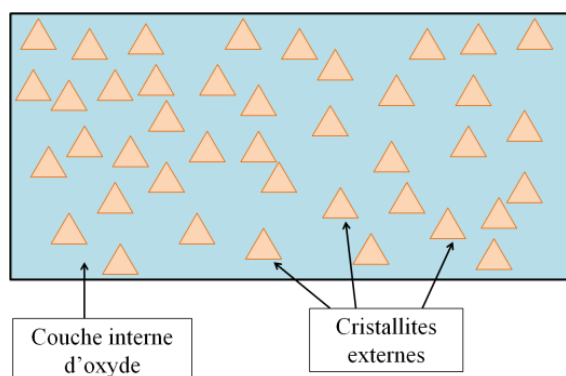
## Chapitre III : Caractérisation des couches d'oxyde sur l'acier 316L

Compte tenu de l'influence de l'orientation cristallographique sur la cinétique d'oxydation, de la faible épaisseur des couches d'oxyde (quelques nanomètres) et de la structure duplex de l'oxyde, nous avons :

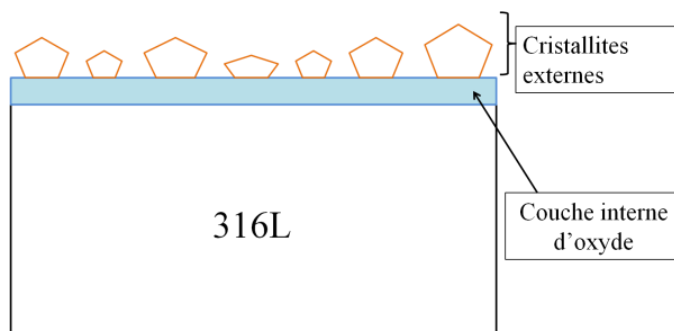
- Dans un premier temps, étudié la morphologie des couches d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation en microscopie optique, électronique à balayage et en transmission pour décrire l'influence de l'orientation cristallographique sur l'oxydation.
- Dans un second temps, caractérisé la structure cristallographique de la couche interne et externe de l'oxyde depuis l'échelle macroscopique (rayons X-rasants et spectroscopie Raman) jusqu'à l'échelle atomique (imagerie HRTEM associée au logiciel Astar).
- Dans un troisième temps, analysé l'évolution chimique des couches d'oxyde à l'échelle macroscopique, par caractérisation XPS et spectroscopie Raman, puis à l'échelle nanoscopique, par spectroscopie EELS.

## A. Description morphologique des couches d'oxyde.

Lors de l'étude morphologique, présentée ci-après, nous observons les couches d'oxyde en vue plane et transverse. Nous rappelons, dans les figures 72 et 73, les schémas du film passif dans ces deux modes d'observation qui sont décrits dans la littérature.



**Figure 72:** Schéma des couches d'oxyde vue de dessus. La couche bleue représente la couche interne d'oxyde et les triangles orange les cristallites externes d'oxyde.



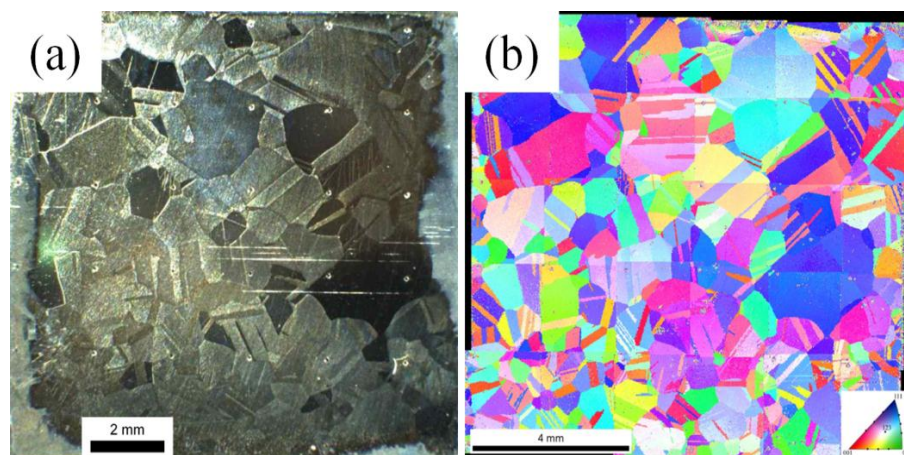
**Figure 73:** Schéma des couches d'oxyde vu en coupe transverse. La couche bleue représente la couche interne d'oxyde et les polygones orange les cristallites externes.

La figure 72 correspond au schéma d'une image des couches d'oxyde (vue plane) acquise en microscopie à balayage. La figure 73 correspond au schéma d'une image des couches d'oxyde (vue transverse) acquise en microscopie électronique en transmission. La densité de cristallites et le taux de recouvrement sont donnés par MEB en vue plane. L'évolution de l'épaisseur et de la morphologie des oxydes est décrite par observation MET en section transverse. La combinaison de ces deux informations permet de décrire complètement l'évolution de la morphologie et de l'épaisseur des couches d'oxyde.

Dans ce chapitre, nous discuterons de l'influence de l'orientation cristallographique sur l'oxydation (cinétique, chimie, relation d'orientation, etc...). Dans un souci de clarté, le terme « grains orienté [111] » signifie « grain ayant pour vecteur normal à la surface le vecteur de direction de famille  $\langle 111 \rangle$  ».

### 1. Etude en microscopie optique des échantillons oxydés : effet de l'orientation cristallographique

L'effet de l'orientation cristallographique sur la cinétique d'oxydation a été observé sur banc optique pour chaque échantillon et comparé avec les cartographies d'orientation EBSD acquises avant oxydation. La figure 74 présente une image optique de l'échantillon oxydé 5 h ainsi que la reconstruction des grains par cartographie EBSD.



**Figure 74:** Image optique (a) de l'échantillon oxydé 5 h en milieu REP simulé et comparaison avec la cartographie d'orientation EBSD (b). Les grains noirs, que nous verrons être ceux qui sont les plus oxydés, correspondent aux grains orientés suivant la direction [111] tandis que les grains clairs sont orientés suivant la direction [110].

Les images optiques et leur comparaison avec les cartographies d'orientation EBSD montrent que les grains les plus sombres sur l'image optique correspondent aux grains bleus sur la cartographie d'orientation EBSD (i.e. aux grains orientés [111]). A l'inverse, les grains les plus clairs correspondent aux grains orientés [110]. L'aspect sombre ou clair des grains provient des différences de réflexion de la lumière avec les couches d'oxyde : plus la couche est épaisse, moins il y a de lumière réfléchie et vice-versa. L'observation d'échantillons oxydés à des durées courtes a montré que cet effet était visible dès une minute d'oxydation.

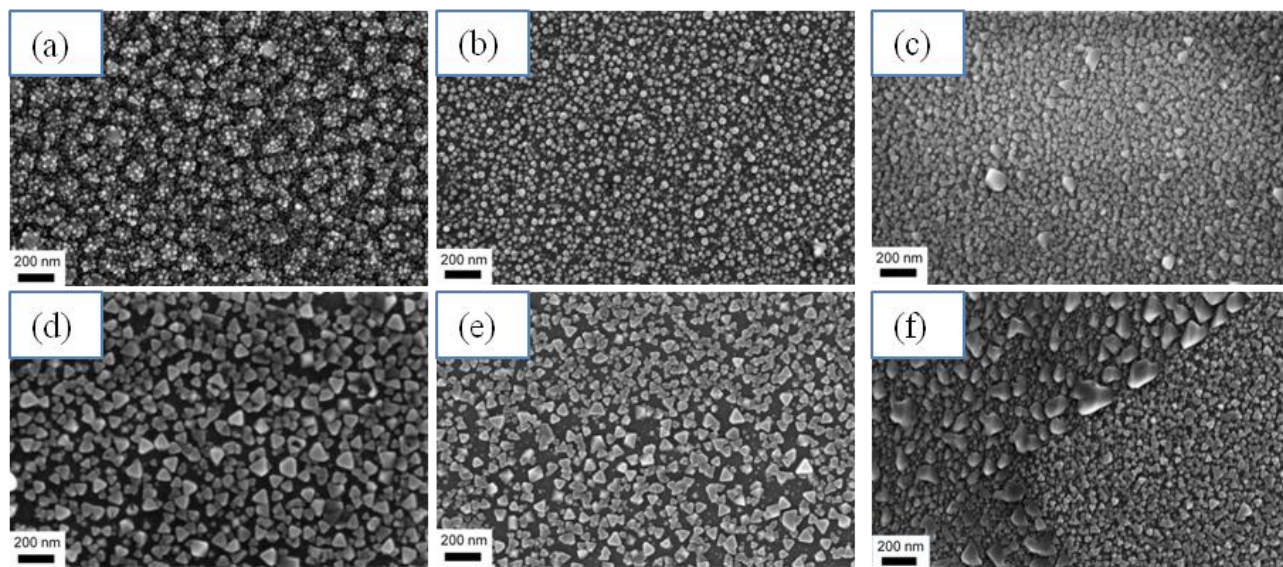
Les résultats de Miguet [45] obtenus sur les alliages à base nickel sont différents de ceux obtenus dans cette étude sur les aciers inoxydables. Miguet a montré que, dans le cas des alliages à base nickel, les grains orientés [111] présentaient la cinétique d'oxydation la moins rapide et les grains orientés [110] la plus rapide. Néanmoins, il faut noter que la durée d'oxydation est plus longue sur les tests de Miguet que sur les nôtres. Nous étudierons les différences entre ces résultats et les nôtres dans le chapitre IV.

En conclusion, les observations optiques couplées aux cartographies EBSD nous ont permis de confirmer que l'orientation cristallographique influençait la cinétique d'oxydation. Les oxydations effectuées sur les alliages à base nickel, à des durées d'oxydation plus longues que nos essais, montrent que les grains orientés suivants [111] ont une cinétique d'oxydation rapide tandis que les grains orientés suivants [110] subissent l'oxydation la plus lente.

## 2. Caractérisation morphologique par MEB

### 2.1 *Evolution morphologique des oxydes*

La figure 75 présente l'évolution morphologique des cristallites externes des échantillons oxydés de 1 min à 24 h.



**Figure 75 :** Image MEB des couches d'oxyde formées en milieu REP simulé. (a) : Echantillon oxydé 1 min, les cristallites sont globulaires et en amas. (b) : Echantillon oxydé 2 min, les cristallites sont globulaires. (c) : Echantillon oxydé 10 min, les cristallites deviennent facettées. (d) : Echantillon oxydé 1 h, la taille des cristallites augmente. (e) : Echantillon oxydé 5 h, les cristallites deviennent de plus en plus facettées. (f) : Echantillon oxydé 24 h, les effets d'orientation sont visibles. L'orientation et la taille de cristallites changent d'un grain à l'autre.

L'observation des images MEB permet la mise en évidence de plusieurs résultats :

- Aucune couche d'oxyde n'est observée sur l'échantillon à l'état initial.
- Dès une minute d'oxydation, on distingue des cristallites d'oxyde de forme globulaire en amas à la surface (figure 75 (a)).
- Après 2 min d'oxydation (figure 75 (b)), les amas observés après 1 min ont disparu. Les cristallites en surfaces sont globulaires.
- Après 10 min d'oxydation (figure 75 (c)), les cristallites deviennent facettées et nombreuses. Il semble qu'une étape de croissance ait été franchie entre 2 min et 10 min d'oxydation.
- A 1 h, les cristallites facettées sont plus grosses (figure 75 (d)). Leur densité a diminué et l'espacement entre chacune d'elles est plus important qu'après 10 min d'oxydation.
- Entre 5 h et 24 h d'exposition, la taille, distribution et orientation des cristallites évoluent (figures 75 (e) et (f)). Elles deviennent plus grosses et plus facettées.
- Enfin, à partir de 24 h d'oxydation, des effets d'orientation cristallographiques sont visibles à la surface. La figure 75 (f) présente un joint de grain triple, la densité, le nombre et les orientations des cristallites sont différents d'un grain à l'autre. Ces observations semblent confirmer la suggestion de Ziemniak [12] : il existe une relation d'orientation cristallographique entre les couches d'oxyde et le substrat.

Le changement de morphologie des cristallites entre 1 min et 2 min d'oxydation (disparition des amas) est inattendu. La discussion autour de ce changement de morphologie sera approfondie dans le paragraphe III.3.

En conclusion, l'évolution des couches d'oxyde entre l'échantillon oxydé 2 min et 24 h est continue : les cristallites croissent et deviennent de plus en plus facettées. L'influence de l'orientation cristallographique du substrat ne devient visible qu'à partir de 24 h d'oxydation confirmant la suggestion de Ziemniak [12].

## 2.2. Mesure du taux de recouvrement de la couche interne par la couche externe.

Au-delà de l'aspect qualitatif présenté dans le paragraphe précédent, nous avons mesuré des taux de surface occupée par les cristallites composant la couche externe. Les images MEB ont été enregistrées en utilisant des tensions d'accélération d'électrons faibles (1 kV). En effet, l'utilisation de la basse tension permet de réduire la profondeur de pénétration des électrons dans le matériau jusqu'à se rapprocher de la profondeur d'analyse de l'XPS (8-10 nm). La basse tension permet aussi d'imager les plus petites cristallites. Des simulations de profondeurs de pénétration des électrons dans l'hématite ont été effectuées pour connaître la tension d'accélération des électrons nécessaire à l'aide du logiciel Electron Flight Simulator commercialisé par Edax Inc. (Simulations Monte Carlo). Parmi les matériaux disponibles, l'hématite a été choisie car la stœchiométrie du composé est proche de celles de nos oxydes. La figure 76 présente les profondeurs de pénétration en fonction de la tension d'accélération.

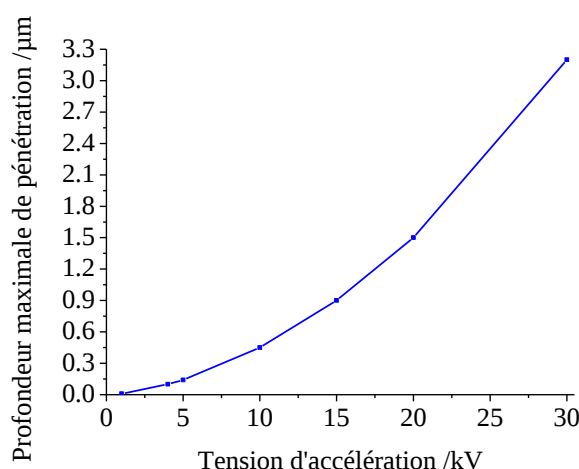


Figure 76 : Profondeur de pénétration maximale des électrons en fonction de leur tension d'accélération dans l'hématite.

L'intérêt d'utiliser une tension d'accélération de 1 kV apparaît clair à la lumière de ce graphique. Les images ont volontairement été prises très contrastées afin de différencier plus facilement les cristallites de la couche interne lors de l'analyse d'images. Cette analyse est présentée en annexe 1.

L'analyse a été appliquée à plusieurs images enregistrées sur les échantillons oxydés 2 min, 10 min et 5 h. Les résultats issus de ces traitements sont donnés dans le tableau 12.

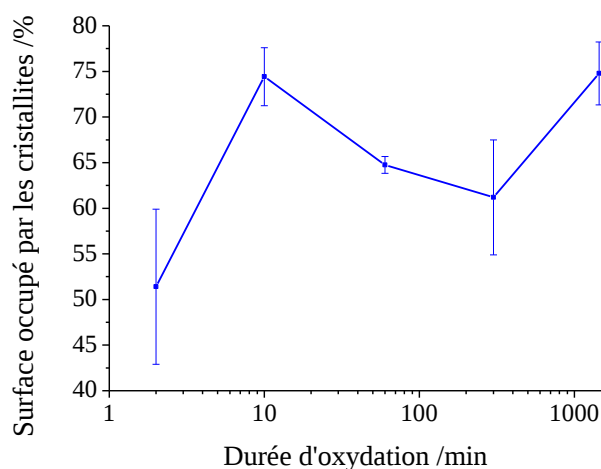
Tableau 12: Evolution de la surface occupée par les spinelles au cours de l'oxydation de l'acier 316L en milieu REP.

| Durée d'oxydation | Surface occupée par la couche interne d'oxyde | Surface occupée par la couche externe d'oxyde | Rapport spinelle/couche interne. |
|-------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------|
| 2 min             | 48,6% +/- 8,5                                 | 51,4% +/- 8,5                                 | 1,1 +/- 0,3                      |
| 10 min            | 25,6 % +/- 3,2                                | 74,4% +/- 3,2                                 | 3,0 +/- 0,6                      |
| 5 h               | 38,8% +/- 6,3                                 | 61,2% +/- 6,3                                 | 1,6 +/- 0,2                      |

Le calcul du taux de recouvrement présenté ci-dessous a été effectué sur des images acquises avec une tension d'accélération des électrons de 4 kV. A cause de la topologie de surface de l'échantillon oxydé 1 min, nous n'avons pas analysé cet échantillon (tableau 13 et figure 77).

**Tableau 13:** Evolution de la surface occupée par les spinelles au cours de l'oxydation de l'acier 316L en milieu REP.

| Durée d'oxydation | Surface occupée par la couche interne d'oxyde | Surface occupée par la couche externe d'oxyde | Rapport spinelle/couche interne. |
|-------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------|
| 1 h               | 35,3% +/- 0,9                                 | 64,8% +/- 0,9                                 | 1,8 +/- 0,1                      |
| 24 h              | 25,2% +/- 3,5                                 | 74,8% +/- 3,5                                 | 3,0 +/- 0,2                      |



**Figure 77:** Evolution du taux de recouvrement en fonction de la durée d'oxydation (échelle logarithme).

Les résultats obtenus sont entachés d'une grande incertitude. En effet, le choix du seuil dépend de l'utilisateur et des conditions d'acquisitions des images. Néanmoins, à partir des résultats obtenus, il est possible de tirer les conclusions suivantes :

Le pourcentage de la surface occupée par les cristallites externes augmente en fonction de la durée d'oxydation. Dès le début de l'oxydation, les cristallites recouvrent près de la moitié de la surface. Ce taux d'occupation augmente puis atteint un palier à partir de 5 h d'oxydation. Après 24 h d'oxydation, un taux d'occupation de 75% est atteint ce qui représente le seuil de percolation empêchant une nucléation ou un grossissement massif d'autres cristallites.

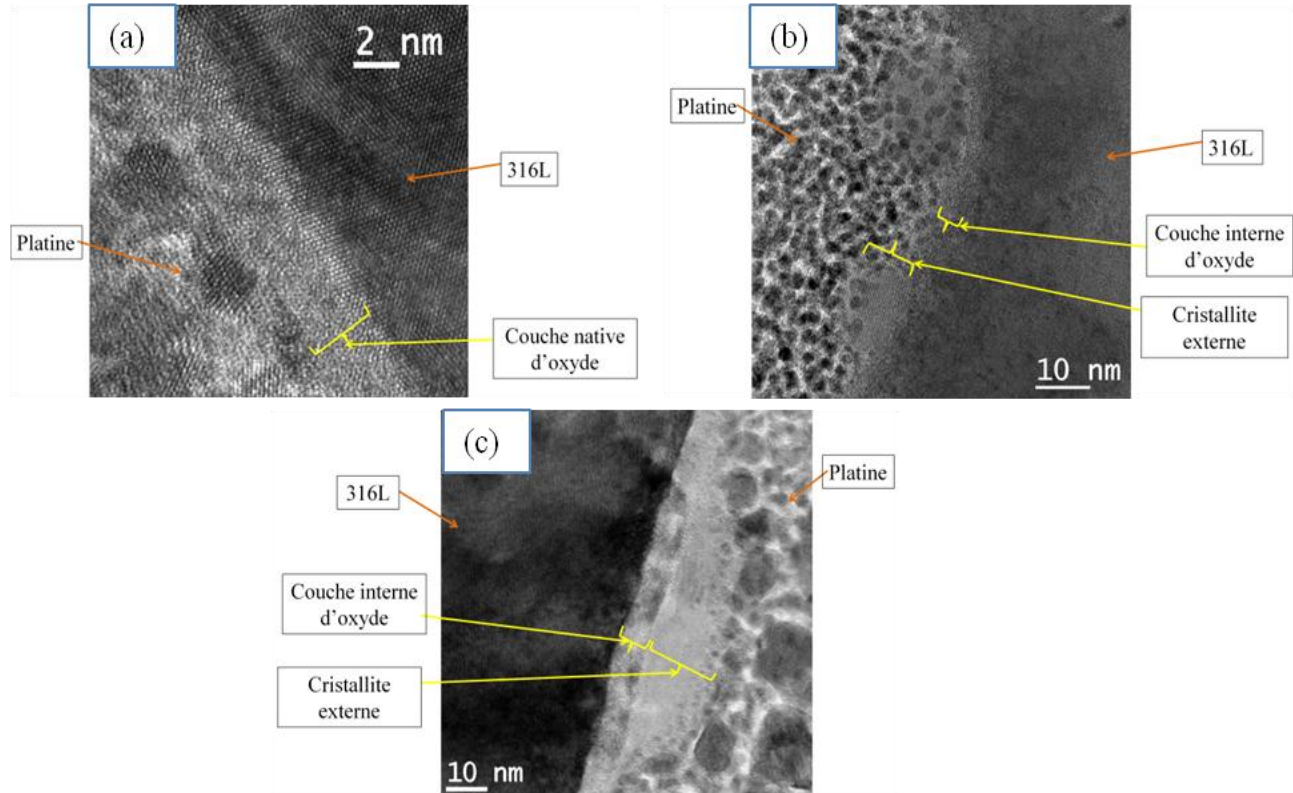
### 3. Etude morphologique des oxydes en microscopie électronique en transmission

#### 3.1. Prélèvement de lames minces par FIB

Une lame d'épaisseur inférieure à 20 nm et présentant très peu de redéposition a été prélevée dans un grain orienté selon [111] pour chaque durée d'oxydation ainsi que dans un échantillon non oxydé. Sur les échantillons oxydés 1 min, 2 min et 10 min, une lame a été prélevée sur un joint de grains entre deux grains orientés selon [111] et [110]. Ce prélèvement a été effectué pour évaluer la différence d'épaisseur d'oxyde entre deux grains représentant des cinétiques d'oxydation extrêmes. Le prélèvement a aussi été fait pour visualiser une éventuelle pénétration de l'oxyde au joint de grain.

### 3.2. Analyse des lames prélevées en mode champ clair.

A l'instar des caractérisations menées au MEB, une étude morphologique en vue transverse des couches d'oxyde a été faite par MET. La figure 78 (a) présente la couche d'oxyde formée à l'air. Les figures 78 (b) et (c) montrent les couches d'oxyde sur les échantillons oxydés 1 min et 24 h.



**Figure 78 :** Image en mode champ clair des échantillons oxydés en milieu REP simulé (grain [111]). (a) :  $t=0$  min, la couche (en jaune) est de structure amorphe et d'une épaisseur de 2 nm. (b)  $t=1$  min, La couche d'oxyde (en jaune) est constituée d'un mince film homogène surplombé de cristallites plus épaisses. L'interface métal oxyde présente des ondulations. (c) :  $t=24$  h, en jaune, on distingue la couche interne et externe de l'oxyde complètement cristallisée.

A partir des images acquises en mode champ clair (et de certaines images haute résolution), nous avons mesuré l'évolution de l'épaisseur des couches d'oxyde au fur et à mesure de l'oxydation (figures 79 et 80).

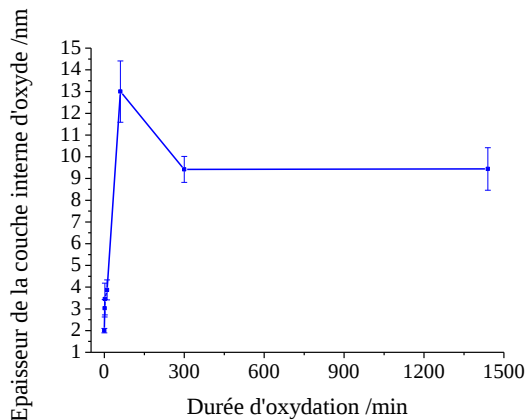


Figure 79: Evolution de l'épaisseur de la couche interne d'oxyde mesurée par MET.

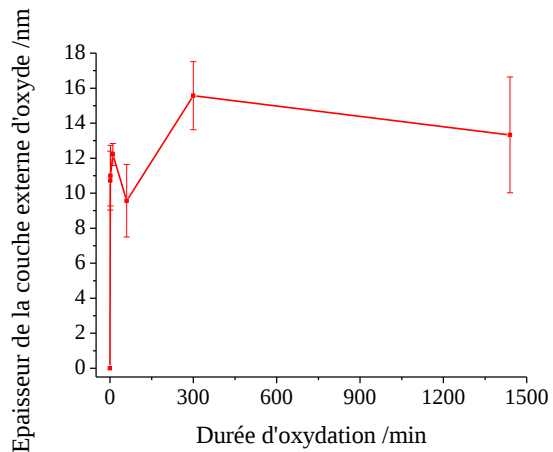
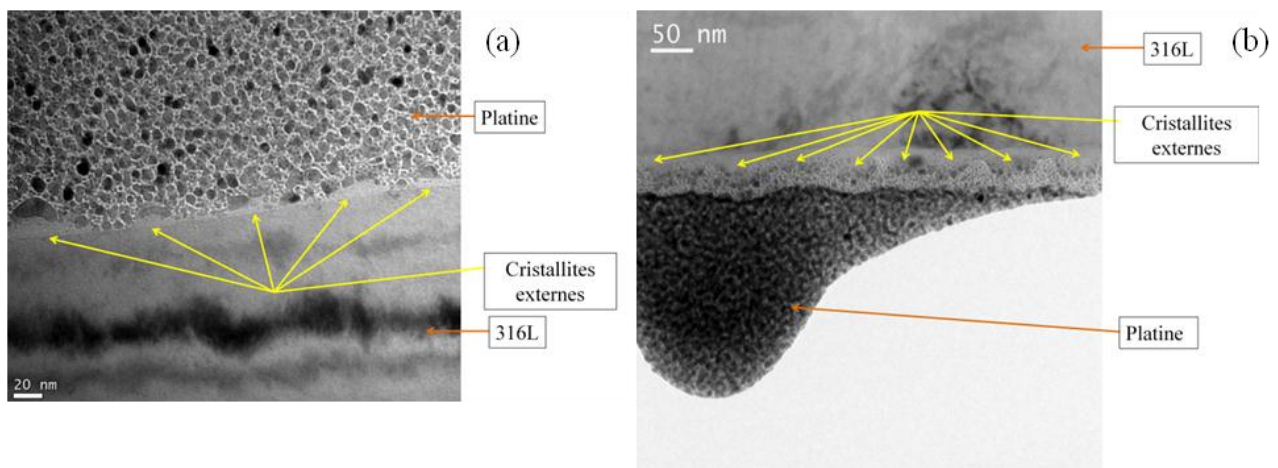


Figure 80: Evolution de l'épaisseur de la couche externe d'oxyde mesurée par MET.

Au travers des figures ci-dessus, on aperçoit l'évolution du film passif. Celui-ci est composé, dès une minute d'oxydation, d'une couche d'oxyde de structure duplex, comme décrit dans la littérature [4-6, 12]. Les tailles et morphologies des couches changent au cours de l'oxydation :

- Initialement le film passif est amorphe.
- Dès la première minute d'oxydation, l'oxyde, de structure duplex, est recouvert de petites cristallites (10 nm) et d'une fine couche d'oxyde interne (3 nm).
- De 1 min à 10 min d'oxydation, la couche interne d'oxyde évolue peu tandis que les cristallites deviennent plus facettées.
- Entre 10 min et 1 h d'oxydation, la croissance des cristallites (taille et morphologie) est fortement ralentie et la couche interne d'oxyde croît jusqu'à atteindre une épaisseur de 10 nm.
- Après 1 h d'oxydation, la croissance du film passif devient alors beaucoup plus lente : les échantillons oxydés 5 h et 24 h présentent une évolution moindre par rapport aux temps courts.

A faible grandissement, la distribution des cristallites à la surface de la couche interne d'oxyde présente une certaine périodicité (figures 81 (a) et (b)). Leur nombre n'évolue pas, seules leur taille et leur morphologie changent. Il y a donc croissance des cristallites déjà existantes sans nouvelle germination.



**Figure 81** : (a) :  $t=2$  min, les cristallites (pointées en jaune) sont distribuées de façon périodique. (b) :  $t=5$  h, la distribution des cristallites n'évolue pas par rapport à l'échantillon oxydé 2 min.

On peut remarquer, sur l'échantillon oxydé 1 min, que l'interface métal oxyde présente des ondulations. Ainsi, ce que nous avons vu au MEB et considéré alors comme des amas d'oxyde est dû à la topologie de surface. L'ondulation de la surface, qui a causé la formation d'amas de cristallites, provient d'un polissage trop long à la silice colloïdale. Néanmoins, aucune dislocation due à un éventuel écrouissage de cette surface n'est présente sous les couches d'oxyde.

Les couches d'oxyde suivent une croissance en trois temps :

- De 1 min à 10 min d'oxydation, les couches interne et externe grandissent peu.
- Entre 10 min et 1 h d'oxydation, la couche interne d'oxyde croît de 3 nm à 10 nm.
- Entre 5 h et 24 h d'oxydation, les cristallites grossissent et proposent une grande variété de taille et distribution.

Enfin, les images à faible grossissement ont montré qu'au cours de l'oxydation, il y avait croissance des cristallites déjà existantes sans germination de nouvelles.

#### 4. Bilan : Evolution morphologique des couches d'oxyde au cours de l'oxydation

Par observation en microscopie optique, en microscopie électronique à balayage et en microscopie en transmission, nous avons pu décrire de manière exhaustive l'évolution morphologique des couches d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation.

Nous avons constaté que :

- **La couche d'oxyde est duplex dès une minute d'oxydation. Les cristallites de surface sont d'abord de forme globulaire puis croissent et deviennent de plus en plus facettées avec l'augmentation de la durée d'oxydation. Les effets cristallographiques ne sont visibles au MEB qu'après 24 h d'oxydation.**
- **L'effet cristallographique n'est pas visible avant 24 h d'oxydation au MEB. Ceci nous laisse conclure que l'effet d'orientation cristallographique se manifeste principalement dans la couche interne de l'oxyde. Ainsi, les grains orientés suivant [111] possèdent la cinétique d'oxydation la plus rapide tandis que ceux orientés suivant [110] possèdent la plus lente.**

## B. Analyse de la structure cristallographique des couches d'oxyde formées

L'analyse des données publiées dans le chapitre I a montré que les structures cristallographiques composant les couches d'oxyde sont toujours un point de discordance entre les différents auteurs. Les phases cristallines composant les couches d'oxyde sont décrites dans la littérature comme étant composées d'une structure cubique à face centrée [3, 13-16, 21-25, 27-30, 56], hexagonale [6, 25, 26] ou même un mélange des deux [25]. Dans cette partie, nous nous intéressons à ce point. Nous analysons ces couches d'un point de vue macroscopique par des analyses aux rayons X-rasants et en spectroscopie Raman. Dans un deuxième temps, l'identification de la structure de chaque couche est effectuée par imagerie haute résolution (HRTEM) à l'aide du logiciel Astar (présenté dans le paragraphe II.B.7) pour détailler les effets locaux des orientations cristallographiques.

### 1. Caractérisation par rayons X à incidence rasante

Des analyses en X-rasants, menées par Terachi [57] et Ziemniak [12], ont permis d'établir que le paramètre de maille des espèces composant les couches d'oxyde est de 8,37 Å. Les conditions d'acquisition sont décrites dans le paragraphe II.B.4. La figure 82 présente les spectres cumulés sur les échantillons oxydés de 1 min à 24 h.

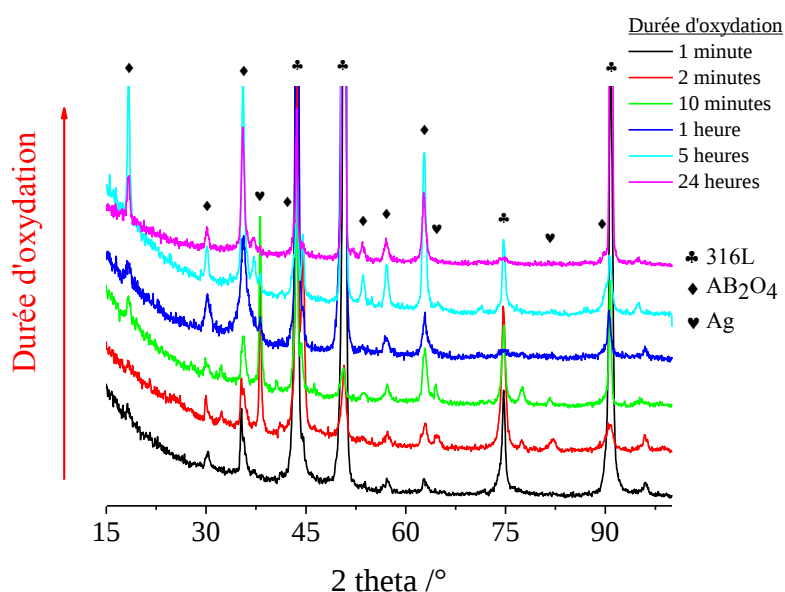


Figure 82: Spectres GIXRD des échantillons oxydés de 1 min à 24 h en milieu REP simulé.

La figure 82 montre que la plupart des pics sont communs à tous les spectres. L'analyse de ces pics a permis l'identification de plusieurs espèces :

- L'acier 316L qui correspond à la majorité des pics identifiés.
- Une structure spinelle de type  $AB_2O_4$  possédant un paramètre de maille proche de 8,37Å et où A et B correspondent à des éléments de transition tels que le fer, le chrome ou le nickel.

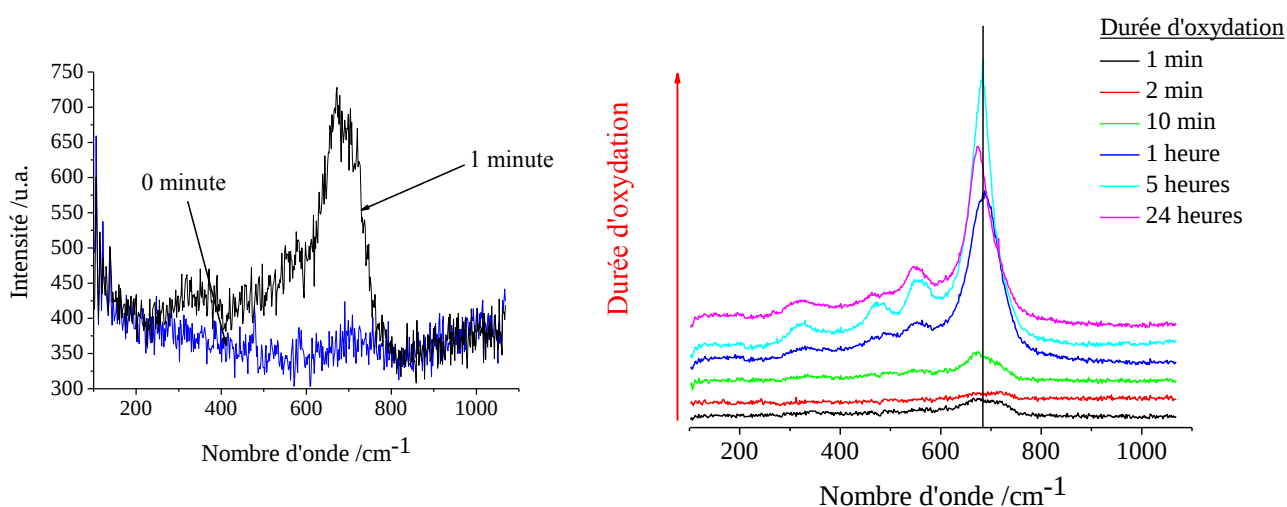
- De l'argent métallique (sur les spectres des échantillons oxydés 2 min et 10 min). Cette espèce vient d'une pollution à la laque d'argent des échantillons collés sur plots MEB (après dissolution dans l'acétone).

Les résultats trouvés confirment les résultats obtenus par Ziemniak [12] et Terachi [57] et contredisent ceux de Robertson et Ensling [6, 25, 30]. Une identification précise de la stœchiométrie des spinelles composant les couches d'oxyde n'a pas été possible par manque de statistique. De la même manière, la structure duplex de l'oxyde n'est pas visible sur ces spectres. Finalement, aucune évolution des structures cristallographiques n'est observée entre l'échantillon oxydé 1 min et l'échantillon oxydé 24 h comme cela avait parfois été mentionné dans la littérature.

Ainsi, les espèces présentes sur les échantillons oxydés de 1 min à 24 h correspondent à une structure de type spinelle  $AB_2O_4$  possédant un paramètre de maille de 8,37 Å. Aucune structure de type hexagonal n'a été trouvée dans les couches d'oxyde.

## 2. Identification des signatures d'oxyde par spectroscopie Raman

Les couches d'oxyde des échantillons oxydés de 0 min à 24 h ont été analysées par spectroscopie Raman. La figure 83 présente les spectres acquis sur l'échantillon non oxydé et oxydé 1 min, et illustre l'intérêt de soustraire la réponse du spectromètre comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II.5. Enfin, la figure 84 présente l'ensemble des spectres acquis sur les échantillons oxydés de 1 min à 24 h.



**Figure 83 :** Spectres Raman acquis sur les échantillons non oxydé et oxydé 1 min en milieu REP simulé. Sur l'échantillon non oxydé (en bleu), on constate l'absence de pic. Ceci indique l'absence de phase cristalline. Le spectre de l'échantillon oxydé 1 min montre la signature typique d'un oxyde de type spinelle.

**Figure 84 :** Spectres Raman acquis sur les échantillons oxydés de 1 min à 24 h en milieu REP simulé. La signature de l'oxyde spinelle est présente sur tous les échantillons analysés. On remarque un décalage vers les faibles nombres d'onde du pic principal situé vers 700  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la durée d'oxydation.

Les spectres, représentés sur la figure 84, montrent une succession de pics typiques de la signature Raman d'un oxyde à partir de la première minute d'oxydation. L'échantillon non oxydé ne présente aucun pic comme le montre la figure 83. Ce résultat indique l'absence de phase cristalline confirmant que la couche

d'oxyde formée à l'air est amorphe. La signature de l'oxyde est identifiée à de la spinelle cubique à face centrée de type  $AB_2O_4$  ou A et B varie et sont identifiés comme étant du fer ou du chrome d'après [58] (figure 85).

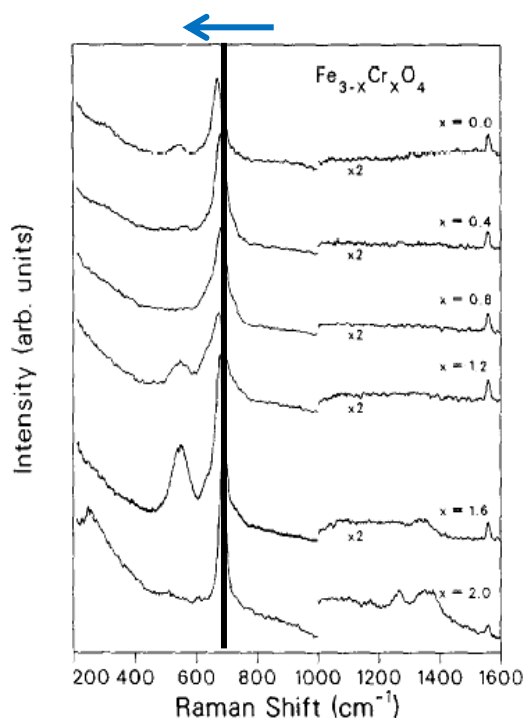


Figure 85: Evolution de la signature Raman de la spinelle  $Fe_{3-x}Cr_xO_4$  selon  $x$  [24].

Sur la figure 84, nous notons un déplacement du pic principal en fonction de la durée d'oxydation. Ce déplacement chimique n'est pas le fait de la somme d'une structure cristallographique de type  $Fe_3O_4$  et  $Cr_2O_3$  de signature très différente en spectroscopie Raman. Le déplacement de la raie principale est souvent lié à la création de contraintes dans l'oxyde analysé. Il peut être aussi le résultat d'une évolution chimique dans les couches analysées. Nous discuterons de ce point dans la partie C car l'analyse approfondie nécessite d'autres résultats.

En résumé, nous avons pu identifier les structures cristallographiques présentes dans les couches d'oxyde. Initialement, le film passif apparaît amorphe. Dès le début de l'oxydation, les couches d'oxyde sont constituées d'une spinelle cubique à face centrée de type  $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ . Une évolution de la raie principale est mise en évidence au cours de l'oxydation, celle-ci sera étudiée dans la partie C de ce chapitre.

### 3. Reconnaissance des phases et des orientations cristallographiques des couches d'oxyde par le logiciel Astar.

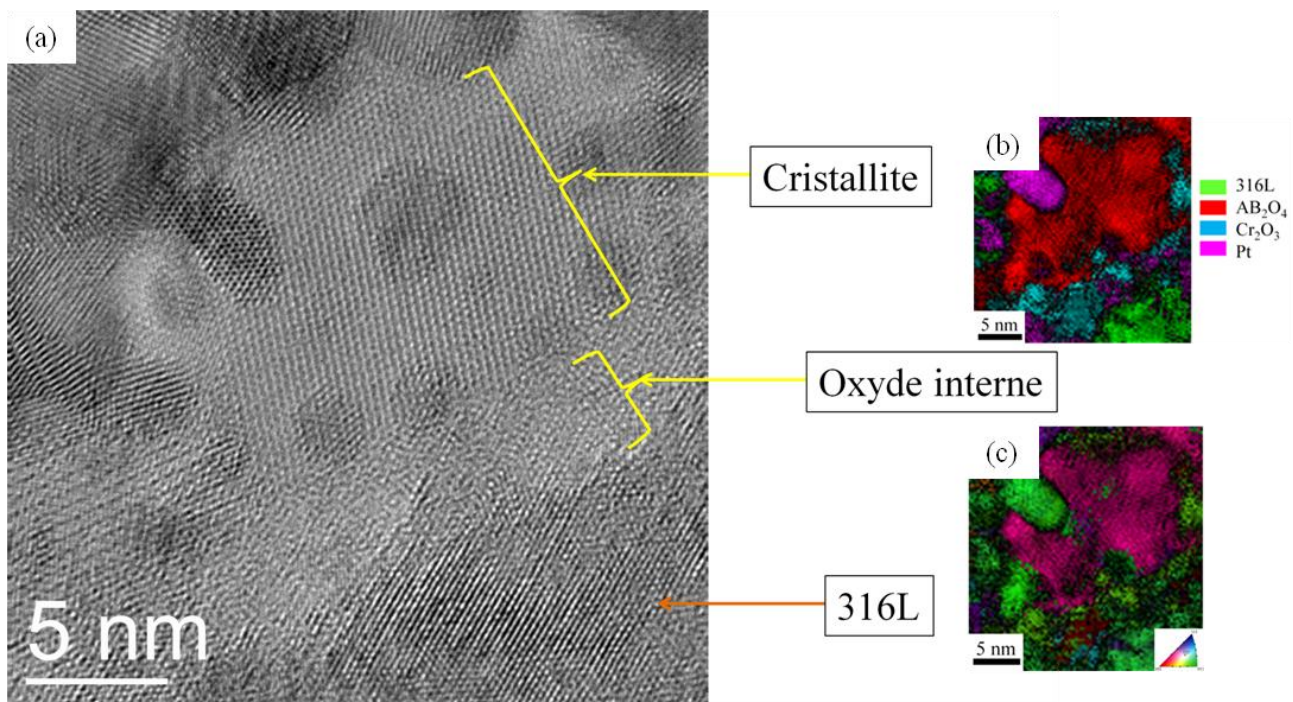
A cause de la faible épaisseur du film passif ainsi que du manque de résolution spatiale des techniques dites macroscopiques, nous n'avons pas été en mesure de différencier la couche interne de l'oxyde des cristallites externes ni de caractériser les éventuelles relations d'orientation cristallographique entre ces couches. C'est pourquoi nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission. Nous nous sommes focalisés sur les grains orientés [111] qui représentent la cinétique d'oxydation la plus rapide. D'autres mesures, effectuées sur les autres orientations principales, ont permis de montrer que les structures des oxydes étaient exactement les mêmes que celles observées pour l'orientation [111].

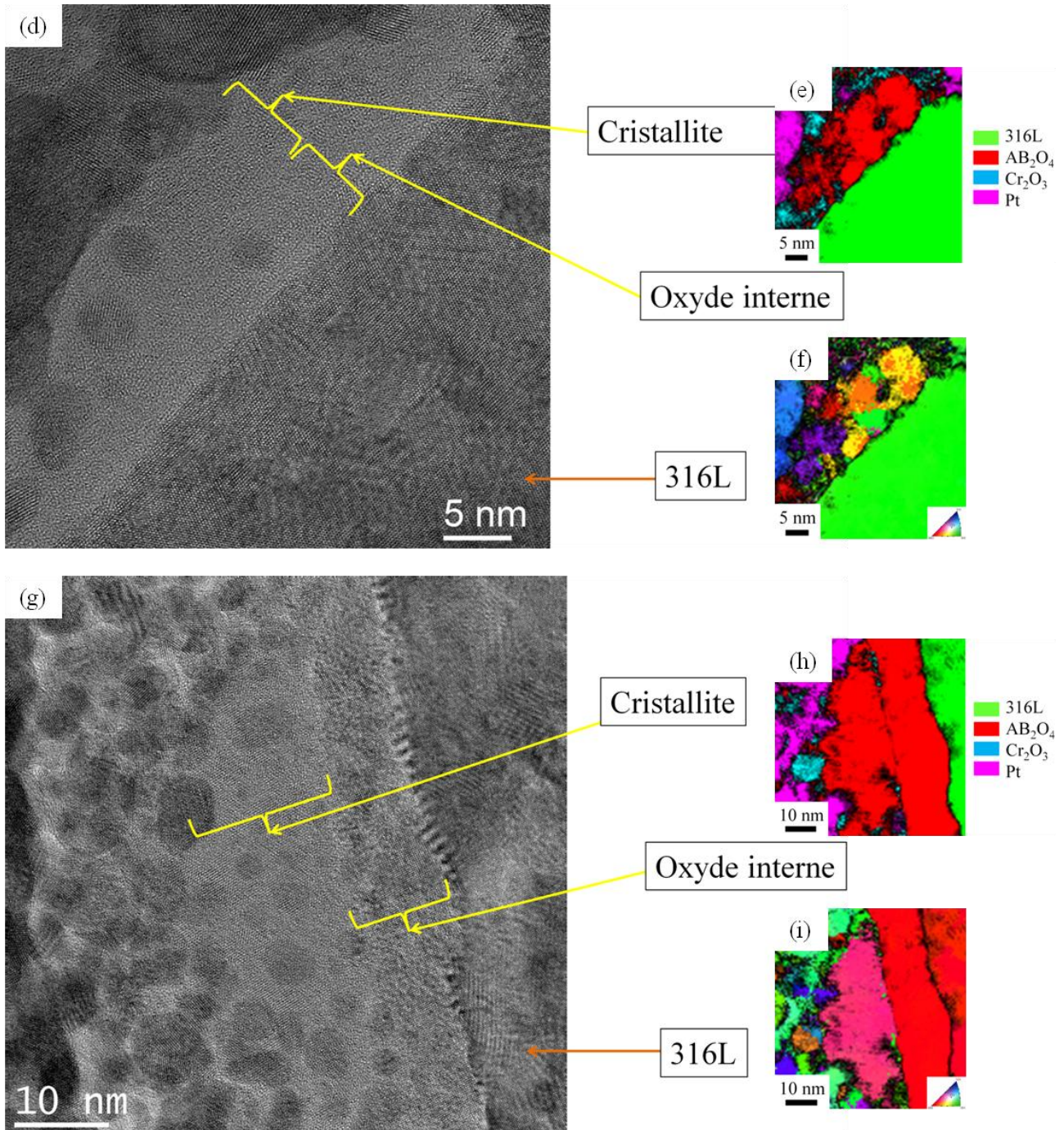
Le traitement de ces images a été effectué avec le logiciel Astar pour déterminer les informations de structure et d'orientation cristallographique comme cela est décrit dans le paragraphe II.B.6.2.3.

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II, l'identification des phases est effectuée en proposant au logiciel un jeu d'espèces. Dans notre étude, d'après l'analyse bibliographique des phases cristallines observées dans le film passif formé en milieu REP, nous avons considéré quatre espèces :

- L'acier 316L pour le substrat.
- L'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , structure hexagonale souvent proposée dans ce type d'oxyde.
- La spinelle  $\text{AB}_2\text{O}_4$  que nous avons observé grâce aux analyses précédentes.
- Le platine déposé lors de l'élaboration des lames au FIB.

La formule  $\text{AB}_2\text{O}_4$  désigne la spinelle  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . La différence de paramètre de maille entre une spinelle pure en chrome et une spinelle pure en fer est de moins de 1%. Le logiciel n'est pas en mesure de discriminer les deux spinelles. Ainsi, cette technique ne donnera pas d'informations sur la chimie des couches d'oxyde. La figure 86 présente l'image haute résolution et la simulation Astar associée pour les échantillons oxydés 1 min, 2 min et 5 h. Ces échantillons représentent des étapes distinctes pour l'orientation cristallographique [111].





**Figure 86 :** Images haute résolution des échantillons oxydés en milieu REP simulé (grain [111]) et simulation Astar des structures et de l'orientation cristallographique dans les couches d'oxyde de l'échantillon. (a) :  $t=1$  min, image HRTEM. (b) :  $t=1$  min, cartographie de phases. (c) :  $t=1$  min, cartographie d'orientation. (d) :  $t=2$  min, image HRTEM. (e) :  $t=2$  min, cartographie de phases. (f) :  $t=2$  min, cartographie d'orientation. (g) :  $t=5$  h, image HRTEM. (h) :  $t=5$  h, cartographie de phases. (i) :  $t=5$  h, cartographie d'orientation.

L'observation des cartographies de phase et d'orientation permet de tirer les conclusions suivantes :

- Sur l'échantillon oxydé 1 min, l'observation de deux couches distinctes confirme la structure duplex de la couche d'oxyde. La couche interne d'oxyde est amorphe car l'indice de qualité est trop bas (apparition d'une couche noire). La cristallite externe analysée présente une structure cubique à face centrée de type  $AB_2O_4$ . La cristallite observée sur l'image n'est pas en relation d'orientation cristallographique avec le substrat.
- A partir de 2 min d'oxydation, la couche interne nanocristallise sous la structure cubique à face centrée de type spinelle. Les grains, d'un diamètre moyen de 2 nm, sont désorientés les uns par rapport aux autres. Certains grains de cette couche sont en relation d'orientation cristallographique avec le métal sous-jacent. La structure des cristallites sous la forme  $AB_2O_4$  est confirmée.
- A partir de 10 min d'oxydation, la couche interne devient monocristalline. La couche interne et les cristallites évoluent en terme de taille comme nous l'avaient laissé penser les observations en MET. L'orientation cristallographique de la couche interne est alors identique à celle du grain de métal sous-jacent : il existe une relation d'orientation cristallographique entre ces deux composés.

Sur certaines cartographies de phase, la phase hexagonale  $Cr_2O_3$  apparaît mais cette reconnaissance de phase est un artefact. En effet, l'utilisation d'images haute résolution au lieu de clichés de diffraction induit une identification de moins bonne qualité (modulation structurale des intensités des tâches de diffraction inexistante, symétrie des FFT...). Ainsi, des erreurs d'identification peuvent apparaître. L'analyse des cartographies d'orientation projetée suivant différents axes a permis de préciser le type de relation d'orientation cristallographique.

En résumé :

En résumé, aucune phase hexagonale n'a été trouvée dans les couches d'oxyde. Celles-ci semblent suivre une séquence de cristallisation en structure  $AB_2O_4$ . L'évolution observée est similaire à celle décrite en mode champ clair. La couche d'oxyde interne est en relation de type cube sur cube avec le métal. La désorientation maximale mesurée est de  $10^\circ$ .

#### 4. Bilan : Structure cristallographique des couches d'oxyde formées.

Ces observations nous permettent de décrire ainsi une séquence de cristallisation des oxydes sur l'acier 316L en milieu primaire de type REP (figure 87).

- Initialement, le film passif formé à l'air est amorphe.
- A partir d'une minute d'oxydation, la couche d'oxyde est de structure duplex : la couche interne est amorphe et les cristallites externes sont de structure spinelle cubique à face centrée de type  $AB_2O_4$ . Aucune relation d'orientation n'existe entre les cristallites et le substrat.
- Après 2 min d'oxydation, la couche interne nanocristallise. Des grains de 2 nm de diamètre et de structure cristallographique spinelle  $AB_2O_4$  sont formés. Certains possèdent la même relation d'orientation que le substrat.
- A partir de 10 min d'oxydation, la couche interne des grains orientés [111] est monocristalline de structure  $AB_2O_4$  et de même orientation que le substrat. Il existe une relation d'orientation entre la couche interne d'oxyde et le métal sous-jacent de type cube sur cube.

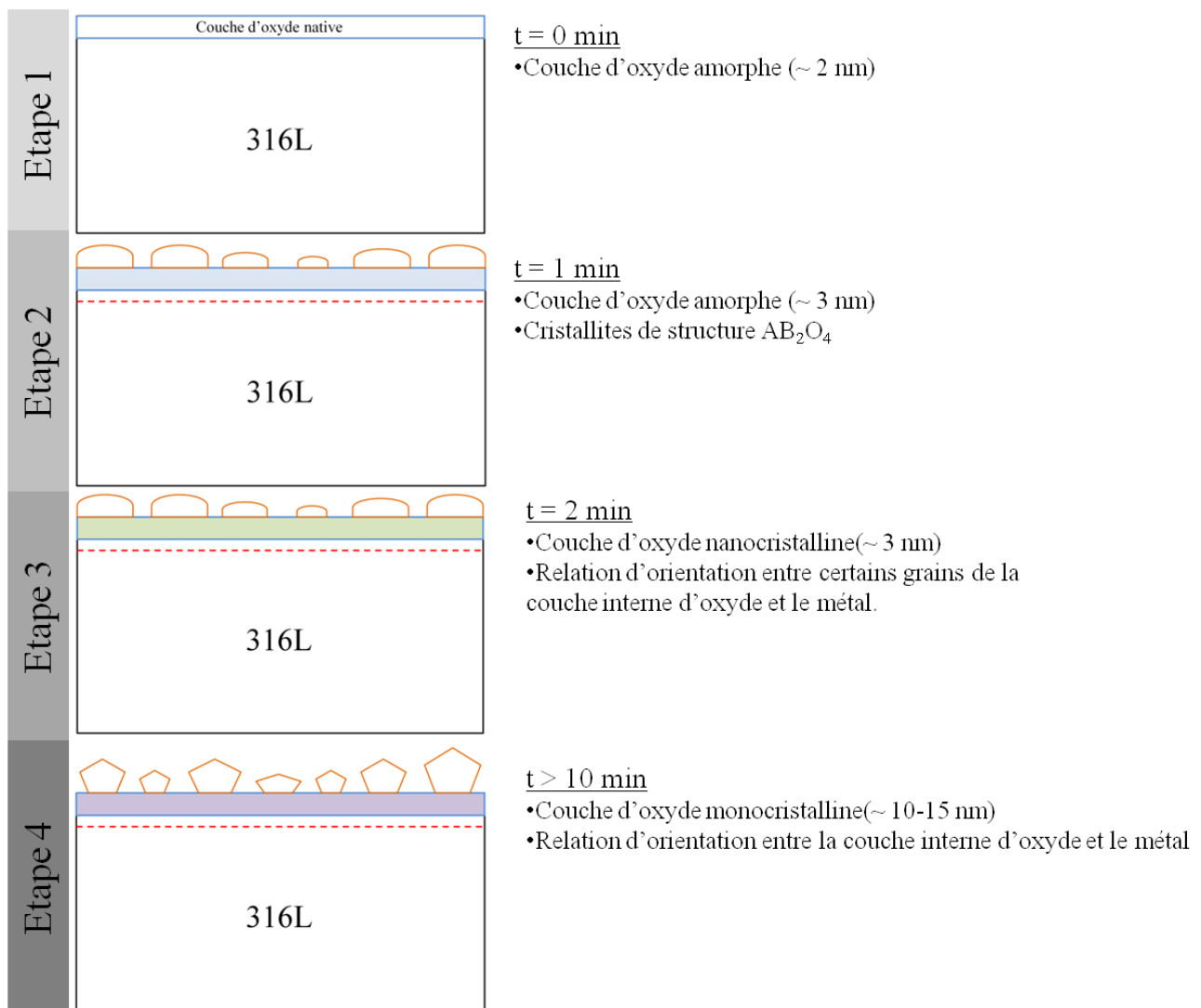


Figure 87 : Séquence de cristallisation de la couche interne d'oxyde (grain de direction  $\langle 111 \rangle$ , milieu REP).

### C. Analyse chimique des couches d'oxyde formées

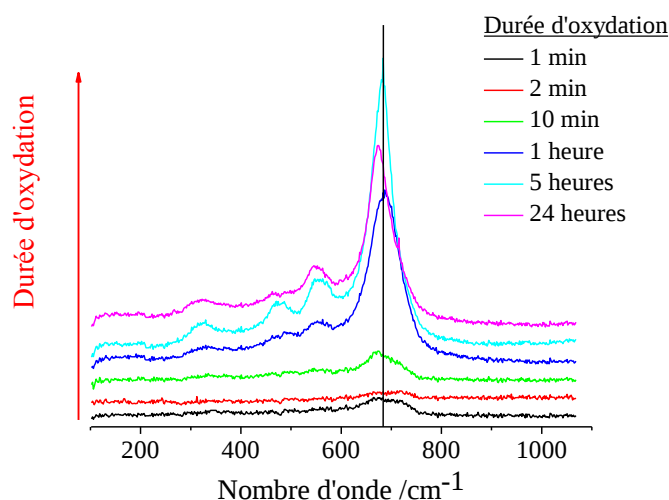
Dans cette partie, nous étudions l'évolution de la composition chimique des couches d'oxyde. Pour cela, nous avons utilisé des techniques macroscopiques et microscopiques :

- L'XPS. Cette technique de caractérisation macroscopique recueille des informations chimiques d'extrême surface. La rugosité de la surface, (cristallites de plusieurs dizaines de nanomètres alors que la profondeur d'analyse est de l'ordre de 8-10 nm) créée par le recouvrement de la couche externe par des cristallites, complique toutefois l'analyse des résultats.
- La spectroscopie Raman. La variation du pic principal en Raman est susceptible de fournir une information quant à l'évolution chimique dans les couches d'oxyde ou la présence de contraintes dans les couches analysées.
- L'imagerie EFTEM qui permet de visualiser en MET des enrichissements en espèces chimiques.
- La quantification par spectroscopie EELS qui permet de quantifier les enrichissements évalués par imagerie EFTEM.

#### 1. Analyse de l'évolution chimique des couches d'oxyde par spectroscopie Raman

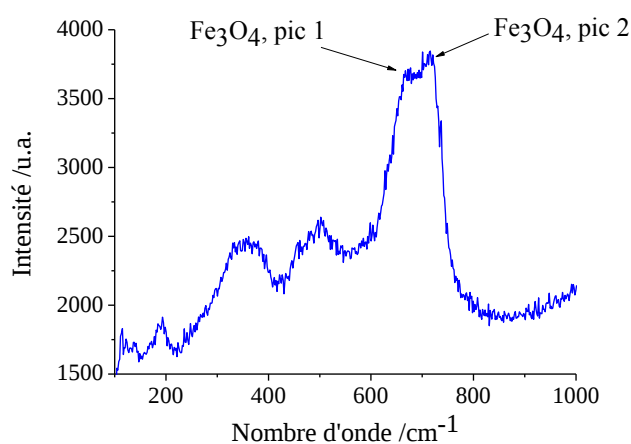
Le déplacement de la raie principale des spectres Raman acquis est généralement dû à des contraintes dans la couche analysée. Nous étudions la présence éventuelle de contrainte dans le chapitre IV.

Toutefois, pour décrire ce déplacement, nous avons mesuré la position de la raie en fonction de la durée d'oxydation, puis, nous l'avons comparé avec un standard de magnétite. La figure 89 présente le spectre Raman du standard de magnétite. En observant le spectre de la magnétite, on note que la raie principale, que nous pensions être composée d'un pic unique, est en fait une superposition de deux pics. Nous avons donc porté une attention toute particulière à la simulation des spectres expérimentaux. Ces reconstructions ont été effectuées en utilisant des fonctions Lorentziennes sur le pic principal (ayant une longueur d'onde autour de  $670\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ ). Le logiciel LabSpec a été utilisé pour la simulation des pics. Pour chacun des 5 spectres acquis sur les échantillons, cinq pics ont été utilisés pour reconstruire le spectre expérimental. La figure 88 rappelle la superposition des spectres expérimentaux et l'évolution en longueur d'onde de la raie principale.

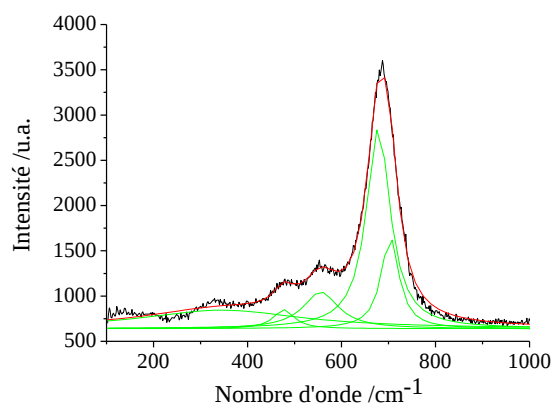


**Figure 88 :** Spectres Raman acquis sur les échantillons oxydés de 1 min à 24 h en milieu REP simulé. La signature de l'oxyde spinelle est présente sur tous les échantillons analysés. On remarque un décalage vers les faibles nombres d'onde du pic principal situé vers  $700\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la durée d'oxydation. Ce décalage est caractéristique d'une évolution chimique des oxydes analysés.

La figure 90 présente un exemple de reconstruction effectué sur un spectre acquis sur l'échantillon oxydé 5 h. La reconstruction présentée est en accord avec le spectre original pour les nombres d'onde correspondant au pic principal. Des variations apparaissent par rapport au signal vers  $200\text{ cm}^{-1}$  sans conséquences pour notre étude. La figure 91 présente les variations de la position de la raie principale par rapport aux deux raies du standard de magnétite.



**Figure 89:** Spectre Raman du composé pur de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



**Figure 90:** Reconstruction du spectre acquis sur l'échantillon oxydé 5 h en milieu REP simulé.

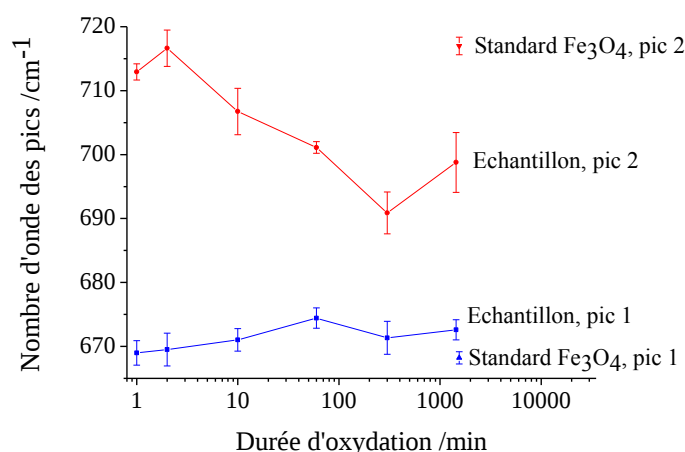


Figure 91: Evolution de la position des pics principaux sur les échantillons oxydés de 1 min à 24 h et comparaison par rapport à la magnétite.

Pour exploiter les résultats obtenus, il est nécessaire de prendre en compte l'épaisseur de la couche interne et externe de l'oxyde ainsi que le taux de recouvrement de la couche interne par les cristallites.

A partir de la figure 91, plusieurs tendances sont observées :

- A 1 min d'oxydation, la simulation du spectre expérimental est très proche du standard de magnétite. La couche interne de l'oxyde étant amorphe, la signature Raman résulte uniquement des cristallites de la couche externe. Elles possèdent donc une stœchiométrie proche de la magnétite.
- De 2 min et jusqu'à 1 h d'oxydation, les positions des raies évoluent et s'éloignent progressivement du standard. Cette variation traduit la cristallisation de la couche interne et sa contribution au spectre expérimental.
- A partir de 5 h d'oxydation, un changement s'opère : la composante à nombre d'onde proche de 700 cm<sup>-1</sup> diminue encore mais la composante à nombre d'onde 675 cm<sup>-1</sup> n'augmente plus et diminue vers 672 cm<sup>-1</sup>. Ces variations viennent de l'augmentation de taille des cristallites externes par rapport à la couche interne d'oxyde : le signal Raman recueilli provient donc majoritairement des cristallites.
- Finalement, la position de la raie principale sur le spectre Raman de l'échantillon oxydé 24 h se rapproche du standard de magnétite. On aperçoit ici le recouvrement de l'échantillon par des cristallites et la contribution très majoritaire de ces dernières sur le spectre Raman.

En conclusion, la spectroscopie Raman montre que :

- Les cristallites externes possèdent une stœchiométrie proche de la magnétite.
- La couche interne cristallise entre 2 min et 1 h d'oxydation.
- Les cristallites externes croissent à partir de 5 h d'oxydation.

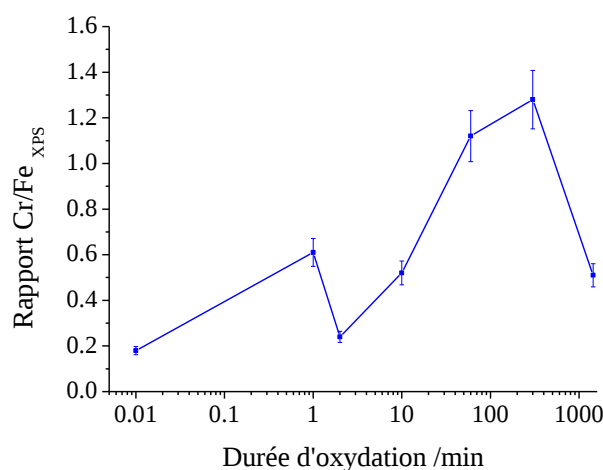
## 2. Caractérisation des couches d'oxyde par XPS

L'analyse menée par spectroscopie Raman permet une description qualitative de l'évolution chimique. Pour quantifier cette évolution, l'analyse chimique de ces couches a été menée par XPS. Cette analyse étant semi-

quantitative, seuls des rapports d'espèces ( $\frac{Cr}{Fe}_{XPS}$  et  $\frac{Ni}{Cr+Fe}_{XPS}$ ) sont proposés. Le tableau 14 et la figure 92 présentent les résultats obtenus pour tous les échantillons oxydés de 1 min à 24 h.

**Tableau 14:** Rapport  $\frac{Cr}{Fe}_{XPS}$  et  $\frac{Ni}{Cr+Fe}_{XPS}$  calculés pour les échantillons oxydés de 0 min à 24 h en milieu REP simulé.

| Durée d'oxydation | $\frac{Cr}{Fe}_{XPS}$ | $\frac{Ni}{Cr+Fe}_{XPS}$ |
|-------------------|-----------------------|--------------------------|
| 0 min             | 0,18 +/- 0,02         | 0                        |
| 1 min             | 0,61 +/- 0,06         | 0                        |
| 2 min             | 0,24 +/- 0,02         | 0                        |
| 10 min            | 0,52 +/- 0,05         | 0                        |
| 1 h               | 1,12 +/- 0,11         | 0,08 +/- 0,01            |
| 5 h               | 1,28 +/- 0,12         | 0,06 +/- 0,01            |
| 24 h              | 0,51 +/- 0,5          | 0,05 +/- 0,01            |



**Figure 92:** Evolution du rapport  $\frac{Cr}{Fe}_{XPS}$  au cours de l'oxydation mesuré par XPS (échelle log). L'analyse de l'échantillon non oxydé correspond au point 0,01 min

Il apparaît que le rapport  $\frac{Cr}{Fe}_{XPS}$  de l'échantillon oxydé 1 min est surévalué. Cette surévaluation est le fait du polissage trop long à la silice colloïdale. En effet, les observations en champ clair au MET montrent que le nombre de cristallites n'a pas augmenté tandis que la surface effective de la couche interne est plus grande que sur un échantillon plan. Ainsi, la proportion de photoélectrons issus de la couche interne d'oxyde est plus importante que celle de la couche externe sans que la quantité de cristallites ne soit modifiée. Ceci implique un rapport  $\frac{Cr}{Fe}_{XPS}$  apparemment plus grand. Le second résultat issu du tableau est la valeur du rapport  $\frac{Ni}{Cr+Fe}_{XPS}$ . Celle-ci est nulle ou très faible pour toutes les durées d'oxydation. Ce résultat confirme que, dans le cas des aciers inoxydables, le nickel ne participe pas à la formation des couches d'oxyde (mise en solution ou contre diffusion dans le métal).

A partir de la figure 92, on peut discerner trois tendances :

- De 0 min à 1 h d'oxydation : la teneur en chrome augmente traduisant un enrichissement en chrome des couches d'oxyde.

L'épaisseur de la couche interne d'oxyde est comprise entre 3 et 5 nm. Celle de la couche externe est comprise entre 10 et 12 nm. Le taux de recouvrement de la couche interne par les cristallites est proche de 50%. En considérant que la profondeur analysée est environ de 8 nm, nous pouvons conclure à un enrichissement rapide des couches d'oxyde en chrome.

- De 1 h à 5 h: l'enrichissement des couches d'oxyde en chrome est ralenti laissant apparaître l'influence de l'orientation cristallographique sur l'oxydation.

L'épaisseur de la couche interne reste équivalente mais la taille des cristallites composant la couche externe augmente (sur les grains orientés [111]). Ainsi, le rapport  $\frac{Cr}{Fe_{XPS}}$  devrait diminuer. Or, les grains orientés [111] correspondent à ceux possédant la cinétique d'oxydation la plus rapide. L'augmentation du rapport  $\frac{Cr}{Fe_{XPS}}$  traduit donc l'enrichissement en Cr des autres orientations cristallographiques.

- De 5 h à 24 h : Le rapport  $\frac{Cr}{Fe_{XPS}}$  décroît à cause de l'augmentation du taux de recouvrement des cristallites externe par rapport à la couche interne.

L'épaisseur de la couche interne reste stable. Cependant, la taille des cristallites ainsi que le taux de recouvrement augmente entre 5 h et 24 h. Ceci provoque la diminution du rapport  $\frac{Cr}{Fe_{XPS}}$ .

En résumé, les mesures XPS ont permis d'observer qualitativement une évolution chimique des couches d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation et de percevoir l'influence de l'orientation cristallographique :

- D'une minute à 5 h, il y a un enrichissement en chrome des couches d'oxyde avec des différences de cinétique dû à l'oxydation préférentielle de certaines orientations cristallographiques par rapport à d'autres.
- A partir de 5 h d'oxydation, les cristallites composant la couche externe prennent un volume de plus en plus important diminuant le rapport apparent  $\frac{Cr}{Fe_{XPS}}$ .

### 3. Mesure des évolutions chimiques par EFTEM

Pour chacun des échantillons oxydés, des images filtrées sur Fe, Cr, O et Ni ont été enregistrées sur une zone fine de la lame mince prélevée sur des grains orientés [111]. Les figures 93 et 94 présentent les images filtrées en énergie acquises pour chaque durée d'oxydation. Sur la figure 93, nous avons mesuré le profil de concentration de chaque espèce (trait rouge) pour situer les couches les unes par rapport aux autres. Le trait noir continu sur les profils correspond à l'interface entre le métal et la couche interne de l'oxyde et le trait noir en pointillé correspond à l'interface entre les deux couches d'oxyde.

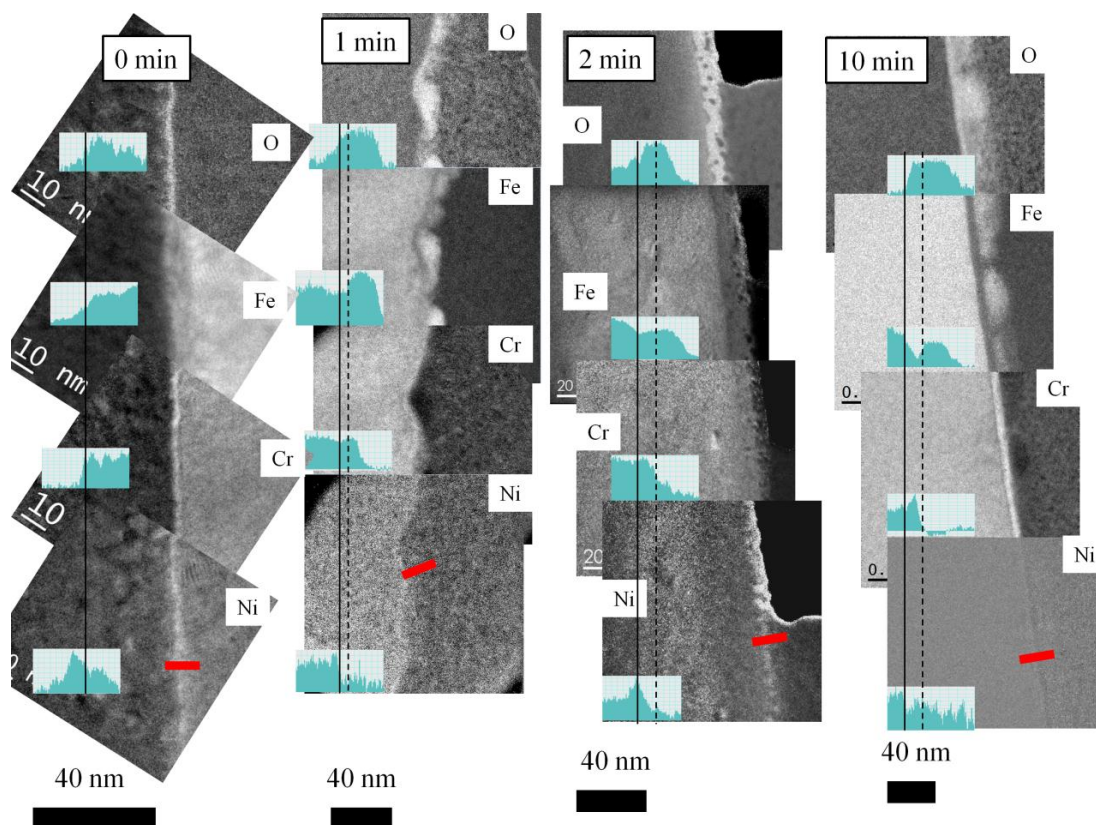


Figure 93 : Images EFTEM de l'échantillon non oxydé et oxydé de 1 à 10 min en milieu REP simulé (grain [111]).

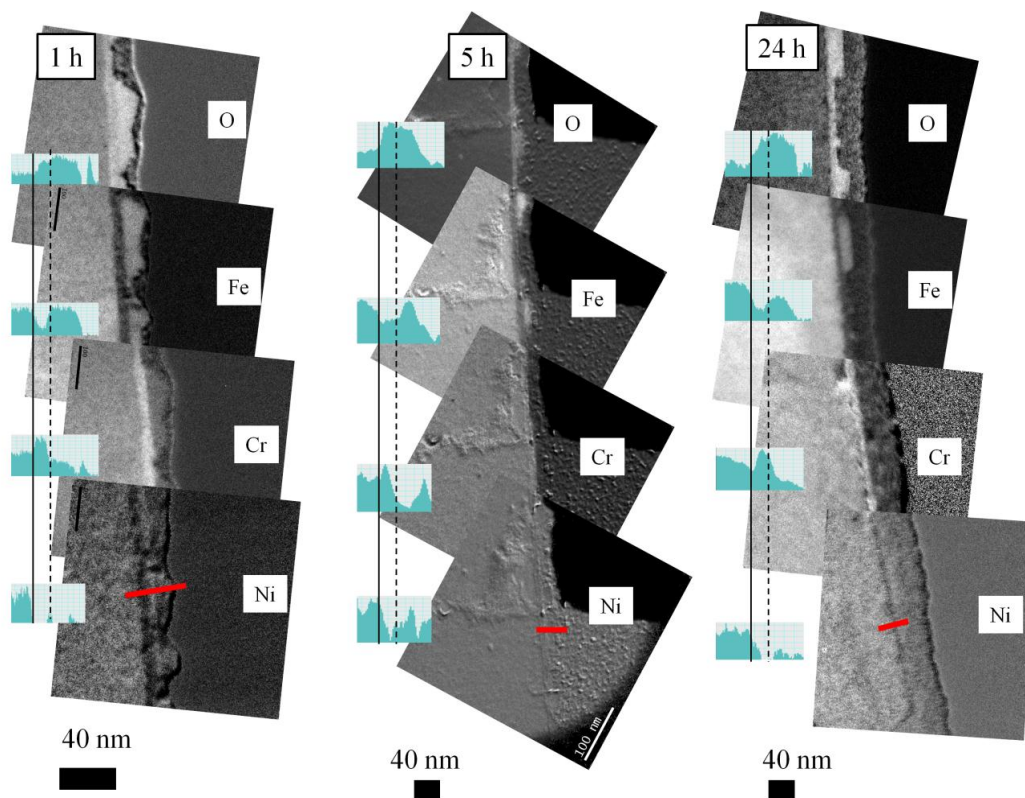


Figure 94 : Images EFTEM des échantillons oxydés de 1 à 24 h en milieu REP simulé (grain [111]).

Initialement, la couche amorphe est enrichie en chrome. Dès la première minute d'oxydation, une couche d'oxyde duplex se forme : la couche interne est uniformément enrichie en chrome et la couche externe se compose de cristallites riches en fer. Une fine couche de métal non oxydé et enrichie en nickel est observée à l'interface métal/oxyde. Après 10 min d'oxydation, elle n'est plus visible mais peut être mise en évidence à l'aide d'un profil (figure 93), échantillon oxydé 10 min. Au fur et à mesure de l'augmentation du temps d'oxydation, les épaisseurs des couches internes et externes augmentent comme cela avait été remarqué en imagerie en mode champ clair. Les enrichissements en fer et en chrome observés sur l'échantillon oxydé 1 min se confirment sur les échantillons à durée d'oxydation plus longue.

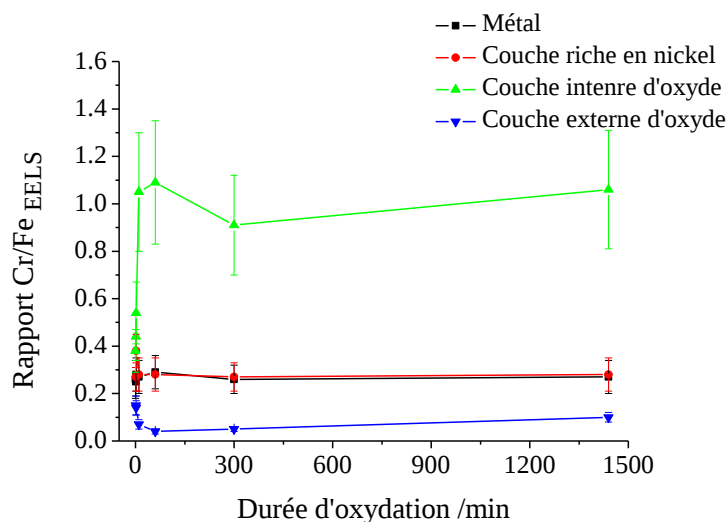
En résumé, en utilisant l'imagerie EFTEM, nous avons confirmé que la couche interne de l'oxyde est enrichie en chrome et que la couche externe est enrichie en fer. A l'interface métal/oxyde, une fine couche de métal, non oxydé, est enrichie en nickel.

#### 4. Quantification de la stœchiométrie par spectroscopie EELS.

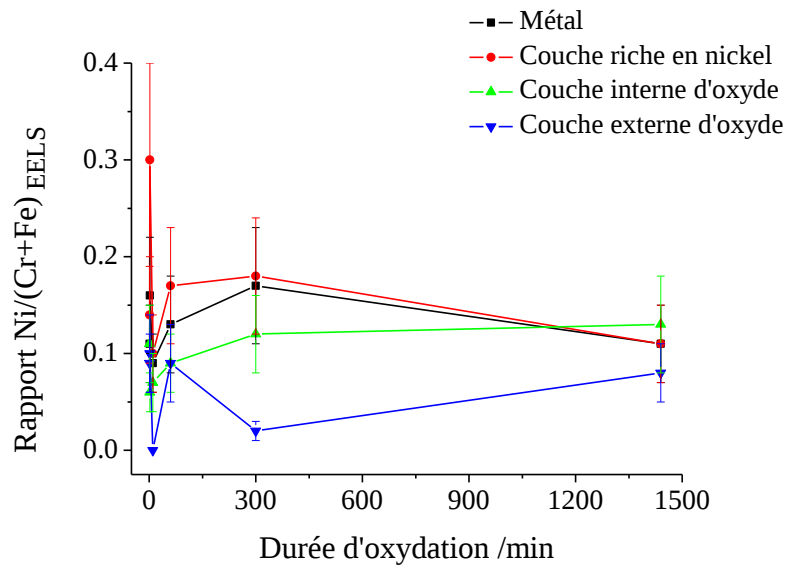
Les précisions quant au mode d'acquisition et au traitement des spectres sont données en annexe 3.

##### 4.1. Evolution des rapports $\frac{Cr}{Fe}_{EELS}$ et $\frac{Ni}{(Cr+Fe)}_{EELS}$

Les figures 95 et 96 présentent l'évolution des rapports  $\frac{Cr}{Fe}_{EELS}$  et  $\frac{Ni}{(Cr+Fe)}_{EELS}$  calculée par EELS dans le métal et les couches d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation.



**Figure 95:** Evolution du rapport  $\frac{Cr}{Fe}_{EELS}$  dans le métal et les couches d'oxyde en fonction de l'évolution de la durée d'oxydation.



**Figure 96:** Evolution du rapport  $\frac{Ni}{(Cr+Fe)_{EELS}}$  dans le métal et les couches d'oxyde en fonction de l'évolution de la durée d'oxydation.

Les rapports ont été calculés dans quatre zones caractéristiques identifiées par imagerie filtrée :

- Le métal (figure 95, en noir).
- La couche enrichie en nickel (figure 95, en rouge).
- La couche interne de l'oxyde (figure 95, en vert).
- La couche externe (figure 95, en bleu).

Dans la couche riche en nickel (observée au préalable par imagerie EFTEM), le rapport  $\frac{Cr}{Fe}_{EELS}$  reste identique à celui mesuré dans le métal. Le rapport  $\frac{Ni}{(Cr+Fe)_{EELS}}$  est supérieur dans la couche riche en nickel à celui du métal, confirmant l'enrichissement en nickel de cette zone sous le film passif. Dans la couche interne et externe d'oxyde, le rapport  $\frac{Ni}{(Cr+Fe)_{EELS}}$  est très faible (moins de 0,1). Ceci indique que le nickel diffuse très peu dans les couches d'oxyde. Dans les deux couches d'oxyde, le rapport  $\frac{Cr}{Fe}_{EELS}$  connaît deux tendances :

- De 1 à 10 min d'oxydation, la quantité de chrome dans la couche interne augmente jusqu'à la valeur de 1. A l'inverse, dans les cristallites, la quantité de chrome diminue jusqu'à devenir une espèce minoritaire dans cette couche (rapport  $\frac{Cr}{Fe}_{EELS}$  inférieur à 0,1).
- De 10 min d'oxydation à 24 h d'oxydation, les rapports  $\frac{Cr}{Fe}_{EELS}$  et  $\frac{Ni}{(Cr+Fe)_{EELS}}$  sont stables. Dans la couche interne d'oxyde, le rapport  $\frac{Cr}{Fe}_{EELS}$  est de 1 tandis que les cristallites externes sont très proches de la magnétite.

#### 4.2. Enrichissement en nickel de la couche sous-jacente aux oxydes

La couche enrichie en nickel dans le métal, observée en imagerie filtrée, a été confirmée en spectroscopie EELS. Nos observations permettent de conclure que cette couche n'est pas oxydée. L'observation de cette couche a déjà été mentionnée par Lozano-Perez [59-61], Delabrouille [7] et Couvant et al [18]. Lozano-Perez explique sa formation par un mécanisme de diffusion inverse depuis la couche interne d'oxyde. Le nickel diffuserait dans la couche interne de l'oxyde aux tous premiers stades de l'oxydation puis une diffusion inverse se produirait engendrant un enrichissement en nickel sous le film passif.

Nous étudions en précision cet enrichissement en nickel dans le chapitre V partie E.

En résumé, la quantification des espèces présentes dans les couches d'oxyde par spectroscopie EELS ont permis de décrire complètement le film passif. La couche interne est ainsi composée d'une spinelle  $\text{Fe}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$  et la couche externe de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Un enrichissement en nickel sous le film passif est observé. Ce dernier n'est dû qu'à la diffusion du chrome et du fer depuis le métal vers les couches d'oxyde.

## 5. Bilan : Evolution chimique des couches d'oxyde au cours de l'oxydation

Les résultats obtenus par spectroscopie Raman, XPS, EFTEM et EELS ont permis de quantifier l'évolution chimique des couches d'oxyde au cours de l'oxydation et d'évaluer l'influence de l'orientation cristallographique sur cette évolution :

- **La couche interne de l'oxyde est riche en chrome ( $\frac{Cr}{Fe_{EELS}} = 1$  après 5 h d'oxydation).**
- **La couche externe de l'oxyde est riche en fer (stœchiométrie proche de la magnétite,  $\frac{Cr}{Fe_{EELS}} \sim 0,05$ ).**
- **Pour les grains orientés [111], la couche interne s'enrichit en Cr du début jusqu'à 10 min d'oxydation.**
- **Pour les autres grains, la couche interne s'enrichit en Cr du début jusqu'à 1 h d'oxydation.**
- **Il y a croissance massive des cristallites après 5 h d'oxydation.**
- **Il y a création d'une couche non oxydée riche en nickel sous le film passif.**

### 5.1. *Influence de l'évolution chimique sur le déplacement de la raie en spectroscopie Raman.*

Nous avons présenté l'évolution de la raie principale en spectroscopie Raman dans le paragraphe III.C.1. Par la connaissance des rapports  $\frac{Cr}{Fe_{EELS}}$  dans les couches internes et externes de l'oxyde, nous pouvons discuter avec plus de précision de l'évolution de la raie principale des spectres Raman. Nous reprenons les différentes séquences identifiées :

- A 1 min d'oxydation, nous avons expliqué que le signal était seulement dû aux cristallites riches en fer. La différence de position des deux raies par rapport au standard de magnétite s'explique alors par la quantité de chrome dans ces dernières ( $\frac{Cr}{Fe_{EELS}} = 0,15$ ).
- De 2 min jusqu'à 1 h d'oxydation, le déplacement de la raie traduisait la cristallisation de la couche interne. Bien que les cristallites externes s'enrichissent en fer, la contribution d'une spinelle enrichie en chrome ( $\frac{Cr}{Fe_{EELS}}$  de la couche interne entre 0,6 et 1) entraîne un déplacement des raies principales.
- A partir de 5 h d'oxydation, nous observons la croissance des cristallites externes. En effet, après 5 h d'oxydation, les couches sont cristallisées et en équilibre. Le déplacement des raies résulte de l'augmentation de la proportion de magnétite par rapport à la couche riche en chrome.
- Après 24 h, la proportion de cristallites était majoritaire par rapport à la couche interne. En effet, celles-ci possèdent quasiment la même stœchiométrie que la magnétite, d'où une position de raie très proche du standard.

### 5.2. *Quantification des couches d'oxyde par XPS*

Les résultats obtenus par XPS permettent d'évaluer l'évolution chimique des couches d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation et de percevoir les effets d'orientation cristallographique sur cette évolution ; l'analyse quantitative des résultats est moins aisée. A partir des analyses en spectroscopie EELS (permettant de calculer le rapport  $\frac{Cr}{Fe_{EELS}}$  dans les couches d'oxyde), du taux de recouvrement calculé en imagerie MEB, il

est possible de remonter au rapport  $\frac{Cr}{Fe}_{XPS,calculé}$  qui devrait être trouvé par analyse XPS (en prenant en compte une incertitude de 10% inhérente à la technique). L'équation (1) précise ce calcul.

$$\frac{Cr}{Fe}_{calculé} = \tau_{cristallites} \cdot \frac{Cr}{Fe_{EELS\ cristallites}} + (1 - \tau_{cristallites}) \cdot \frac{Cr}{Fe_{EELS\ couche\ interne}} \quad (1)$$

Où  $\tau_{cristallites}$  correspond au taux de recouvrement des cristallites sur la couche d'oxyde interne.

Dans le cas de l'échantillon oxydé 1 h on obtient:

- $\tau_{cristallites} = 0,65 \pm 0,01$
- $\frac{Cr}{Fe_{EELS\ cristallites}} = 0,04 \pm 0,01$
- $\frac{Cr}{Fe_{EELS\ couche\ interne}} = 1,09 \pm 0,26$

Ainsi  $\frac{Cr}{Fe}_{calculé} = 0,41 \pm 0,21$ . Cette valeur est bien inférieure à celle mesurée par analyse XPS ( $\frac{Cr}{Fe}_{XPS} = 1,12 \pm 0,11$ ).

Si l'incertitude liée à cette mesure est très grande, la mesure expérimentale du rapport  $\frac{Cr}{Fe}_{XPS}$  est bien supérieure à la valeur calculée attendue. En effectuant ce calcul pour les échantillons oxydés, il s'avère, dans tous les cas, qu'il y a surestimation par l'analyse XPS du rapport  $\frac{Cr}{Fe}_{XPS}$ . Sans pouvoir avancer d'explication, il semble que cet effet soit lié à la topologie des échantillons (des analyses menées sur des surfaces planes n'indiquant aucune surestimation des résultats). Des résultats similaires, non publiés, ont déjà été observés au CEA<sup>5</sup> et montre une surestimation du rapport  $\frac{Cr}{Fe}_{XPS}$ .

---

<sup>5</sup> S. Perrin, CEA/DEN/DANS/DPC/SCCME/LECA, communication privée

## D. Séquence d'oxydation de l'acier 316L en milieu REP simulé

A partir des résultats présentés dans ce chapitre, les mécanismes d'oxydation pour l'acier 316L en milieu REP peuvent être proposés. La figure 97 présente la séquence d'oxydation déduite des résultats présentés dans ce chapitre.

### 1. Evolution de la structure cristallographique au cours de l'oxydation

Initialement, la couche d'oxyde instantanément formée à l'air est amorphe.

Dès le contact avec le milieu oxydant, ce film passif se transforme en une couche duplex de type spinelle cubique à face centrée de type  $AB_2O_4$  et de paramètre de maille 8,37 Å. La couche interne est formée d'un film homogène amorphe recouvrant l'échantillon, d'une épaisseur de 3 nm. Des cristallites composent la couche externe de cet oxyde. Celles-ci sont de forme globulaire et de petite taille (10 nm).

A partir de 2 min d'oxydation, on observe une nanocristallisation de la couche interne de l'oxyde en grains de 2 nm de diamètre de structure spinelle  $AB_2O_4$ . Certains grains possèdent une relation d'orientation cristallographique avec le substrat. Les cristallites de la couche externe ne changent ni de forme ni de taille.

Après 10 min en milieu corrosif, la couche interne formée sur les grains orientés [111] évolue d'une structure nanocristalline à une structure monocristalline. La tendance observée sur le film passif formé sur le grain [111] se poursuit : les couches d'oxyde formées sur les autres grains cristallisent à leur tour. La couche interne d'oxyde est en relation d'orientation cristallographique avec le substrat. Les cristallites composant la couche externe deviennent de plus en plus facettées.

Au-delà de 10 min d'oxydation, les principales étapes de l'oxydation sont établies. Le régime de cristallisation entamé à 2 min d'oxydation se termine pour l'ensemble de l'échantillon. L'épaisseur du film interne croît de 3 nm à plus de 10 nm. La couche interne devient alors monocristalline sur tout l'échantillon. Une relation d'orientation de type cube sur cube existe entre la couche interne d'oxyde et le métal quel que soit l'orientation du grain sous-jacent. Enfin, les cristallites deviennent prépondérantes sur la couche interne à partir de 5 h d'oxydation. Celles-ci sont très facettées et fortement influencées par l'orientation des grains sous-jacents.

### 2. Evolution chimique des couches d'oxyde au cours du processus de cristallisation

De manière générale, il est reconnu que le chrome est un élément protecteur contre la corrosion généralisée sur les aciers. L'évolution du rapport  $\frac{Cr}{Fe_{EELS}}$  (mesurée par EELS) joue un rôle primordial dans la séquence d'oxydation de l'acier 316L en milieu REP.

Initialement, la couche amorphe formée à l'air est enrichie en chrome à raison d'un rapport  $\frac{Cr}{Fe_{EELS}} = 0,33$ . Cette quantité de chrome dans le film passif permet une protection suffisante contre l'oxydation au milieu ambiant.

A partir d'une minute d'oxydation, la couche interne s'enrichit en chrome par rapport au film passif initial. Le rapport  $\frac{Cr}{Fe_{EELS}}$  passe alors de 0,33 à 0,45. En parallèle, les cristallites de la couche externe sont riches en fer mais contiennent une proportion non négligeable de chrome ( $\frac{Cr}{Fe_{EELS}} = 0,15$ ).

Après 2 min d'oxydation, une diffusion du chrome depuis les cristallites vers la couche interne et du fer depuis la couche interne vers les cristallites se met en place. Ceci entraîne un enrichissement de la couche interne en chrome et des cristallites en fer ( $\frac{Cr}{Fe_{EELS}}$  de 0,55 dans la couche interne et  $\frac{Cr}{Fe_{EELS}}$  de 0,14 dans les cristallites).

Au bout de 10 min d'oxydation, l'état d'équilibre chimique pour les orientations [111] est atteint. Il y a autant de chrome que de fer dans la couche interne d'oxyde alors que dans la couche externe le rapport est de 0,05. Cet état d'équilibre n'est pas atteint pour toutes les orientations cristallographiques.

Enfin, à partir d'une heure d'oxydation, toutes les orientations cristallographiques ont atteint leur état d'équilibre. La couche interne est alors composée de l'espèce  $Fe_{1,5}Cr_{1,5}O_4$  et la couche externe de magnétite ( $Fe_3O_4$ ). La diminution du rapport  $\frac{Cr}{Fe_{EELS}}$  n'est due qu'à l'augmentation de la quantité de spinelle par rapport à la couche interne d'oxyde.

Dès le début de l'oxydation, le fer et le chrome diffusent dans les couches d'oxyde à partir du métal et forment une couche non oxydée enrichie en nickel.

### 3. Influence de l'orientation cristallographique sur la cinétique d'oxydation.

Si, au départ, notre hypothèse était que l'orientation cristallographique influençait directement l'épaisseur des couches d'oxyde, les observations de la séquence de cristallisation au tout premier stade de l'oxydation laissent penser que l'orientation cristallographique agit sur la cinétique de cristallisation.

Les observations microscopiques ont permis de décrire la séquence de cristallisation de la formation des couches d'oxyde selon l'orientation [111]. Or, grâce aux caractérisations macroscopiques, nous avons pu voir qu'à des étapes précises, certains grains ne réagissaient pas de la même manière. C'est, par exemple, le cas à 10 min d'oxydation. Les grains orientés suivant l'axe [111] possèdent une couche interne d'oxyde monocristalline. Le rapport  $\frac{Cr}{Fe_{EELS}}$  est de 1. Les observations en spectroscopie Raman et en XPS montrent une évolution entre la durée d'oxydation de 10 min et de 1 h. Or, d'après les observations microscopiques, l'état d'équilibre est atteint après 10 min d'oxydation. Cette évolution provient donc de la différence de cinétique d'oxydation entre les différentes orientations cristallographiques du métal. Cette hypothèse est confirmée par la visualisation des effets cristallographiques au MEB qu'après 24 h d'oxydation. Ces hypothèses, quant à l'influence de l'orientation cristallographique sur la cinétique d'oxydation, seront complétées lors de l'étude précise des relations d'épitaxie existant entre les orientations principales de l'acier 316L et les couches d'oxyde qui les recouvrent.

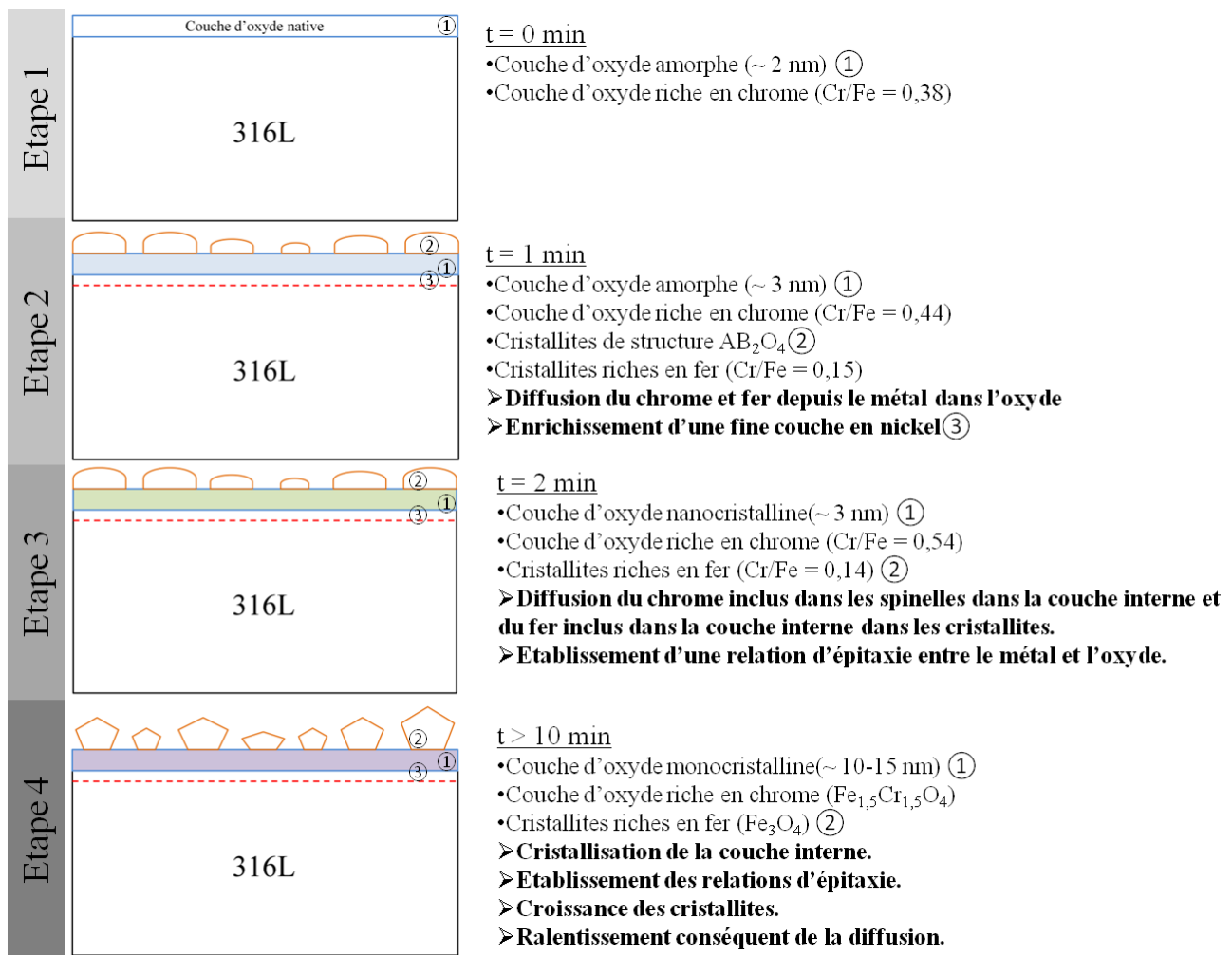


Figure 97: Séquence d'oxydation de l'acier 316L en milieu REP simulé.



## Chapitre IV – Caractérisation des couches d'oxyde par microscopie électronique en transmission corrigée.

Dans le chapitre III, nous avons identifié une séquence d'oxydation pour la couche interne de l'oxyde. Nous avons mis en évidence une relation cristallographique de type cube sur cube entre la couche interne de l'oxyde et le métal sous-jacent. Par ailleurs, nous avons aussi déterminé que les couches d'oxyde étaient composées de spinelles  $AB_2O_4$ . Nous avons évalué, dans le chapitre III, que le caractère protecteur du film d'oxyde est lié aux propriétés de l'interface métal/oxyde (relation d'orientation cristallographique) et à la chimie du film passif (qui gouverne la structure cristallographique de la spinelle). Ainsi, dans ce chapitre nous étudions plus en détails :

- Les propriétés de l'interface métal/oxyde à savoir :
  - ✓ La relation d'orientation entre le métal et la couche interne de l'oxyde pour un grain orienté [111].
  - ✓ La relation d'orientation pour les autres orientations des grains ([110] et [100]).
- La chimie du film d'oxyde:
  - ✓ La valence des ions fer dans les couches internes et externes d'oxyde au cours de l'oxydation.
  - ✓ Le type de spinelle compose ces couches d'oxyde : normale, inverse ou intermédiaire.

## A. Etude des relations d'épitaxie métal-oxyde interne.

Pour analyser les relations d'orientation entre l'acier 316L et la couche d'oxyde interne, nous avons observé en HRTEM l'interface pour les trois orientations caractéristiques du métal [111], [110] et [100]. Le traitement de ces images à l'aide du logiciel Astar nous a permis de déterminer pour chacune l'orientation de l'oxyde par rapport au métal.

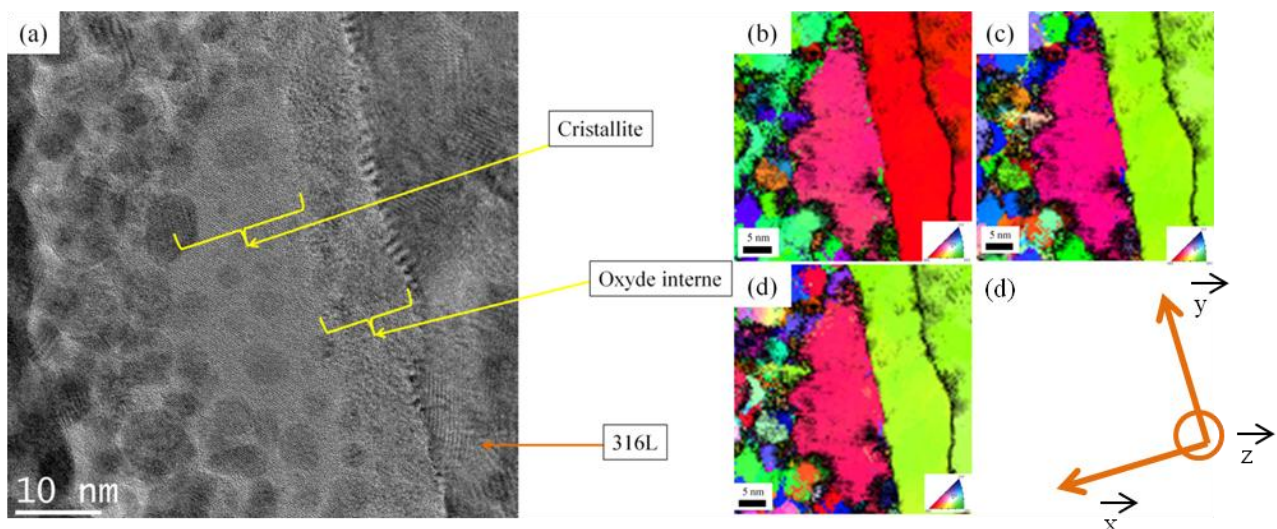
Les trois orientations du métal étudiées ci-après sont :

- Une surface orientée suivant la normale au grain d'orientation [111].
- Une surface orientée suivant la normale au grain d'orientation [100].
- Une surface orientée suivant la normale au grain d'orientation [110].

### 1. Etude des relations métal/oxyde suivant la direction $\langle 111 \rangle$ .

#### 1.1. Rappel : Relation d'orientation cristallographique entre la couche interne d'oxyde et le métal.

L'analyse Astar des images HRTEM enregistrées le long de l'interface métal/oxyde interne suivant la direction  $\langle 111 \rangle$ , permet de montrer que la couche interne d'oxyde a la même orientation cristalline que le métal sous-jacent. Le « calcul » de cette orientation suivant les trois axes  $x$ ,  $y$ ,  $z$  d'observation (figure 98(d)). axe  $x$  : axe perpendiculaire au plan image, axe  $y$  : axe horizontal au plan image et axe  $z$  : axe transverse au plan image) montre que l'oxyde croît sur le métal avec une orientation de type cube sur cube (figure 98). La désorientation maximale entre les deux structures cristallines est inférieure à  $10^\circ$ .

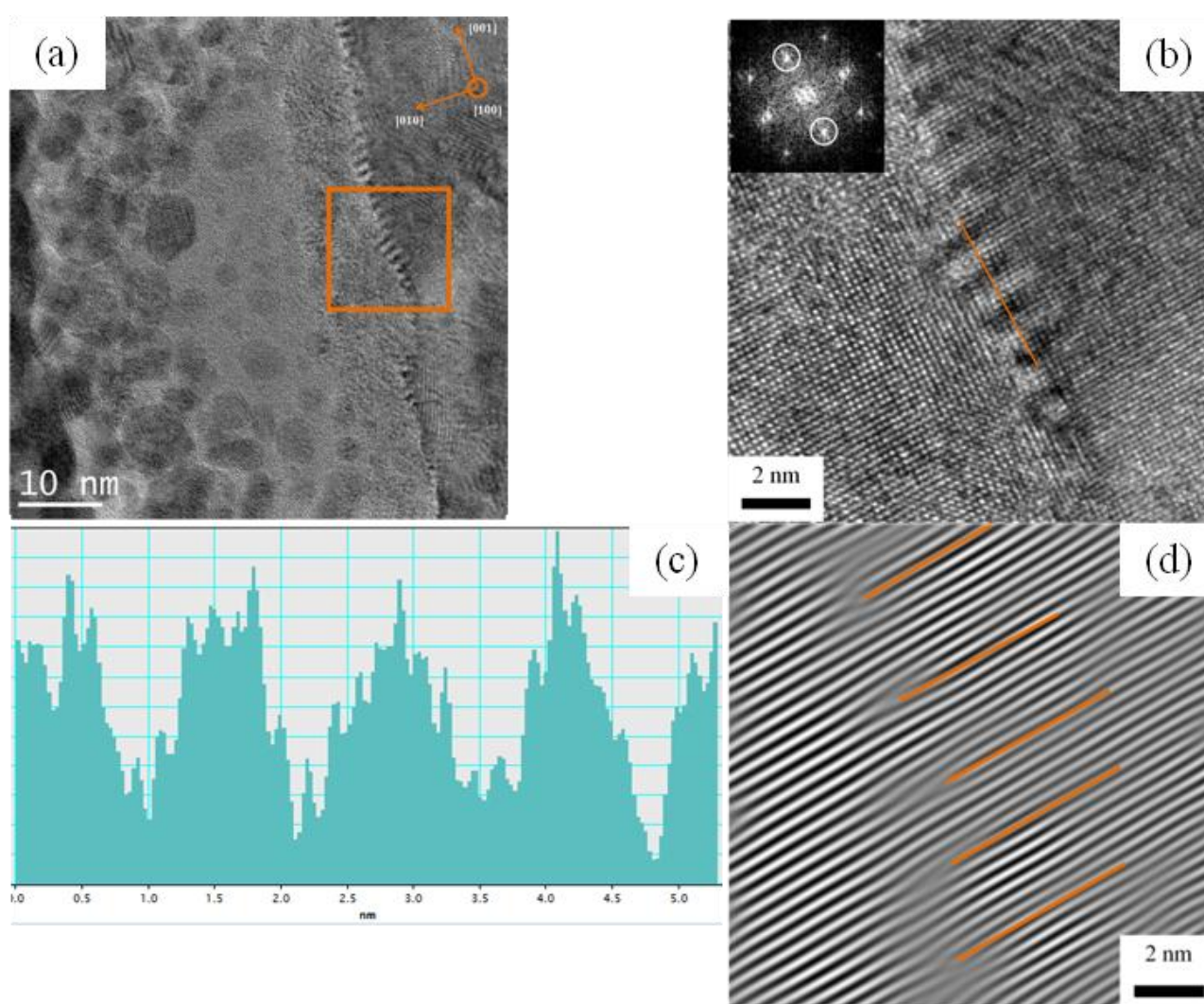


**Figure 98 :** Image HRTEM de l'échantillon oxydé 5 h en milieu REP simulé (grain [111], (a)). Cartographies d'orientation calculées suivant les axes  $z$  (b),  $x$  (c) et  $y$  (d) à l'aide du logiciel Astar. (d) : Orientation des axes de simulation.

#### 1.2. Etude de la relation d'orientation cristallographique à l'interface.

L'analyse de ces images HRTEM met également en évidence la présence de nombreux contrastes périodiques à l'interface. En mesurant la périodicité moyenne des contrastes observés (figure 99 (c)), on remarque que ceux-ci sont distants de  $1,3 \pm 0,8$  nm. L'image de Fourier inverse, correspondant à la zone

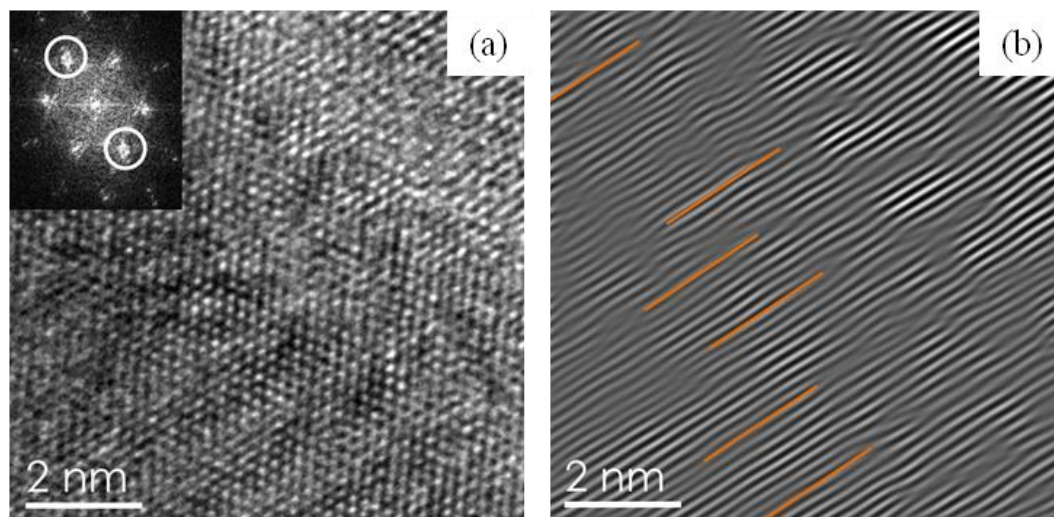
repérée en rouge sur l'image HRTEM (figure 99 (d) et calculée en sélectionnant les réflexions (002) et (00-2), montre la présence d'un réseau de dislocations coins parfaites à l'interface : il s'agit de dislocations d'accommodation. Ce réseau se caractérise par la formation d'une dislocation dans le métal tous les 7 plans atomiques correspondant à la distance mesurée auparavant. En traçant le circuit de Burgers autour de la dislocation, nous déterminons que celle-ci possède un vecteur projeté de Burgers  $\frac{1}{2} a_m \langle 100 \rangle$  ( $a_m$  : paramètre de maille du métal selon le plan (002)).



**Figure 99:** (a) : Image HRTEM de l'échantillon oxydé 5 h en milieu REP simulé (axe de zone [0-10]). (b) : Image HRTEM agrandie de la zone repérée en orange au niveau de l'interface métal oxyde et image de Fourier associée. Les réflexions encerclées correspondent aux plans (002) et (00-2). (c) : Profil effectué sur les moirés. La distance moyenne entre chacun est de 1,22 nm soit 7 rangées atomiques. (d) : Mise en évidence du réseau de dislocations formé à l'interface et favorisant la mise en épitaxie de la couche interne d'oxyde avec le métal.

Nous avons voulu déterminer le système des dislocations. En effet, dans le cas de dislocations d'accommodation, Trampert et al et Cazottes et al [62] ont mis en évidence un réseau ayant pour vecteur de Burgers  $\frac{1}{2} a_{Cu} \langle 100 \rangle$  (où  $a_{Cu}$  correspond au paramètre de maille du cuivre). Ces dislocations n'appartiennent alors plus au plan de glissement (111) et se propagent par un mécanisme de montée activé par la température (ou déplacement d'espèces chimiques). La seconde hypothèse est que le réseau de dislocations glisse dans les plans denses, auquel cas, le vecteur de Burgers est  $\frac{1}{2} a_m \langle 10-1 \rangle$ .

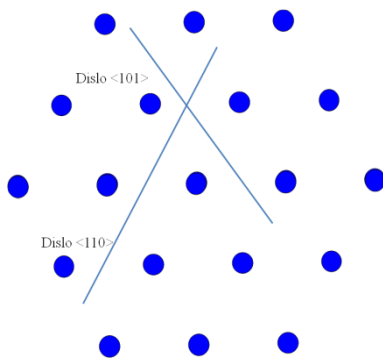
Pour connaître ce réseau de dislocations, nous avons tout d'abord observé en imagerie haute résolution l'interface métal oxyde selon un autre axe de zone ( $\langle 110 \rangle$  au lieu de  $\langle 100 \rangle$ ). La figure 98 présente les images haute résolution et les images de Fourier inverse correspondant à l'interface métal/oxyde observée suivant l'axe de zone  $\langle 110 \rangle$ . L'analyse de ces images montre un second réseau de dislocations. Cependant, Ernst [63] indique que, dans le cas de l'existence d'un réseau de dislocation de Burgers  $\frac{1}{2} a_m \langle 001 \rangle$ , l'observation de la même interface en microscopie haute résolution avec un axe de zone  $\langle 110 \rangle$  fait apparaître un contraste flou à cet interface pouvant mener à une mauvaise interprétation des dislocations d'accommodation. Ainsi, l'observation de l'interface métal/oxyde en imagerie haute résolution à l'aide d'un second axe de zone ne nous permet pas de déterminer le système de dislocations observé.



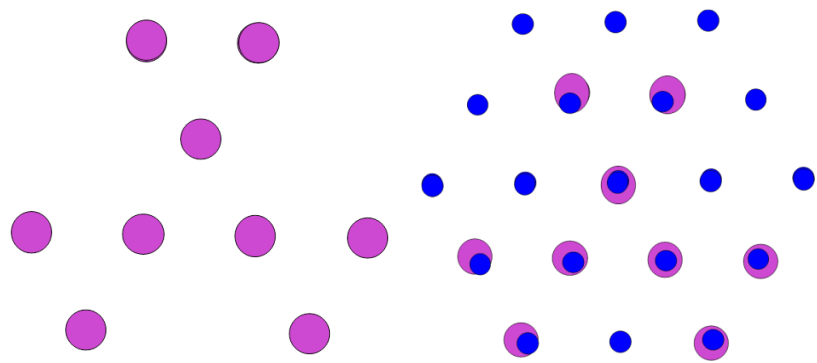
**Figure 100:** (a) : Zone agrandie de l'image haute résolution de l'échantillon oxydé 5 h en milieu REP simulé (axe de zone  $\langle 101 \rangle$ ). Les réflexions entourées en blanc dans l'image de Fourier correspondent aux plans (0-20) (020). (b) : Réseau de dislocations.

Connaissant l'orientation de la surface métallique sur laquelle l'oxyde a cristallisé, nous avons simulé les projections atomiques selon cette direction (figure 99). L'observation de ces projections montre que, pour que la relation d'épitaxie s'établisse, un second réseau de dislocations est nécessaire. En effet, le réseau de dislocation observé en figure 99 permet de distordre le réseau métallique suivant une seule direction. Il est nécessaire d'avoir un second réseau de dislocation afin de pouvoir envisager une relation d'épitaxie.

Ainsi, le réseau de dislocations observé sur la figure 100 ne correspond pas à l'interaction du premier réseau mais bel et bien à un second réseau de dislocations.



**Figure 101:** Alignement des atomes à l'interface métal (bleu) et oxyde (violet) suivant la direction  $\langle 111 \rangle$  du métal.



**Figure 102 :** Superposition du réseau du métal et de l'oxyde suivant la direction  $\langle 111 \rangle$ .

Cependant, cette conclusion ne nous permet pas de connaître avec certitude le vecteur de Burgers des deux réseaux de dislocations. Pour résoudre ce problème, nous avons calculé le désaccord paramétrique résiduel après la mise en place des deux réseaux pour chacun des vecteurs envisagé.

Le désaccord paramétrique est donné par l'équation (14).

$$\varepsilon_{[111]} = \frac{|a_{[111]}^{\text{métal}} - a_{[111]}^{\text{oxyde}}|}{a_{[111]}^{\text{métal}}} \quad (14)$$

Où :

- $a_{[111]}^{\text{métal}} = 2,52\text{\AA}$  représente la distance interatomique dans le métal suivant la direction  $[111]$ .
- $a_{[111]}^{\text{oxyde}} = 2,95\text{\AA}$  représente la distance interatomique dans l'oxyde suivant la direction  $[111]$ .

On trouve  $\varepsilon_{[111]} = 17\%$ .

Il est généralement admis que pour qu'une phase monocristalline soit en épitaxie avec un grain sous-jacent, il faut que le désaccord paramétrique soit inférieur à 3%. Pour calculer le désaccord paramétrique résiduel, il est nécessaire de connaître la projection du vecteur de Burgers sur la surface en relation d'épitaxie ( $(111)$  dans notre cas). Celle-ci, ainsi que les calculs des désaccords paramétriques sont donnés dans le tableau 15.

**Tableau 15 :** Calcul du désaccord paramétrique résiduel après la mise en place d'un réseau de dislocations selon le vecteur de Burgers.

| Vecteur de Burgers                                                               | Angle entre la surface (111) et le vecteur de Burgers. | Distance accommodée                 | Désaccord paramétrique résiduel |
|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| $\frac{1}{2} a_m \langle 001 \rangle$ et $\frac{1}{2} a_m \langle 010 \rangle$   | $54,74^\circ$                                          | $\frac{a}{2} \cos 54,74 = 1,031.03$ | 10,6%                           |
| $\frac{1}{2} a_m \langle 10-1 \rangle$ et $\frac{1}{2} a_m \langle -110 \rangle$ | $90^\circ$                                             | $\frac{a\sqrt{2}}{2} = 2,54$        | 2,33%                           |

Il apparaît que, dans le cas de la mise en place de dislocations de vecteur de Burgers  $\frac{1}{2} a_m \langle 001 \rangle$  et  $\langle 010 \rangle$ , le désaccord paramétrique résiduel est trop important pour permettre une relation d'épitaxie. Ainsi, le vecteur de Burgers du réseau de dislocation mis en évidence est  $\frac{1}{2} a_m \langle 10-1 \rangle$  et  $\frac{1}{2} a_m \langle -110 \rangle$ . Les observations effectuées en HRTEM ont montré que la déformation élastique résiduelle était entièrement localisée dans le métal : ce résultat corrobore l'hypothèse faite lors de la caractérisation chimique des oxydes en spectroscopie Raman.

Il est alors possible de calculer l'espacement entre deux lignes de dislocations (équation (15)).

$$S_d = \left(\frac{1}{\varepsilon}\right) |\vec{b}| \quad (15)$$

En utilisant la mesure du désaccord paramétrique, on trouve :  $S_d = 1,48$  nm. Cette valeur est proche de celle mesurée sur la figure 99.

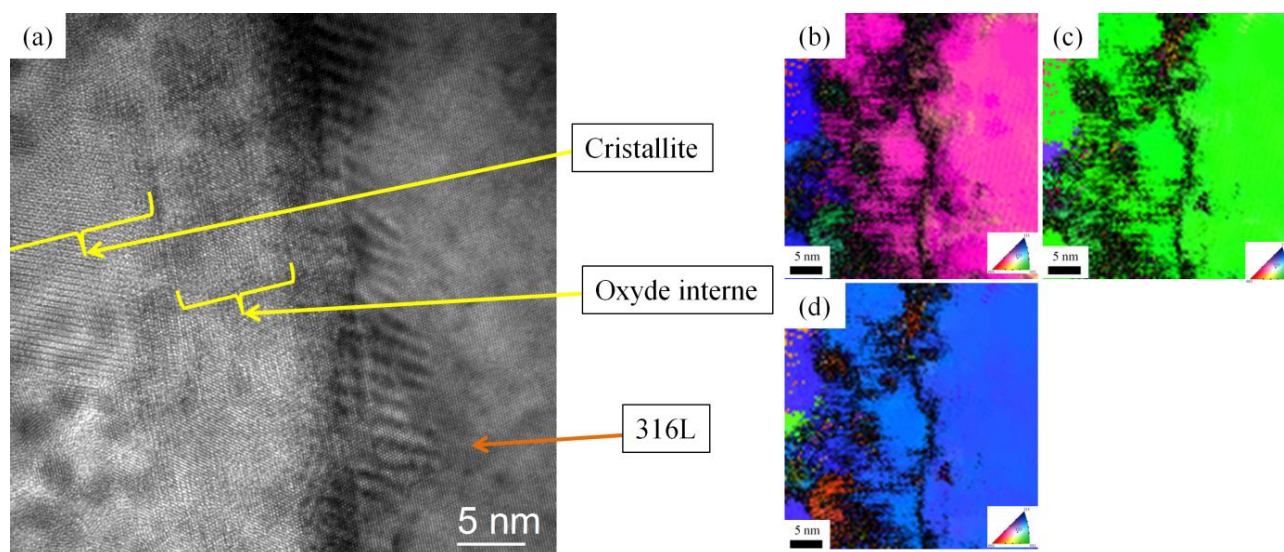
La mise en épitaxie des deux réseaux par simple déformation élastique résiduelle devient alors possible. Des mesures à partir des images HRTEM ont montré que celles-ci étaient uniquement localisées dans le métal. Ce résultat corrobore l'hypothèse selon laquelle le déplacement de la raie principale observé en spectroscopie Raman (paragraphe III.C.1) est dû à une évolution de la chimie des oxydes et non à la formation de contrainte dans l'oxyde.

En résumé, l'observation et l'interprétation d'images haute résolution enregistrées suivant deux axes de zones le long de l'interface métal/oxyde montrent qu'il existe une relation d'épitaxie entre la couche interne d'oxyde et le substrat. Grâce à la création de deux réseaux de dislocations, le désaccord paramétrique théorique entre le métal et l'oxyde diminue de 17% à 2,5%. La déformation élastique métallique compense alors cet écart paramétrique.

Par cette étude, nous faisons l'hypothèse, pour les autres orientations métalliques, que les dislocations seront des dislocations glissiles.

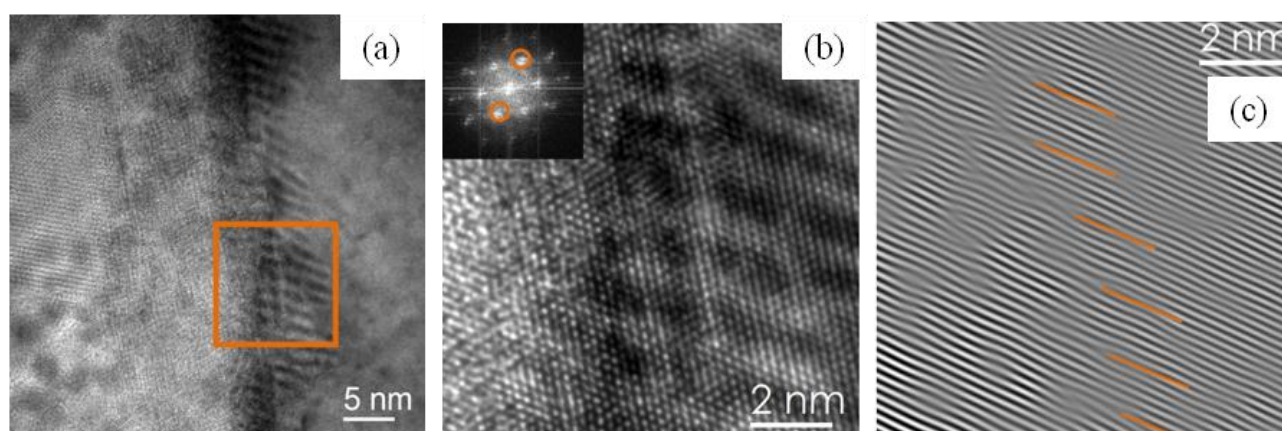
## 2. Etude des relations métal/oxyde suivant la direction $\langle 100 \rangle$ .

De la même façon, nous avons analysé la structure atomique de l'interface métal/oxyde suivant la direction  $\langle 100 \rangle$  pour l'échantillon oxydé 5 h. La figure 103 présente une image haute résolution de l'interface suivant cet axe ainsi que les cartographies d'orientation calculées suivant les axes x, y et z avec le logiciel Astar.



**Figure 103 :** (a) : Image HRTEM de l'échantillon oxydé 5 h en milieu REP simulé (grain orienté [100], axe de zone  $\langle 110 \rangle$ ). Cartographies d'orientation calculées suivant l'axe x (b), z (c) et y (d) avec le logiciel Astar.

Les cartographies d'orientation mettent en évidence une relation de type cube sur cube entre le métal et la couche interne d'oxyde. Un réseau de franges de contrastes est aussi identifié à l'interface. L'image de Fourier inverse calculée en sélectionnant les réflexions  $(-11-1)$  et  $(1-11)$ , montre la présence de dislocations coin avec une périodicité de 6 plans (figure04).



**Figure 104:** (a) : Image HRTEM de l'échantillon oxydé 5 h en milieu REP (grain [100]). (b) : Image agrandie de l'interface métal/oxyde et image de Fourier associée (encarté). (c) : Images de Fourier inverse à partir des réflexions  $(-11-1)$  et  $(1-11)$ .

Ce réseau de dislocations se caractérise par un vecteur de Burgers  $\frac{1}{2} a_m \langle 110 \rangle$ . Pour cet échantillon, des images HRTEM n'ont été acquises que suivant une direction. Nous n'avons, par conséquent, pas pu déterminer expérimentalement les relations d'épitaxie entre le métal et l'oxyde suivant cet axe. Afin d'identifier un éventuel second réseau, nous avons simulé les interfaces métal et oxyde suivant la direction  $\langle 100 \rangle$  (figure 105) à partir des plans atomiques en coïncidence à l'interface.

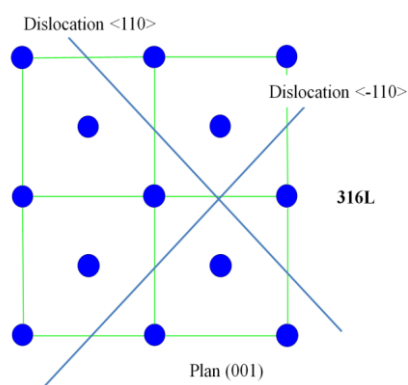


Figure 105: Coupe suivant le plan (100) du métal 316L et de l'oxyde interne. L'introduction de dislocations de vecteur de Burgers  $\frac{1}{2} a_m \langle 110 \rangle$  et  $\frac{1}{2} a_m \langle -110 \rangle$  permet d'identifier une relation d'épitaxie entre les deux phases.

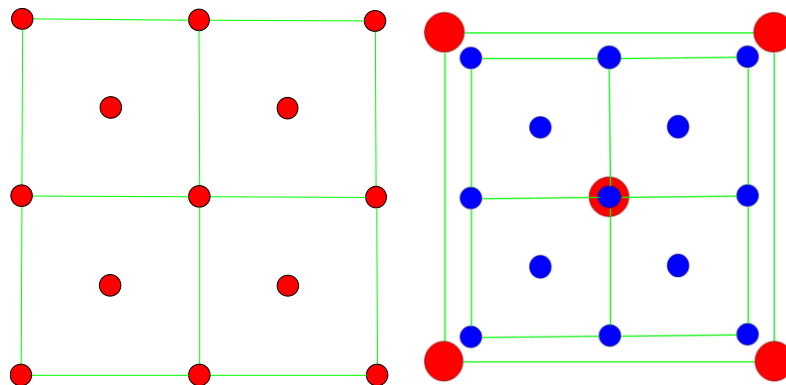


Figure 106 : Superposition du réseau cristallographique de l'oxyde (en rouge) et du réseau métallique (en bleu) selon l'orientation [100].

La superposition des deux types de surfaces indique que la relation d'épitaxie n'est possible que s'il existe un second jeu de dislocations. Le vecteur de Burgers de ce second réseau est  $\frac{1}{2} a_m \langle -110 \rangle$ . On peut remarquer que, dans le cas de l'orientation [100], la relation d'épitaxie est plus compliquée à établir à l'interface métal/oxyde que dans le cas de l'orientation [111]. Ceci est lié au fait que la distance entre deux rangées d'atomes de l'oxyde correspond à deux fois la distance entre deux rangées d'atomes du métal. La figure 6 présente cette superposition.

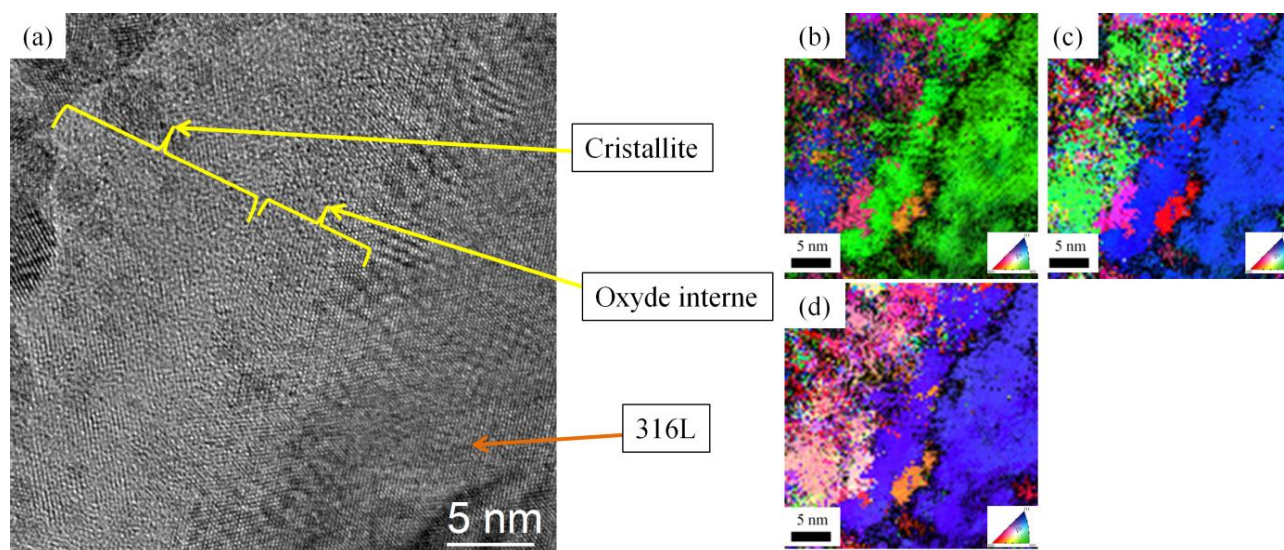
De la même manière que pour l'orientation [111], il est possible de calculer le désaccord paramétrique avec ou sans la présence des dislocations :

- $\varepsilon_{[111]} = 16,6\%$  avant la création du double réseau de dislocations.
- $\varepsilon_{[111]} = 4,4\%$  après la création du double réseau de dislocations.

En conclusion, dans le cas de la surface orientée suivant la direction  $\langle 100 \rangle$ , un double réseau de dislocations permet d'adapter les réseaux cristallins de l'oxyde et de métal et de créer une relation d'épitaxie entre les deux phases. Les dislocations se forment avec une périodicité égale à 6 plans, ce qui permet de réduire le désaccord paramétrique de 16% à 4 %.

### 3. Etude des relations métal/oxyde suivant la direction $\langle 110 \rangle$ .

Afin de compléter l'analyse des relations d'épitaxie entre la couche interne d'oxyde et le métal, nous avons étudié la surface du grain orienté suivant la direction  $\langle 110 \rangle$  pour l'échantillon oxydé 5 h. La figure 107 présente une image HRTEM des couches d'oxyde formées à la surface du métal ainsi que des cartographies d'orientation calculées suivant les 3 axes principaux (x, y et z). Nous observons qu'il existe aussi une relation de type cube sur cube pour cette orientation.



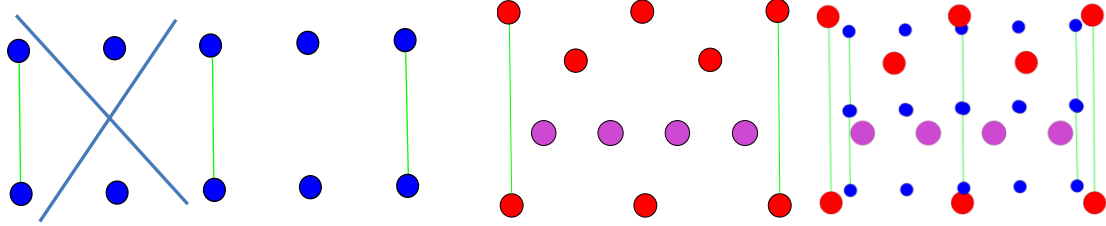
**Figure 107 :** (a) : Image HRTEM de l'échantillon oxydé 5 h en milieu REP simulé (grain orienté [110], axe de zone  $\langle 110 \rangle$ ). Cartographies d'orientation calculées suivant les axes z (b), x (c) et y (d) par le logiciel Astar.

La qualité de l'indexation des cartographies d'orientation est moins bonne que pour les orientations précédentes du fait de la dégradation de la lame mince sous le faisceau d'électrons. La structure cristalline devenait alors amorphe et des trous apparaissaient dans l'échantillon. Pour s'affranchir au mieux de ces dégâts d'irradiation, nous avons effectué la mise au point sur une zone proche de la couche d'oxyde puis enregistré une image avec une durée plus courte (0.5s au lieu de 1s). Dans ces conditions, les dégâts d'irradiation sont considérablement réduits mais la qualité de l'image est dégradée.

Les images de Fourier calculées à partir des réflexions (002) et (00-2) mettent en évidence, dans ce cas encore, l'existence d'un réseau de dislocations. Sa périodicité est réduite à 5 plans atomiques (figure 108). Il se caractérise par un vecteur de Burgers de  $\frac{1}{2} a_m \langle 101 \rangle$ .

**Figure 108 :** (a) Image HRTEM de l'échantillon oxydé 5 h (orientation [110], milieu REP). (b) Image agrandie de l'interface métal oxyde et image de Fourier inverse indiquant les réflexions sélectionnées (002) et (00-2) pour calculer l'image de Fourier inverse. (c) Image de Fourier inverse mettant en évidence un réseau de dislocations coins parfaites de périodicité de 5 plans atomiques.

Dans ce cas aussi, les images HRTEM n'ont été acquises que suivant une orientation du métal. Nous n'avons, par conséquent, pas pu déterminer expérimentalement la relation d'épitaxie entre le métal et l'oxyde dans cette direction. Des projections simulées des plans de l'oxyde et du métal suivant l'orientation [110] sont présentées sur la figure 109. La superposition des deux réseaux est représentée sur la figure 110. La superposition nous permet de déterminer le second réseau de dislocations pour cette orientation du substrat. Ce second réseau se caractérise par une périodicité de 5 plans et un vecteur de Burgers de  $\frac{1}{2} a_m \langle 110 \rangle$ .



**Figure 109 :** Coupe suivant le plan (110) du métal 316L et de l'oxyde interne. La formation des dislocations permet d'établir une relation d'épitaxie entre les deux phases

**Figure 110 :**  
Superposition du réseau cristallographique de l'oxyde (en rouge et violet) et du réseau métallique (en bleu) selon l'orientation [110].

Dans le cas de l'orientation [110], la relation d'épitaxie est beaucoup plus complexe à établir à l'interface métal/oxyde que dans les cas des autres orientations. Les désaccords paramétriques avant et après introduction des deux réseaux de dislocation sont :

- $\epsilon_{[110]} = 16,6\%$  avant l'introduction des dislocations.
- $\epsilon_{[110]} = 2,1 \%$  après l'introduction des dislocations.

Dans le cas de la surface orientée suivant [110], la relation d'épitaxie est plus complexe. Un double réseau de dislocations ayant pour vecteurs de Burgers  $\frac{1}{2} a_m <101>$  et  $\frac{1}{2} a_m <110>$  et une périodicité de 5 plans permettent une telle relation. Le désaccord paramétrique diminue alors de 16% à 2 %.

4. Bilan : Influence de l'orientation cristallographique sur la cinétique d'oxydation.

Le tableau 16 récapitule l'ensemble des résultats présentés ci-dessus.

**Tableau 16 : Récapitulatif des réseaux de dislocations mis en œuvre pour favoriser une relation d'épitaxie entre le métal et la couche interne de l'oxyde en fonction de l'orientation des grains.**

| Grain d'orientation | Périodicité | $\epsilon_{\text{théorique}}$ | $\epsilon_{\text{calculé}}$ | Vecteurs de Burgers                                                                            |
|---------------------|-------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| [111]               | 7           | 17%                           | 2,5%                        | $\frac{1}{2} \mathbf{a}_m \langle 101 \rangle / \frac{1}{2} \mathbf{a}_m \langle 110 \rangle$  |
| [100]               | 6           | 16%                           | 4%                          | $\frac{1}{2} \mathbf{a}_m \langle 110 \rangle / \frac{1}{2} \mathbf{a}_m \langle -110 \rangle$ |
| [110]               | 5           | 16,6%                         | 2,1%                        | $\frac{1}{2} \mathbf{a}_m \langle 101 \rangle / \frac{1}{2} \mathbf{a}_m \langle 110 \rangle$  |

Ces résultats sont les premiers à décrire l'effet de l'orientation cristallographique des grains du métal sur les relations d'orientation qui s'établissent entre le métal et l'oxyde interne dans le cas des aciers 316L en milieu REP simulé. Jusqu'alors, seuls quelques auteurs [8, 21, 42, 43, 46] avaient mentionné l'existence d'une relation d'orientation entre le film passif et le métal sous-jacent sans toutefois apporter de justifications expérimentales.

L'étude des relations d'épitaxie qui s'établissent entre l'acier 316L et la couche interne d'oxyde, nous montre que le principal changement qui a lieu lorsque l'orientation du métal varie, consiste en une variation du nombre de dislocations créées à l'interface pour accommoder la couche interne d'oxyde et le métal. Nous avons donc étudié l'effet de ces différences de relation d'épitaxie sur l'épaisseur de la couche d'oxyde. Le tableau 17 présente les mesures effectuées sur une lame mince prélevée sur un joint de grain [111]-[110] d'un échantillon oxydé 2 min.

**Tableau 17 : Epaisseur des couches d'oxyde sur l'échantillon oxydé 2 min en fonction de l'orientation du grain sous-jacent.**

| Orientation du grain | Epaisseur de la couche interne (nm) | Ecart-type (nm) | Epaisseur de la couche externe (nm) | Ecart-type (nm) |
|----------------------|-------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-----------------|
| [111]                | 3,45                                | 0,73            | 11                                  | 1,73            |
| [110]                | 2,35                                | 0,33            | 12                                  | 2,83            |

Ces résultats montrent que :

- L'épaisseur de la couche interne d'oxyde est plus faible sur le grain orienté [110] que sur le grain [111].
- L'épaisseur des cristallites est supérieure sur le grain orienté [110] que sur le grain orienté [111].

Il semble donc qu'une cristallisation plus lente de la couche interne ait pour effet de favoriser la croissance des cristallites externes. Ce résultat corrobore l'hypothèse selon laquelle la croissance des cristallites se fait par diffusion cationique (les ions métalliques sont transportés depuis le métal jusqu'au milieu oxydant où ils forment des composés proche de la magnétite). La discussion sur l'influence des relations d'épitaxie sur l'épaisseur de la couche d'oxyde sera effectuée dans le chapitre V.

En conclusion, ces résultats montrent :

- Que la cristallisation de la couche interne d'oxyde est plus ou moins rapide suivant l'orientation du métal : la cristallisation est plus rapide pour l'orientation [111] puis décroît pour les orientations [100] et [110].
- Que l'épaisseur de la couche interne d'oxyde est plus importante sur les grains [111] mais que les cristallites sont plus épaisses sur les grains [110].
- Que le film d'oxyde est non contraint : la déformation élastique étant localisée dans le métal. Cela corrobore l'hypothèse faite dans le chapitre III concernant l'analyse du déplacement de la raie principale en spectroscopie Raman : le déplacement de la raie principale sur les spectres est uniquement dû à l'évolution chimique des spinelles au cours de l'oxydation.

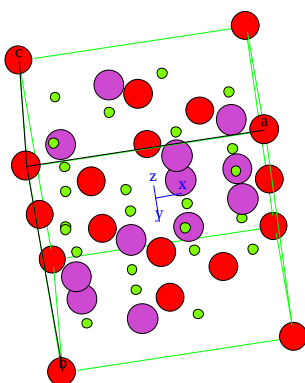
## B. Etude du degré d'oxydation du Fe dans les couches d'oxyde et identification du type de spinelle.

Les analyses cristallographiques (rayons X-rasants, spectroscopie Raman, HRTEM + Astar) présentées dans le chapitre III montrent que, dès les premières minutes d'oxydation, les couches internes et externes d'oxyde sont de type spinelle, cubique à face centrée, de stœchiométrie  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . Les analyses chimiques (EELS, XPS et spectroscopie Raman) indiquent, de plus, que leur composition chimique évolue de façon sensible au cours de l'oxydation. Ziemniak [12] explique, par une étude thermodynamique, que les couches interne et externe de l'oxyde forment un système instable. Celui-ci est constitué d'une spinelle inverse (couche externe) et normale (couche interne) où la stœchiométrie de la spinelle normale n'est pas à l'équilibre. La teneur en chrome de la couche interne est moins importante que celle prédit par la thermodynamique ( $\frac{\text{Cr}}{\text{Fe}} = 1$  au lieu de  $\frac{\text{Cr}}{\text{Fe}} = 2$ ). Le chrome assurant la tenue à la corrosion du métal, nous nous sommes interrogés sur la création et l'influence d'un tel système sur nos échantillons en étudiant les variations du degré d'oxydation dans les couches d'oxyde :

- Dans une première partie nous faisons quelques rappels sur :
  - ✓ La structure cristallographique des spinelles de type  $\text{AB}_2\text{O}_4$ .
  - ✓ La structure électronique de l'ion Fe.
  - ✓ Les méthodes d'analyse des raies  $\text{L}_{2,3}$  pour obtenir des informations sur le degré d'oxydation.
- La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale par spectroscopie EELS des structures fines du seuil Fe  $\text{L}_{2,3}$ , enregistrées sur des oxydes standards ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeO et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et sur les couches d'oxyde interne et externe formées dans nos échantillons.

### 1. Structure cristallographique des spinelles $\text{AB}_2\text{O}_4$ .

Ces spinelles de formule  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , cristallisent dans le système cubique de groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . Cette structure peut se décrire comme l'arrangement cubique face centrée d'anions, dans lequel 50% des sites octaédriques sont occupés par un cation et 1/8 des sites tétraédriques sont occupés par l'autre cation. Les atomes d'oxygène occupent un réseau cubique à face centrée (cfc) (figure 111).



**Figure 111 :** Maille d'une spinelle  $\text{AB}_2\text{O}_4$  normale. Les atomes d'oxygènes sont représentés en rouge, les atomes de A en rouge et les atomes de B en violet.

Afin d'avoir une représentation complète de la structure  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , il faut considérer 8 mailles cfc de l'oxygène ce qui représente 32 anions associés à 32 sites octaédriques et 32 anions associés à 64 sites tétraédriques. Une maille  $\text{AB}_2\text{O}_4$  contient donc 56 atomes d'oxygènes, 8 cations en site tétraédrique et

16 cations en site octaédrique. On classe les spinelles en 3 familles suivant la répartition des cations A et B dans la maille : les spinelles normales, les spinelles inverses et les spinelles intermédiaires.

En première approximation, la théorie du champ cristallin permet de prédire la position des métaux de transition dans la spinelle en fonction de leur charge. Ce graphique (figure 112) montre que le Cr se trouve toujours en position octaédrique avec une valence 3+. En s'appuyant sur ces résultats et connaissant les rapports en concentration de Cr/Fe dans nos couches d'oxyde, nous pouvons prédire le type de spinelle associé à chacune des couches d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation, ainsi que la formule qui la décrit. Les résultats de cette analyse sont rassemblés dans le tableau 18.

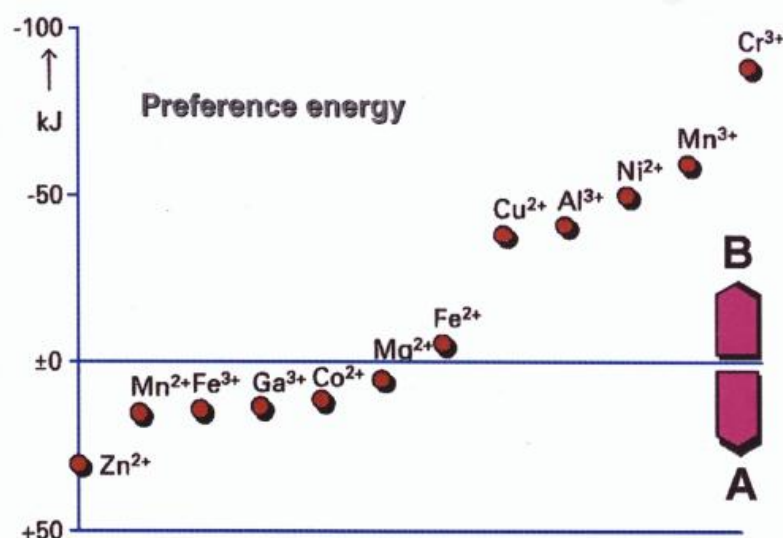


Figure 112 : Théorie du champ cristallin classant différents éléments de transition dans une spinelle de type  $AB_2O_4$ .

Tableau 18 : Type de spinelle selon la couche analysée en fonction de la durée d'oxydation

| Durée d'oxydation | $\frac{Cr}{Fe}_{interne}$ | Formule                                      | Type de spinelle | $\frac{Cr}{Fe}_{externe}$ | Formule                                             | Type de spinelle |
|-------------------|---------------------------|----------------------------------------------|------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------|------------------|
| 1 min             | 0,44                      | $[Fe^{2+}][Fe^{3+}_{1,1}Cr^{3+}_{0,9}]O_4$   | Normale          | 0,15                      | $[Fe^{3+}][Fe^{2+}Fe^{3+}_{0,6}Cr^{3+}_{0,4}]O_4$   | Inverse          |
| 2 min             | 0,54                      | $[Fe^{2+}][Fe^{3+}_{0,95}Cr^{3+}_{1,05}]O_4$ | Normale          | 0,14                      | $[Fe^{3+}][Fe^{2+}Fe^{3+}_{0,6}Cr^{3+}_{0,4}]O_4$   | Inverse          |
| 10 min            | 1,05                      | $[Fe^{2+}][Fe^{3+}_{0,45}Cr^{3+}_{1,55}]O_4$ | Normale          | 0,07                      | $[Fe^{3+}][Fe^{2+}Fe^{3+}_{0,8}Cr^{3+}_{0,2}]O_4$   | Inverse          |
| 1 h               | 1,09                      | $[Fe^{2+}][Fe^{3+}_{0,45}Cr^{3+}_{1,55}]O_4$ | Normale          | 0,04                      | $[Fe^{3+}][Fe^{2+}Fe^{3+}_{0,9}Cr^{3+}_{0,1}]O_4$   | Inverse          |
| 5 h               | 0,91                      | $[Fe^{2+}][Fe^{3+}_{0,55}Cr^{3+}_{1,45}]O_4$ | Normale          | 0,05                      | $[Fe^{3+}][Fe^{2+}Fe^{3+}_{0,85}Cr^{3+}_{0,15}]O_4$ | Inverse          |
| 24 h              | 1,06                      | $[Fe^{2+}][Fe^{3+}_{0,45}Cr^{3+}_{1,55}]O_4$ | Normale          | 0,1                       | $[Fe^{3+}][Fe^{2+}Fe^{3+}_{0,7}Cr^{3+}_{0,3}]O_4$   | Inverse          |

La théorie du champ cristallin couplée aux analyses de composition effectuées par EELS montre que pour la couche interne, la spinelle semble être de type normale tandis que pour la couche externe, elle serait de type inverse.

## 2. Structure électronique de l'ion Fe et règle de transition.

Pour comprendre les structures fines de seuil (ELNES) et les interpréter en termes de degré d'oxydation de l'élément considéré, il faut s'appuyer sur sa structure électronique. Les tableaux 19 et 20 rassemblent ces caractéristiques dans le cas de l'atome de fer.

Tableau 19: Nombre entier décrivant les électrons dans l'atome de fer

| Type d'électrons | n | l | m                   | s                               | j                               |
|------------------|---|---|---------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1s               | 1 | 0 | 0                   | $\frac{1}{2}$ ; - $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ ; - $\frac{1}{2}$ |
| 2s               | 1 | 0 | 0                   | $\frac{1}{2}$ ; - $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ ; - $\frac{1}{2}$ |
| 2p               | 2 | 1 | 0 ; 1 ; -1          | $\frac{1}{2}$ ; - $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ ; $\frac{1}{2}$   |
| 3s               | 1 | 0 | 0                   | $\frac{1}{2}$ ; - $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ ; - $\frac{1}{2}$ |
| 3p               | 2 | 1 | 0 ; 1 ; -1          | $\frac{1}{2}$ ; - $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ ; $\frac{1}{2}$   |
| 4s               | 1 | 0 | 0                   | $\frac{1}{2}$ ; - $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ ; - $\frac{1}{2}$ |
| 3d               | 3 | 2 | 0 ; 1 ; -1 ; 2 ; -2 | $\frac{1}{2}$ ; - $\frac{1}{2}$ | $\frac{5}{2}$ ; $\frac{3}{2}$   |

Tableau 20: Transition possible dans le cas de l'atome de fer

| Transition considérée | $\Delta l$ | $\Delta m$                                          | $\Delta j$                |
|-----------------------|------------|-----------------------------------------------------|---------------------------|
| 1s → 3d               | 2          |                                                     |                           |
| 2s → 3d               | 2          |                                                     |                           |
| 2p → 3d               | 1          | -1 ; 3 ; 0 ; -1 ; -3 ; 2 ; -2 ; 1 ; -2 ; 2 ; -1 ; 0 | 1 ; 2 ; 0 ; $\frac{1}{2}$ |
| 3s → 3d               | 2          |                                                     |                           |
| 3p → 3d               | 1          | -1 ; 3 ; 0 ; -1 ; -3 ; 2 ; -2 ; 1 ; -2 ; 2 ; -1 ; 0 | 1 ; 2 ; 0 ; $\frac{1}{2}$ |
| 4s → 3d               | 2          |                                                     |                           |

L'analyse du tableau 20 montre que seules deux configurations de saut en énergie sont possibles :

- Une transition 3p → 3d
- Une transition 2p → 3d

Dans le cas de notre étude, nous n'avons pas considéré les transitions entre les électrons de niveau 1s vers les niveaux 2p et 3d. En effet, celles-ci considèrent un saut des électrons de cœur vers des niveaux de valence et sont beaucoup plus énergétiques que les transitions entre les niveaux 2p et 3d : non accessible par spectroscopie EELS pour les éléments de transition. La description de la configuration électronique des électrons composant un ion se fait par quatre nombres quantiques (n, l, m et j). En sondant les transitions 2p → 3d et 3p → 3d, on recueille les informations du degré d'oxydation de l'ion analysé. La compréhension de ces spectres est néanmoins très complexe et nécessite des modélisations suivant des descriptions multiélectroniques.

## 3. Détermination du degré d'oxydation par analyse des structures fines de seuil en spectroscopie EELS.

Les seuils d'ionisation composant les structures fines se composent de trois régions :

- Le front de seuil, qui correspond à une variation rapide de l'intensité. Son énergie est caractéristique d'un élément donné et dépend des sites vacants au niveau de Fermi. Il renseigne par conséquent sur la nature chimique de la liaison de l'atome considéré.
- La région des structures fines de seuil qui s'étend sur une vingtaine d'eV au-delà du front de seuil. Elle correspond aux transitions électroniques entre les niveaux initiaux et les états vides au-dessus du niveau de Fermi. Dans le cas particulier des seuils  $L_{2,3}$  du fer, elles représentent les transitions des niveaux p vers les niveaux d et signent les liaisons chimiques de l'atome et la géométrie de son site cristallin.
- La région des structures lointaines, qui s'étend sur plusieurs centaines d'eV au-delà du front de seuil et qui correspond aux interactions des électrons excités avec les atomes voisins. Ces structures renseignent sur les distances interatomiques de l'atome avec ses premiers voisins.

Dans le cas de la raie Fe- $L_{2,3}$  et des éléments de transition en général, le domaine des structures fines se compose de deux pics intenses, plus ou moins structurés, que l'on appelle « raies blanches ». C'est l'analyse de ces raies qui permet, moyennant l'étude préalable de standards, de déterminer le degré d'oxydation de l'atome considéré.

Nous avons utilisés quatre méthodes afin d'interpréter ces signatures :

- La « finger-print » qui consiste simplement à comparer la morphologie des structures ELNES à celle enregistrée sur des composés connus.
- La déplacement chimique de la raie  $L_3$  en comparant l'énergie de cette raie à celle du fer métallique (707,4 eV) du  $Fe^{2+}$  (709,2 eV) du  $Fe^{3+}$  (710,6 eV) ou du  $Fe(OH)_x$  (711,3 eV).
- Le rapport d'intensité des raies  $L_3/L_2$  qui consiste à calculer l'aire sous chacune des deux raies, et à comparer la valeur  $I(L_3)/I(L_2)$  avec une courbe d'étalonnage tracée à partir de standards.
- L'analyse des structures fines qui composent la raie  $L_3$  consiste à simuler cette raie à l'aide de contributions  $2+$  et  $3+$  pondérées afin de reproduire la raie expérimentale : soit en utilisant des spectres expérimentaux de témoins purs, soit en s'appuyant sur les calculs de type multiplet.

Dans le cas du seuil L, les transitions sont liées à une multitude d'électrons, ce qui complique la simulation. Si la représentation analytique des raies  $L_{2,3}$  permet d'obtenir une information semi-quantitative, en toute rigueur pour quantifier les contributions  $2+$  et  $3+$ , il faut développer en parallèle des calculs de type multiplet prenant en compte l'aspect multiélectronique des interactions et en considérant l'effet du trou de cœur.

#### 4. Détermination expérimentale du degré d'oxydation du Fe dans les couches d'oxyde par analyse des structures fines du seuil $L_{2,3}$ .

##### 4.1. *Conditions expérimentales et instrumentales*

Nous avons effectué les acquisitions des spectres en utilisant le microscope Titan 80-300 kV installé à EDF R&D. Les acquisitions ont été faites en mode STEM avec mise en œuvre du correcteur d'aberration sphérique de la lentille condenseur et du monochromateur pour l'acquisition des structures fines. Enfin, les acquisitions réalisées sur les standards de fer ont été enregistrées dans les mêmes conditions que pour les oxydes de valence inconnue.

Le tableau 21 récapitule les conditions d'acquisitions.

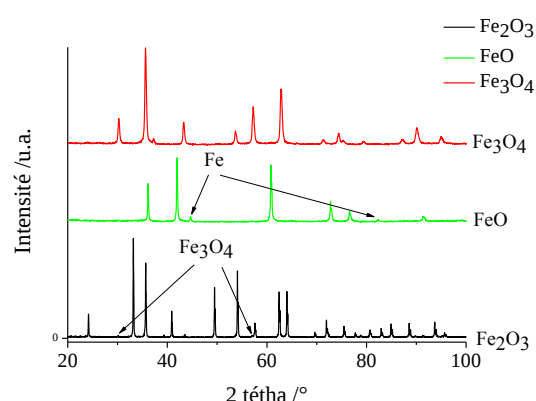
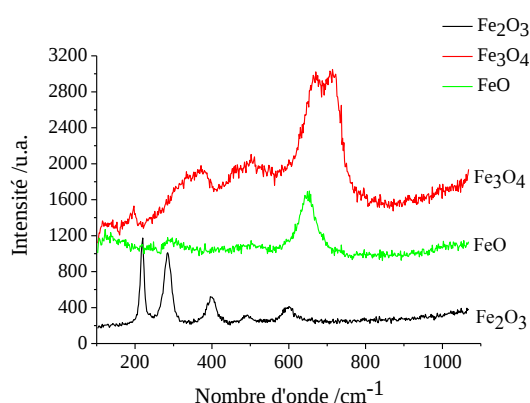
**Tableau 21** : Récapitulatif des conditions d'acquisitions

| Technique d'acquisition       | Position de la raie $L_3$ | Rapport $I(L_3)/I(L_2)$ | Structure fine et « finger-print » |
|-------------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| Correcteur Cs                 | Oui                       | Oui                     | Oui                                |
| Monochromateur ( $\Delta E$ ) | Non (0,7 eV)              | Non (0,7 eV)            | Oui (0,2 eV)                       |
| Temps d'acquisition           | 15s                       | 15s                     | 30-180s                            |
| Dispersion d'énergie          | 0,1 eV/canal              | 0,1 eV/canal            | 0,05 eV/canal                      |

#### 4.2. Etude des oxydes de référence : $FeO$ , $Fe_2O_3$ et $Fe_3O_4$ .

##### 4.2.1. Analyse de la pureté des standards.

Dans le paragraphe IV.A.3, nous avons souligné la nécessité des courbes étalons pour interpréter les résultats obtenus par mesure de déplacement en énergie de la raie  $Fe\ L_3$  ou par calcul des rapports d'aire  $L_3/L_2$ . Les échantillons utilisés pour établir ces courbes sont des poudres commercialisées par la société Sigma Aldrich. Afin de contrôler leur pureté chimique, des analyses préliminaires ont été réalisées par spectroscopie Raman et diffractions aux rayons X (figures 113 et 114).



**Figure 113** : Spectres Raman des composés  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$  et  $Fe_3O_4$ . **Figure 114** : Spectres DRX des composés  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$  et  $Fe_3O_4$ .

Les spectres Raman confirment la structure cristalline de chaque témoin. Toutefois, l'analyse des spectres aux rayons X met en évidence la présence de fer sous forme métallique dans le composé  $FeO$  et la présence de magnétite (estimé à moins de 10%) dans le composé  $Fe_2O_3$ . Si la signature du  $Fe$  métallique dans le spectre ELNES n'interfère pas avec les signatures des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dans les oxydes, il est probable que la présence de magnétite dans le standard d'hématite entraîne une légère diminution du degré d'oxydation global.

##### 4.2.2. Acquisition des courbes étalons pour la mesure du degré d'oxydation des ions $Fe$ .

Dans le cas de la mesure du déplacement du maximum de la raie  $L_3$ , la calibration en énergie absolue des spectres ELNES, enregistrés sur les oxydes références, a été faite en analysant un témoin de  $MnCl_2$ . Le maximum de la raie  $L_3$  du composé  $MnCl_2$  est situé à 637,8 eV (c'est-à-dire dans la même gamme d'énergie que celle du  $Fe$  [64]). Les courbes d'étalonnage établies par ces deux méthodes : déplacement en énergie de

la raie  $L_3$  et rapport des aires  $L_3/L_2$  sont présentées sur les figures 115 et 116. Nous utilisons la notation proposée par Van Aken [65] pour décrire le degré d'oxydation du fer (rapport de l'ion  $Fe^{3+}$  sur la totalité des ions Fe :  $\frac{Fe^{3+}}{\Sigma Fe}$ ).

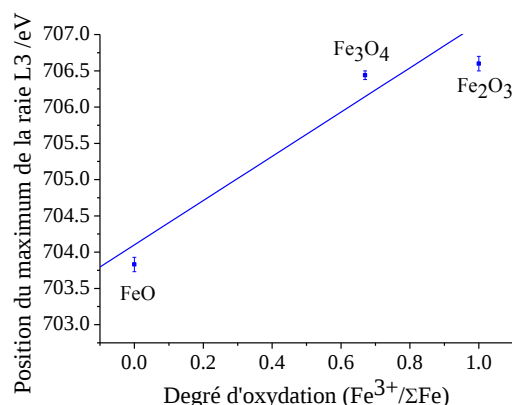


Figure 115 : Courbe d'étalonnage du déplacement du maximum du seuil Fe  $L_3$  selon le degré d'oxydation.

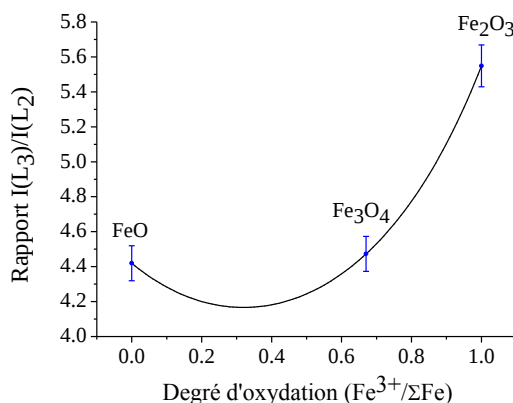


Figure 116 : Courbe d'étalonnage du rapport des intensités intégrées des seuils Fe- $L_3$  et Fe- $L_2$  selon le degré d'oxydation.

Nos résultats semblent en accord avec Tan et Van Aken [65, 66]. Tan et al [65, 66] observent également une relation linéaire entre le degré d'oxydation et l'énergie de la raie Fe  $L_3$ . Van Aken et al [65] obtiennent également une relation parabolique entre le rapport des aires  $L_3/L_2$  et le degré d'oxydation.

#### 4.3. Etude du degré d'oxydation des couches internes et externes en fonction du temps d'oxydation.

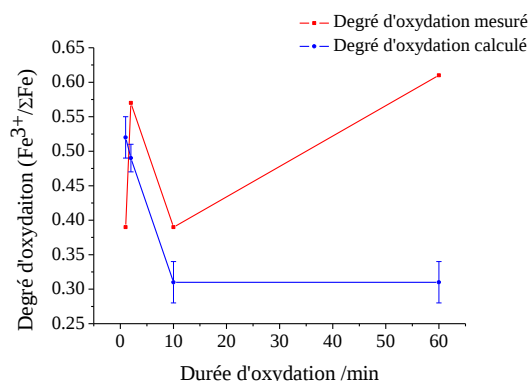
##### 4.3.1. Mesure du degré d'oxydation par déplacement en énergie de la raie $L_3$ .

A l'aide de la courbe étalon tracée en figure 115 et les mesures effectuées sur les spectres expérimentaux, nous avons calculé le degré d'oxydation de la couche analysée. Nous comparons ces résultats à ceux déduits des analyses EELS issues du chapitre III (tableau 22).

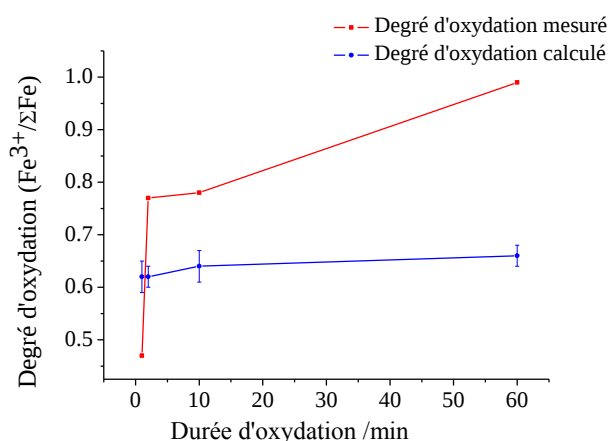
Tableau 22 : Evolution du degré d'oxydation dans les couches calculé à partir du déplacement chimique. Comparaison avec les résultats déduits des analyses EELS du chapitre III.

| Durée d'oxydation (min) | Position de la raie $L_3$ calibré pour la couche interne d'oxyde (eV) | Degré d'oxydation moyen dans la couche interne d'oxyde $\frac{Fe^{3+}}{\Sigma Fe}$ | Degré d'oxydation calculé dans la couche interne d'oxyde $\frac{Fe^{3+}}{\Sigma Fe}$ | Position de la raie $L_3$ calibré dans les cristallites (eV) | Degré d'oxydation moyen dans les cristallites $\frac{Fe^{3+}}{\Sigma Fe}$ | Degré d'oxydation calculé dans les cristallites $\frac{Fe^{3+}}{\Sigma Fe}$ |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 1                       | 705,3                                                                 | 0,39                                                                               | 0,52 +/- 0,03                                                                        | 705,52                                                       | 0,47                                                                      | 0,62 +/- 0,03                                                               |
| 2                       | 705,85                                                                | 0,57                                                                               | 0,49 +/- 0,02                                                                        | 706,45                                                       | 0,77                                                                      | 0,62 +/- 0,02                                                               |
| 10                      | 705,3                                                                 | 0,39                                                                               | 0,31 +/- 0,03                                                                        | 706,5                                                        | 0,78                                                                      | 0,64 +/- 0,03                                                               |
| 60                      | 705,96                                                                | 0,61                                                                               | 0,31 +/- 0,03                                                                        | 707,15                                                       | 0,99                                                                      | 0,66 +/- 0,02                                                               |

Les variations du degré d'oxydation obtenues par la méthode de la mesure du maximum de la raie Fe- $L_3$  et l'analyse chimique des spectres EELS dans la couche interne et les cristallites en fonction du temps d'oxydation sont comparées dans les figures 117 et 118

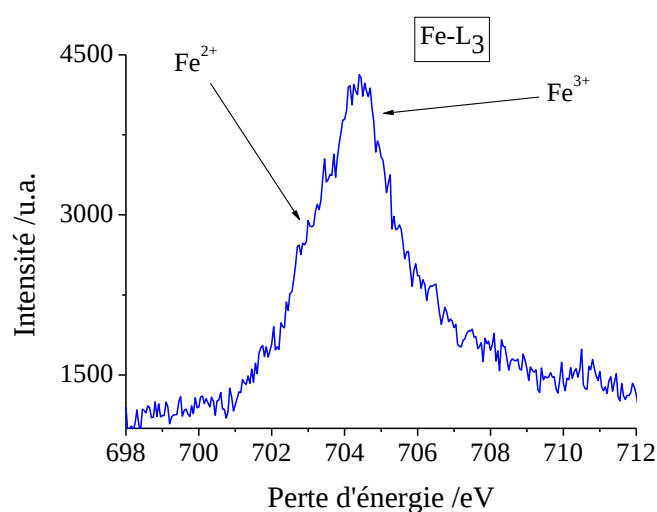


**Figure 117** : Comparaison entre le degré d'oxydation mesuré (en bleu) et calculé (en rouge) dans la couche interne d'oxyde.



**Figure 118** : Comparaison entre le degré d'oxydation mesuré (en bleu) et calculé (en rouge) dans les cristallites.

On observe qu'un écart significatif existe entre les valeurs déterminées par le déplacement de la raie  $L_3$  et les valeurs calculées d'après les rapports  $\frac{Cr}{Fe_{EELS}}$ . Si l'allure des courbes paraît cohérente, les résultats sont surévalués par rapport à ceux attendus. Notre hypothèse est que nous arrivons à résoudre la composante de l'ion  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dans la raie  $L_3$  du fer. Cressey et al [67] ont évalué que la raie  $L_3$  était formée d'une composante  $Fe^{2+}$  et d'une composante  $Fe^{3+}$  distante de 1,4 eV. La figure 119 présente le spectre expérimental acquis sur la couche externe de l'échantillon oxydé 1 h. On aperçoit un épaulement dans la raie  $L_3$ . En ne prenant pas complètement en compte la contribution de l'ion  $Fe^{2+}$ , la mesure du maximum de la raie  $L_3$  est largement dominée par l'ion  $Fe^{3+}$  ce qui entraîne la surévaluation du signal. Cette résolution du pic provient d'une résolution énergétique trop fine vis-à-vis de la perte d'énergie entre les deux contributions. Au final, l'erreur induite lors des mesures ne nous permet pas de conclure sur la valeur des degrés d'oxydation des couches analysées avec cette technique.



**Figure 119** : Raie  $L_3$  de la couche externe de l'échantillon oxydé 1 h. On aperçoit un épaulement dans cette raie.

En résumé, la détermination de la valence de l'oxyde en utilisant le maximum de la raie  $L_3$  nécessite une résolution énergétique moins bonne que celle utilisée. La résolution des premières structures fines ne nous a pas permis d'établir une courbe d'étalonnage correcte ni de déterminer le degré d'oxydation des oxydes.

#### 4.3.2. Mesure du degré d'oxydation par calcul des rapports d'intensité des raies $I(L_3)/I(L_2)$

De nombreuses études [65-68] ont mis en avant qu'il existait un lien entre le degré d'oxydation et le rapport d'intensité des raies  $I(L_3)/I(L_2)$ . Cette technique utilise les transitions et relaxations liées au changement de la configuration électronique de l'ion fer lors du saut d'un électron d'une couche 2p vers une couche 3d.

Van Aken et al [65] indique avec précision la méthode de déconvolution et de traitement des spectres afin d'obtenir le rapport d'intensité de ces dernières:

- Déconvolution du fond continu (section efficace de Hartree-Slater).
- Soustraction de la transition de la raie  $L_3$  et  $L_2$  en utilisant une fonction de type erf (fenêtre de 16 eV autour de la raie  $L_3$  et de 9 eV autour de la raie  $L_2$ ).
- Intégration du signal autour du maximum du pic sur 2 eV.
- Calcul du rapport des raies.

Van Aken propose une équation permettant de calculer une courbe étalon grâce aux mesures effectuées sur les standards (équation (16)).

$$\frac{I(L_3)}{I(L_2)} = \frac{1}{ax^2 + bx + c} - 1 \quad (16)$$

Où  $x = \frac{Fe^{3+}}{\Sigma Fe}$

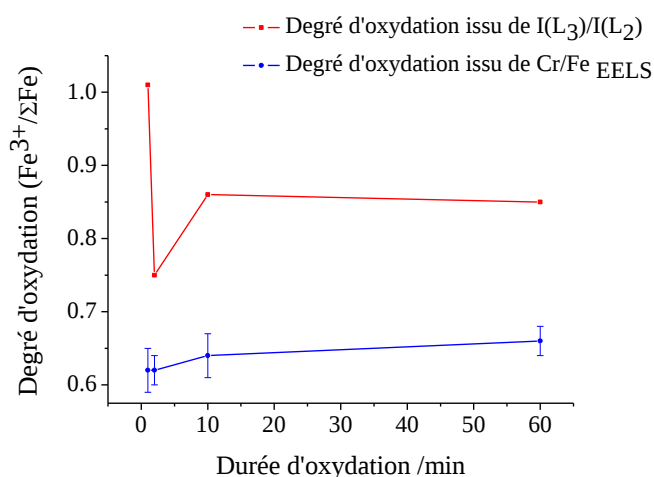
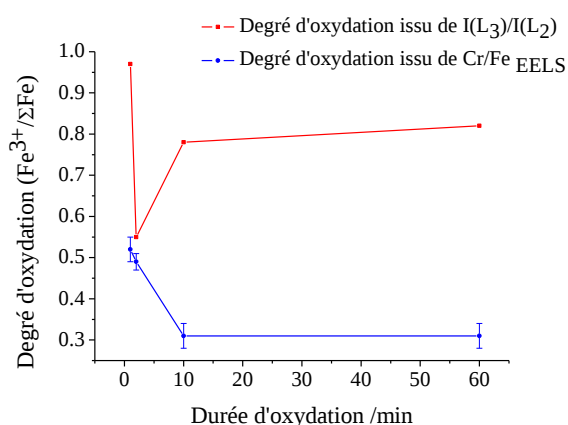
Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode développée par Van Aken sans retenir de fenêtre d'intégration. En effet, la restriction à une fenêtre d'intégration ne permet pas de prendre en compte toutes les transitions électroniques associées aux sauts 2p→3d et 3p→3d. Or, ce sont précisément ces transitions qui sont étudiées par la technique du rapport des raies. Nous avons donc intégré l'aire de la raie dans sa totalité.

En utilisant la courbe étalon (figure 120) et les mesures d'intensité des raies pour les couches d'oxyde interne et externe, nous en déduisons le degré d'oxydation des composés analysés (tableau 23).

**Tableau 23 :** Degré d'oxydation calculé à partir de la courbe d'étalonnage des standards de fer. Comparaison avec les résultats déduits des analyses EELS du chapitre III.

| Durée d'oxydation (min)        | I(L3)/I(L2) | Degré d'oxydation calculé dans la couche interne d'oxyde $\frac{Fe^{3+}}{\Sigma Fe}$ | Degré d'oxydation calculé dans la couche interne d'oxyde $\frac{Fe^{3+}}{\Sigma Fe}$ | I(L3)/I(L2) | Degré d'oxydation calculé dans les cristallites $\frac{Fe^{3+}}{\Sigma Fe}$ | Degré d'oxydation calculé dans les cristallites $\frac{Fe^{3+}}{\Sigma Fe}$ |
|--------------------------------|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 1                              | 4,87        | 0,97                                                                                 | 0,52 +/- 0,03                                                                        | 5,09        | 1,01                                                                        | 0,62 +/- 0,03                                                               |
| 2                              | 3,63        | 0,55                                                                                 | 0,49 +/- 0,02                                                                        | 4,30        | 0,75                                                                        | 0,62 +/- 0,02                                                               |
| 10                             | 4,84        | 0,78                                                                                 | 0,31 +/- 0,03                                                                        | 5,1         | 0,86                                                                        | 0,64 +/- 0,03                                                               |
| 60                             | 5,16        | 0,82                                                                                 | 0,31 +/- 0,03                                                                        | 5,14        | 0,85                                                                        | 0,66 +/- 0,02                                                               |
| FeO                            | 4,49        | 0,00                                                                                 |                                                                                      |             |                                                                             |                                                                             |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 4,96        | 0,67                                                                                 |                                                                                      |             |                                                                             |                                                                             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,27        | 1,00                                                                                 |                                                                                      |             |                                                                             |                                                                             |

Comme dans le paragraphe précédent, nous comparons nos résultats calculés, par la méthode du rapport des raies, à ceux calculés grâce aux rapports  $\frac{Cr}{Fe_{EELS}}$  (tableau 23). Les figures 121 et 122 présentent cette comparaison.

**Figure 121:** Comparaison du degré d'oxydation issus de la courbe d'étalonnage et calculé dans la couche interne d'oxyde.**Figure 122 :** Comparaison du degré d'oxydation issu de la courbe d'étalonnage et calculé dans les cristallites.

Les résultats issus de cette méthode ne sont pas satisfaisants :

- Les mesures faites sur l'échantillon oxydé 1 min sont quasiment identiques dans la couche interne et externe.
- Le degré d'oxydation calculé à partir des rapports d'intensité des aires est supérieur à celui issu des rapports  $\frac{Cr}{Fe_{EELS}}$ .

Tan et al [66] précisent que pour l'utilisation de cette méthode, il est nécessaire d'acquérir des spectres sur un grand nombre de standard. De plus, ils indiquent qu'une déconvolution de l'épaisseur de l'échantillon est aussi nécessaire. Ne possédant que trois standards pour établir la courbe étalon, nos résultats sont emprunt à une grande incertitude. L'épaisseur de nos échantillons étant, néanmoins, très faible, nous n'avons pas eu besoin d'effectuer une déconvolution de celle-ci.

En résumé, l'utilisation de cette technique nécessite de s'appuyer sur une courbe de référence. Celle-ci doit être établie au préalable expérimentalement en utilisant des échantillons de composition connue. Dans notre cas, nous ne possédons que trois standards ce qui s'avère insuffisant pour utiliser cette technique de caractérisation. De plus, la pureté relative des standards a pu induire une erreur supplémentaire lors de l'acquisition de la courbe étalon.

#### 4.3.3. Analyse des structures fines.

Plusieurs techniques permettent l'analyse des structures fines. Dans notre étude, nous en avons utilisés trois :

- La méthode dite « finger-print » qui consiste à comparer les structures fines de composés inconnus à des structures fines de standard connu.
- La comparaison par rapport à des simulations numériques. Celles-ci sont généralement effectuées par calculs multiplet.
- La comparaison par rapport à des spectres reconstruits.

##### 4.3.3.1. Evolution des structures fines du seuil $L_{2,3}$ du fer en fonction du degré d'oxydation : état de l'art

Les travaux publiés sur l'analyse des structures fines dans le cas du seuil du fer sont peu nombreuses.

Cressey et al [67] ont montré l'importance des simulations numériques pour l'étude des structures fines. Par le calcul des spectres d'absorption 2p pour le Fer  $d^5$  et  $d^6$ , ils ont pu connaître le degré d'oxydation d'un composé inconnu (dont le spectre avait été acquis par spectroscopie Mössbauer).

Un an plus tard, les travaux de Garvie et al [68] dissocient la raie  $L_3$  du seuil du fer en deux composantes (figure 123) :

- Une première composante majoritairement reliée à la valence 2+ du fer.
- Une seconde composante majoritairement reliée à la valence 3+ du fer.

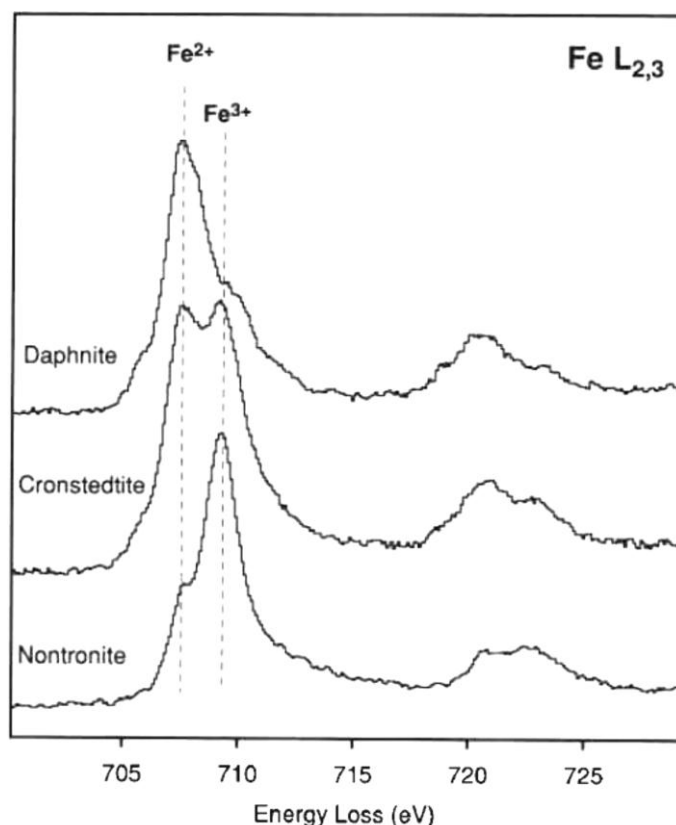


Figure 123 : Comparaison des structures fines obtenues sur le fer par Garvie et al [68].

Dans cette description, les deux composantes sont distantes de 1,4 eV en moyenne. Ces travaux sont dans la continuité de l'étude de Cressey et al [67].

En 1995, Crocombette [69] étudie aussi les structures fines du fer et les compare par rapport à des calculs multiplet. Dans son étude, il calcule les spectres des composés  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La comparaison de ses calculs avec des spectres acquis expérimentalement (par XAS) donne de bons résultats. De plus, son étude propose une méthode de simulation de spectre de type spinelle inverse : en divisant ces spectres en trois composantes ( $\text{Fe}^{2+}$  dans un environnement octaédrique,  $\text{Fe}^{3+}$  dans un environnement tétraédrique et  $\text{Fe}^{3+}$  dans un environnement octaédrique), il parvient, par addition de spectres calculés, à reconstruire les spectres expérimentaux.

Enfin, plus récemment, Van Aken [65] retrouve aussi cette division de la raie  $L_3$  du fer en fonction de la valence de l'ion analysé. Tout comme Garvie et al [68], il attribue le premier pic à l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  (figure 124). Il n'étudie, néanmoins, pas les structures fines obtenues.

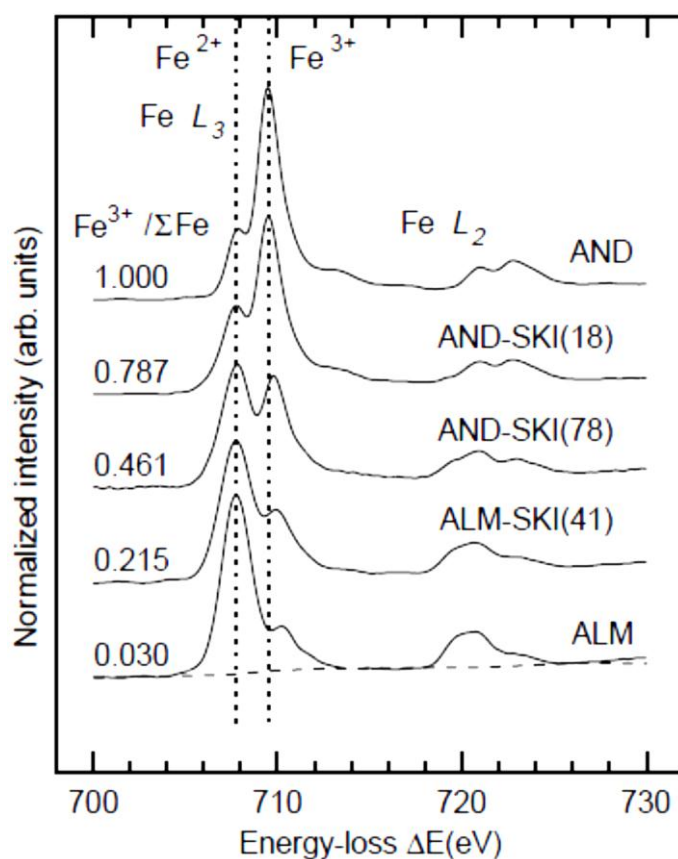


Figure 124 : Evolution des structures fines en fonction de la teneur en ion  $\text{Fe}^{3+}$  dans différents minéraux [68].

En résumé, les structures fines permettent l'obtention d'informations sur la valence de l'élément analysé. Dans le cas du fer, la raie  $L_3$  se divise en deux composantes caractéristiques des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Ces deux composantes sont distantes de 1,4 eV.

#### 4.3.3.2. Evolution des structures fines en fonction de la durée d'oxydation

Nous avons tout d'abord observé l'évolution des structures fines en fonction de la durée d'oxydation. D'après nos observations préalables en EELS quantitatif et d'après la théorie du champ cristallin, la quantité d'ions:

- $\text{Fe}^{3+}$  devrait diminuer dans la couche interne de l'oxyde.
- $\text{Fe}^{2+}$  devrait augmenter dans la couche externe de l'oxyde.

Les figures 125 et 126 présentent l'évolution des structures fines obtenues sur les échantillons oxydés 1 min, 2 min, 10 min et 1 h.

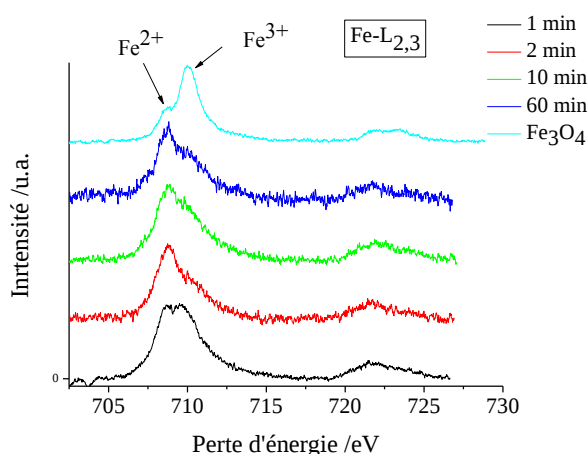


Figure 125 : Evolution des structures fines dans la couche interne de l'oxyde en fonction de l'oxydation. Comparaison avec le standard de magnétite.

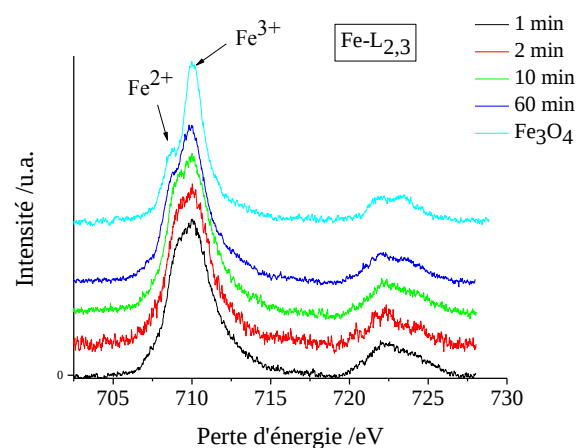


Figure 126 : Evolution des structures fines dans les cristallites en fonction de l'oxydation. Comparaison avec le standard de magnétite.

L'observation de ces structures fines nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- Pour la couche interne :
  - La composante  $\text{Fe}^{3+}$  est minoritaire par rapport à la composante  $\text{Fe}^{2+}$ . Cette couche contient majoritairement des ions  $\text{Fe}^{2+}$ .
  - Au fur et à mesure de l'oxydation, la quantité d'ion  $\text{Fe}^{3+}$  diminue.
  - La comparaison des structures fines de la magnétite avec la couche interne montre que la chimie des oxydes est très différente. Le degré d'oxydation dans la couche interne est donc très différent de celui de la magnétite.
- Pour la couche externe :
  - La composante  $\text{Fe}^{3+}$  est plus importante que celle de  $\text{Fe}^{2+}$ . Le fer est donc majoritaire sous la forme d'ions  $\text{Fe}^{3+}$ .
  - Au fur et à mesure de l'oxydation, la quantité d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  augmente.
  - La comparaison du spectre acquis sur l'échantillon oxydé 1 h et de la magnétite montre que les deux spectres sont différents. Cela signifie que les cristallites ne possèdent pas encore la même composition chimique que la magnétite.

En résumé, l'analyse morphologique des structures fines du seuil Fe-L<sub>2,3</sub> dans la couche interne et externe de l'oxyde montre une évolution continue du degré d'oxydation du fer. Il diminue dans la couche interne et augmente dans la couche externe. Ceci est dû à la diffusion du fer et du chrome dans les couches d'oxyde. Après 1 h d'oxydation, le degré d'oxydation reste inférieur à celui de la magnétite.

#### 4.3.4. Comparaison des structures fines par rapport aux calculs multiplet

Garvie et al [68], Cressey et al [67] et Crocombette [69] ont montré l'importance des calculs théoriques pour la quantification des structures fines acquises expérimentalement. Afin d'établir une comparaison avec des calculs multiplet, nous avons utilisé les simulations effectuées par Crocombette [69]. Comme nous l'avons

expliqué, celles-ci permettent de simuler des spectres expérimentaux de type spinelle inverse. Nous nous sommes donc focalisés sur l'étude des structures fines acquises sur les cristallites.

Les figures 127, 128 et 129 présentent les simulations proposées par Crocombette pour les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en environnement octaédrique,  $\text{Fe}^{3+}$  en environnement tétraédrique et  $\text{Fe}^{3+}$  en environnement octaédrique. Les trois spectres sont normalisés en énergie et en intensité.

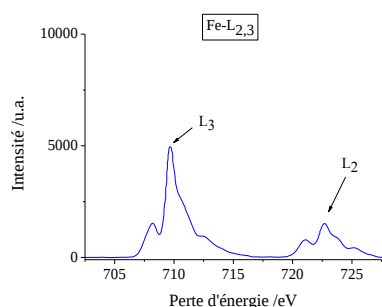


Figure 127 : Simulation de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  en environnement octaédrique

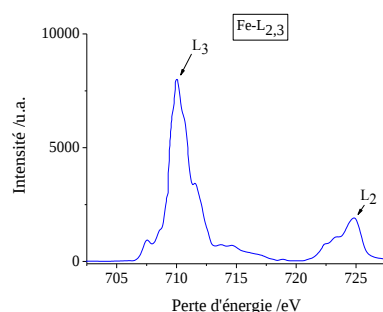


Figure 128 : Simulation de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  en environnement tétraédrique.

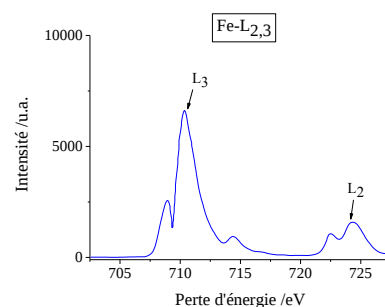


Figure 129 : Simulation de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  en environnement octaédrique.

Dans ses travaux, Crocombette explique que, pour reproduire les spectres expérimentaux, il est nécessaire d'introduire un décalage en énergie lors des spectres simulés. Taftó et Kirvanek [70] introduisent un décalage en énergie entre le maximum de la raie  $L_3$  de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  en position octaédrique et l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  en position octaédrique de 1,3 eV (l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  en site tétraédrique étant situé au milieu des deux autres ions). Crocombette explique que cet écart ne permet pas de simuler correctement les spectres acquis. Il propose un écart réduit à 0,7 eV. Utilisant les simulations de Crocombette, nous avons utilisé un écart de 0,7 eV.

Nous nous sommes tout d'abord servis des calculs d'agrégats pour simuler les spectres expérimentaux de l'hématite et de  $\text{FeO}$  (figures 130 et 131).

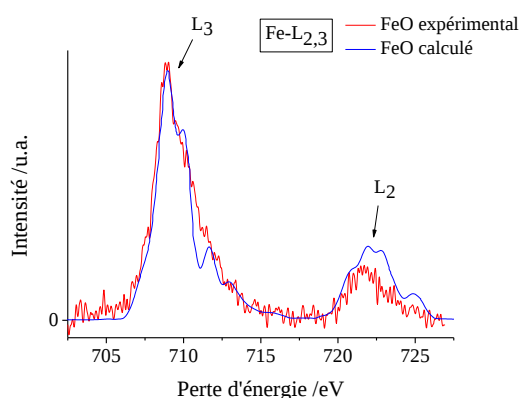


Figure 130 : Comparaison des spectres calculés (en rouge) et expérimental (en bleu) du composé  $\text{FeO}$ .

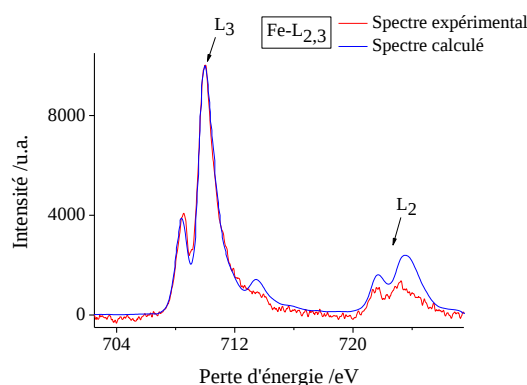
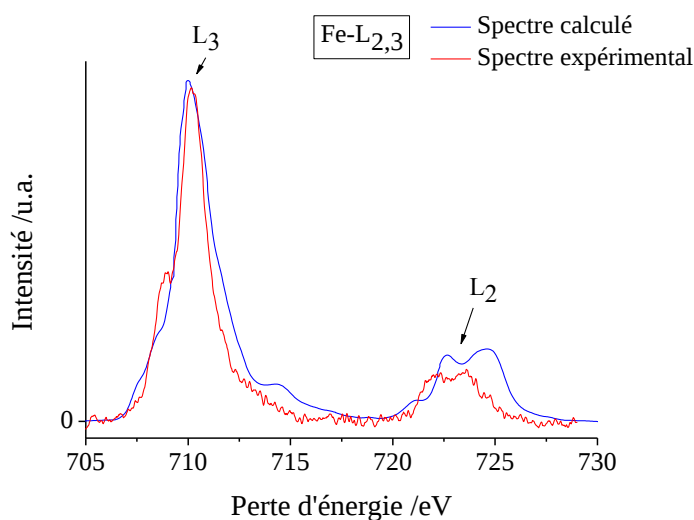


Figure 131 : Comparaison des spectres calculés (en rouge) et expérimental (en bleu) du composé  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

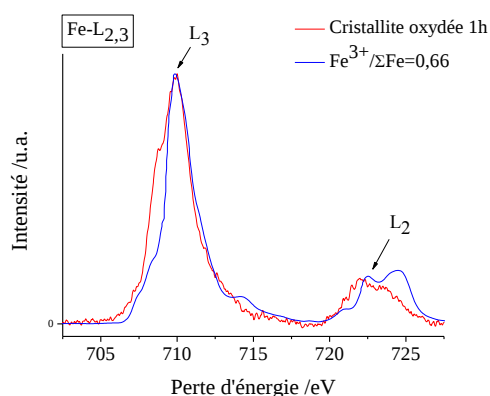
On observe que la simulation des spectres calculés est en accord avec les spectres expérimentaux. Ces spectres ne demandent cependant, aucune addition de différents spectres calculés. Pour le composé  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , il

est nécessaire de sommer les trois spectres simulés dans les figures 127, 128 et 129. La figure 132 présente la comparaison entre le spectre calculé et le spectre acquis expérimentalement.



**Figure 132** : Comparaison des spectres calculé (en rouge) et expérimental (en bleu) du composé  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

On remarque qu'il existe un décalage de 1 eV environ pour la raie  $L_2$ . Ce décalage est aussi présent sur les spectres XAS de Crocombette mais n'est pas justifié. Le fit de la raie  $L_3$  n'est par ailleurs pas satisfaisant. Une simulation similaire, pour quantifier la teneur en ions  $\text{Fe}^{3+}$ , a été effectuée dans la couche externe de l'échantillon oxydé 1 h sans donner de bons résultats ( $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\Sigma\text{Fe}}$  évalué à 0,66 grâce au rapport  $\frac{Cr}{Fe_{EELS}}$ , figure 133). La largeur à mi-hauteur du spectre expérimental apparaît trop fine par rapport à celle du spectre simulé.



**Figure 133** : Comparaison entre le spectre acquis dans la cristallite oxydée 1 h et le spectre calculé avec un écart entre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et les ions  $\text{Fe}^{3+}$  en position octaédrique de 0,7.

En résumé :

L'utilisation des calculs d'agrégats proposée par Crocombette n'a pas permis de modéliser les spectres expérimentaux. Si les standards de FeO et de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont pu être reproduits, dès lors qu'il fallait sommer les agrégats entre eux, les modélisations n'étaient plus correctes. Notre hypothèse est que la somme des agrégats ne permet pas de reproduire les interactions entre les différentes orbitales.

#### 4.3.5. Comparaison avec des spectres reconstruits

Mansot [71] a décrit une manière de reconstruire des spectres de valence inconnue à partir de spectres expérimentaux. Si des spectres résolus ont été acquis sur des composés purs en ions Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>, il devient alors possible de reconstruire les spectres possédant une valence de fer entre 2 et 3 (cas de nos couches d'oxyde). Cette reconstruction nécessite toutefois une normalisation en énergie et en intensité. La technique de recombinaison est développée en annexe 3. Nous avons tout d'abord travaillé sur le spectre de la magnétite présentant une valence connue (figure 134).

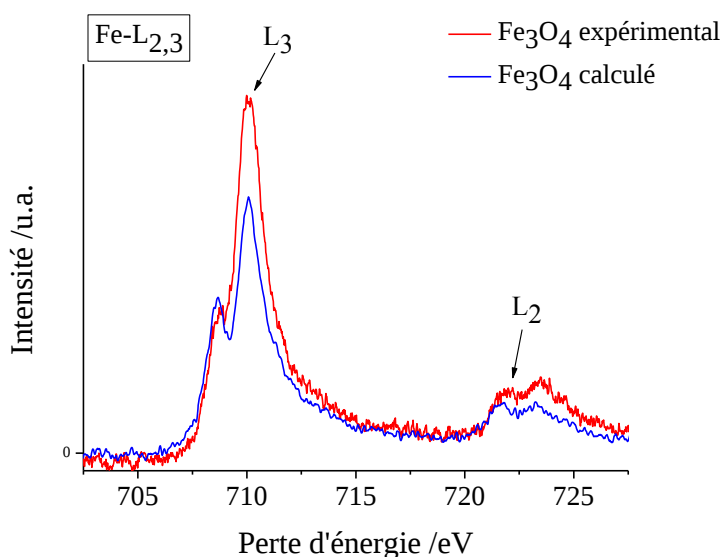


Figure 134 : Recombinaison du spectre de la magnétite à partir des spectres normalisés d'hématite et de FeO.

La recombinaison obtenue reproduit fidèlement le spectre expérimental. Nous avons alors quantifié les valences des spectres des couches d'oxyde en utilisant la même technique d'analyse. Les figures 135 à 137 présentent les recombinaisons pour la couche interne et externe de différents échantillons.

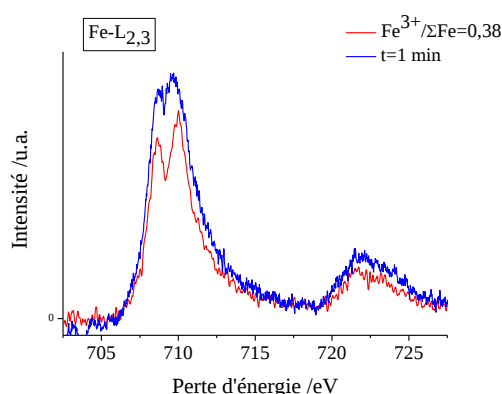


Figure 135 : Comparaison entre le spectre acquis dans la couche riche en chrome oxydée 1 min et la spinelle de type  $[\text{Fe}^{2+}][\text{Fe}^{3+}_{0.6}\text{Cr}^{3+}_{1.4}]\text{O}_4$

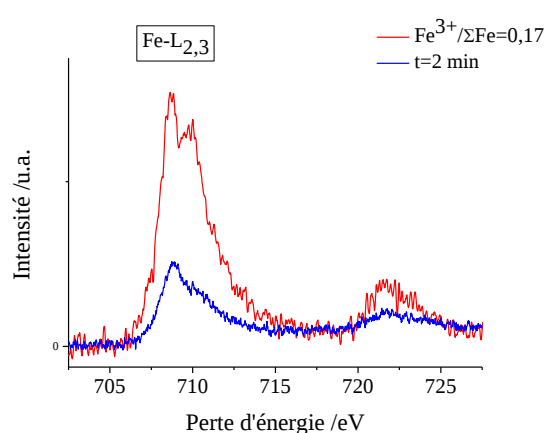


Figure 136 : Comparaison entre le spectre acquis dans la couche riche en chrome oxydée 2 min et la spinelle de type  $[\text{Fe}^{2+}][\text{Fe}^{3+}_{0.2}\text{Cr}^{3+}_{1.8}]\text{O}_4$

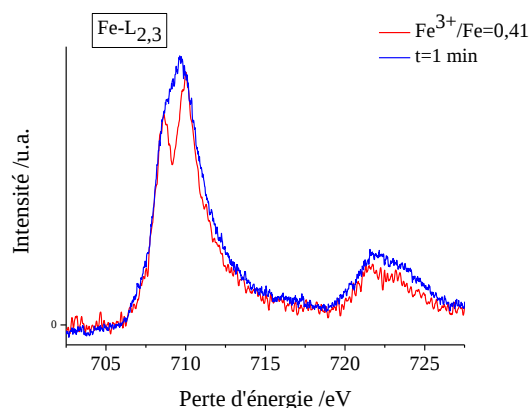


Figure 137 : Comparaison entre le spectre acquis dans la couche riche en fer oxydée 1 min et la spinelle de type  $[\text{Cr}^{3+}_{0.3}\text{Fe}^{3+}_{0.7}][\text{Fe}^{2+}\text{Cr}^{3+}]\text{O}_4$

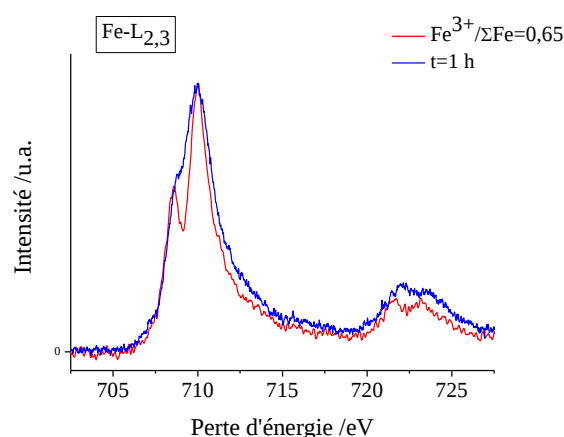


Figure 138 : Comparaison entre le spectre acquis dans la couche fer en chrome oxydée 1 h et la spinelle de type  $[\text{Fe}^{3+}][\text{Fe}^{2+}\text{Cr}^{3+}_{0.1}\text{Fe}^{3+}_{0.9}]\text{O}_4$

L'observation des recombinaisons montre que :

- Pour la couche interne de l'oxyde :
  - ✓ Les modélisations ne reproduisent pas les maximums d'intensité des raies blanches (mis à part le spectre de l'échantillon oxydé 1 min).
  - ✓ La détermination du degré d'oxydation est très compliquée car les structures fines sont mal définies.
- Pour la couche externe de l'oxyde :
  - ✓ Les modélisations reproduisent relativement bien les spectres expérimentaux avec quelques différences dans les maximums d'intensité des raies blanches.
  - ✓ Il est possible de quantifier l'évolution du degré d'oxydation du fer dans la couche externe de l'oxyde.

Nous avons comparé les résultats issus de l'analyse des structures fines avec ceux calculés à partir des rapports  $\frac{Cr}{Fe_{EELS}}$  (figures 139 et 140).

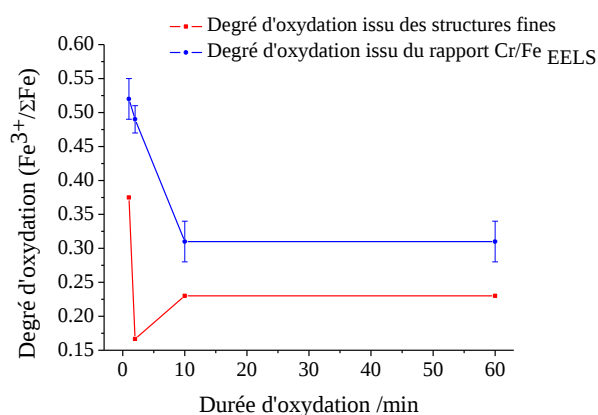


Figure 139 : Comparaison du degré d'oxydation à partir des modélisations de structures fines (en bleu) et des rapports Cr/Fe (en rouge) dans la couche interne de l'oxyde.

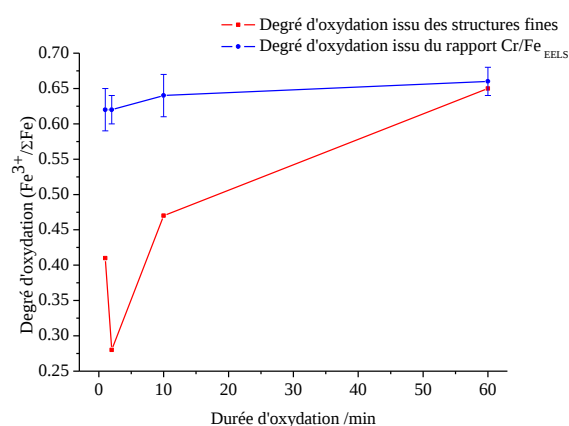


Figure 140: Comparaison du degré d'oxydation à partir des modélisations de structures fines (en bleu) et des rapports Cr/Fe (en rouge) dans la couche externe de l'oxyde.

A partir de la comparaison des résultats nous observons que :

- L'allure des courbes calculées est identique à celle issue de nos mesures pour la couche interne et externe de l'oxyde mis à part l'échantillon oxydé 2 min.
- Les valeurs mesurées sont inférieures à celles issues du calcul à partir des rapports  $\frac{Cr}{Fe_{EELS}}$ .
- La mesure du degré d'oxydation pour la couche externe de l'oxyde est différente : la quantité d'ions  $Fe^{3+}$  augmente de 1 min à 1 h d'oxydation jusqu'à atteindre une valeur très proche de celle de la magnétite.

Les spectres acquis sur l'échantillon oxydé 2 min ne sont pas corrects. Les valeurs inférieures pour la couche interne de l'oxyde peuvent provenir de la difficulté à modéliser correctement les spectres expérimentaux : les intensités maximales des raies blanches n'étant pas reproduites lors des modélisations. Cette sous-estimation dans le cas de la couche externe laisse penser à une réduction des ions  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$  lors de l'acquisition des spectres. Nous discutons des raisons pouvant induire des résultats erronés dans le paragraphe suivant.

En résumé, l'analyse des structures fines par la technique de reconstruction des spectres a permis d'obtenir des modélisations proposant un bon fit des spectres expérimentaux. Cependant, la somme des contributions trouvées n'est pas forcément correcte et donne des valeurs erronées du degré d'oxydation.

#### 4.4. Conclusions sur l'analyse des structures fines

L'analyse par trois méthodes distinctes (comparaison directe, comparaison avec des modélisations et reconstruction des spectres) des structures fines acquises sur les standards de fer et sur les couches d'oxyde permet d'obtenir les conclusions suivantes :

- La comparaison des structures fines a permis d'étudier qualitativement l'évolution de la valence du fer dans les couches d'oxyde interne et externe. Il a été observé une diminution continue du rapport  $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$  dans la couche interne et une augmentation de ce même rapport dans la couche externe.
- La comparaison avec des calculs d'agrégats n'a pas permis de quantifier les évolutions observées. En effet, il semble que l'addition de spectres issus de calcul d'agrégat isolés ne permette pas une reconstruction fidèle des spectres expérimentaux.
- Enfin, la reconstruction de spectres à partir d'acquisitions expérimentales de standards nous a permis une modélisation de bonne qualité. Néanmoins, la quantification de la valence du fer n'a pas été concluante.

A l'issue de l'analyse des structures fines, nous nous questionnons sur la qualité des simulations et les quantifications des spectres expérimentaux. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer de telles différences :

- L'absence de prise en compte des sites pour la spinelle normale (couche interne de l'oxyde). Pour reproduire ces spectres, nous avons sommé des spectres acquis sur des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en position tétraédrique et ions  $\text{Fe}^{3+}$  en position octaédrique. Or, pour la modélisation de spinelle normale, il est nécessaire d'avoir un spectre d'ion  $\text{Fe}^{2+}$  en position tétraédrique.
- Une normalisation en intensité trop près du seuil. Ayant acquis les spectres avec une dispersion en énergie faible (0,02 eV/canal), il est possible que l'extraction ait été effectuée trop près du seuil.
- La réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en ions  $\text{Fe}^{2+}$ . La sous-évaluation des quantifications effectuées dans le paragraphe IV.B.3.3.4 ajoutée aux temps d'acquisition longs (30-180s) ont pu entraîner une réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en ions  $\text{Fe}^{2+}$  sous le faisceau d'électrons.

5. Bilan : Comparaison des différentes techniques d'analyse du degré d'oxydation de l'ion fer dans les couches d'oxyde

La comparaison des résultats de mesure du degré d'oxydation par trois techniques différentes nous indique que :

- **Les résultats issus de la mesure du déplacement de la raie  $L_3$  nous ont permis de voir que le degré d'oxydation du fer semblait surévalué par rapport aux résultats attendus. Dans le cas de l'étude des transitions Fe- $L_{2,3}$ , la résolution énergétique de la sonde utilisée doit être dégradée.**
- **Les résultats issus de la méthode du calcul du rapport des raies  $L_3/L_2$  a mis en avant la nécessité de tracer la courbe étalon sur un grand nombre de standards purs.**
- **La technique des structures fines est de loin la plus précise.** En effet, la résolution énergétique que permet aujourd'hui d'atteindre les microscopes ( $\Delta E_V < 200$  meV en utilisant un Titan 80-300 kV monochromaté à 200 kV) permet d'identifier tous les pics des pertes lointaines analysées et de définir le type de spinelle analysée. L'absence d'utilisation de standard, permet aussi de diminuer les incertitudes sur les mesures. **Néanmoins, l'analyse des spectres acquis requiert d'effectuer des calculs (de type multiplet) ainsi que d'être particulièrement attentif aux dégâts d'irradiation lors de l'acquisition des spectres afin d'identifier le composé inconnu et de connaître la quantité d'ions  $Fe^{3+}$  dans l'oxyde.**

### C. Influence des relations d'épitaxie lors de la séquence d'oxydation de l'acier 316L en milieu REP simulé.

A l'aide des nouveaux résultats, nous pouvons compléter la séquence d'oxydation proposée dans le chapitre III. Nous nous restreignons à la description de la séquence d'oxydation en fonction de l'orientation cristallographique des grains sous-jacents ; la discussion des mécanismes étant effectuée dans le chapitre V. La figure 141 schématise cette séquence.

- Initialement, une couche amorphe d'oxyde, d'une épaisseur de 2 nm environ, recouvre l'intégralité des grains du métal.
- Après 1 min d'oxydation, une couche d'oxyde duplex se forme à la surface de l'échantillon. La couche interne est amorphe et recouvre de manière uniforme l'intégralité des grains. Des cristallites de forme globulaire composent la couche externe de l'oxyde. La structure cristallographique de ces dernières est spinelle inverse de type  $\text{Fe}^{3+}(\text{Cr}^{3+}_{1-x}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_x)\text{O}_4$  où  $x$  est proche de 0,6.
- A partir de 2 min d'oxydation, la couche interne de l'oxyde nanocristallise sur les grains de métal orientés [111]. Un réseau de dislocations de désaccord paramétrique se forme sur les grains possédant la même orientation que le métal. Sur les autres grains de métal, la couche interne reste amorphe. Une différence d'épaisseur d'oxyde est alors observée : la couche interne est plus épaisse sur les grains de métal orientés [111] que sur les autres grains. Les cristallites à la surface sont moins épaisses sur les grains [111] que sur les autres. La couche interne formée sur ces grains est composée d'une spinelle normale de type  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+}_x\text{Cr}^{3+}_{1-x})\text{O}_4$  où  $x$  est proche de 0,45. Les cristallites conservent leur structure inverse et s'enrichissent en ions  $\text{Fe}^{3+}$ .
- Après 10 min d'oxydation, le réseau de dislocations sur les grains orientés [111] est achevé. Ceux-ci sont en relation d'épitaxie avec le substrat. En parallèle, la couche interne d'oxyde sur les grains orientés [110] nanocristallise. Des dislocations de désaccord paramétrique se forment alors sur les grains d'oxyde possédant la même orientation que le métal sous-jacent. Le réseau de dislocations est plus complexe que sur les grains de métal orientés suivant [111]. La couche interne d'oxyde est composée d'une spinelle normale qui est à son état d'équilibre pour les grains de métal [111] ( $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+}_{0,5}\text{Cr}^{3+}_{1,5})\text{O}_4$ ), et qui s'enrichit en chrome pour les grains de métal [110]. Les cristallites conservent leur structure inverse et se rapprochent de la stœchiométrie de la magnétite.
- Enfin, après 1 h d'oxydation, la couche interne d'oxyde est monocristalline sur tous les grains de métal. Les relations d'épitaxie sont plus ou moins complexes. Ainsi, l'épaisseur de la couche interne est plus ou moins grande suivant qu'il s'agisse d'un grain de métal orienté suivant [111] ou [110]. A contrario, les cristallites externes sont de taille plus grande lorsque la couche interne de l'oxyde est moins épaisse. Dorénavant, la couche interne est de structure normale de type  $[\text{Fe}^{2+}][\text{Fe}^{3+}_{0,5}\text{Cr}^{3+}_{1,5}]\text{O}_4$  la couche externe de structure inverse de type  $[\text{Fe}^{3+}][\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_{0,9}\text{Cr}^{3+}_{0,1}]\text{O}_4$ , la couche interne d'oxyde étant cristallisée sur l'intégralité des grains de métal : la diffusion est alors fortement ralentie.

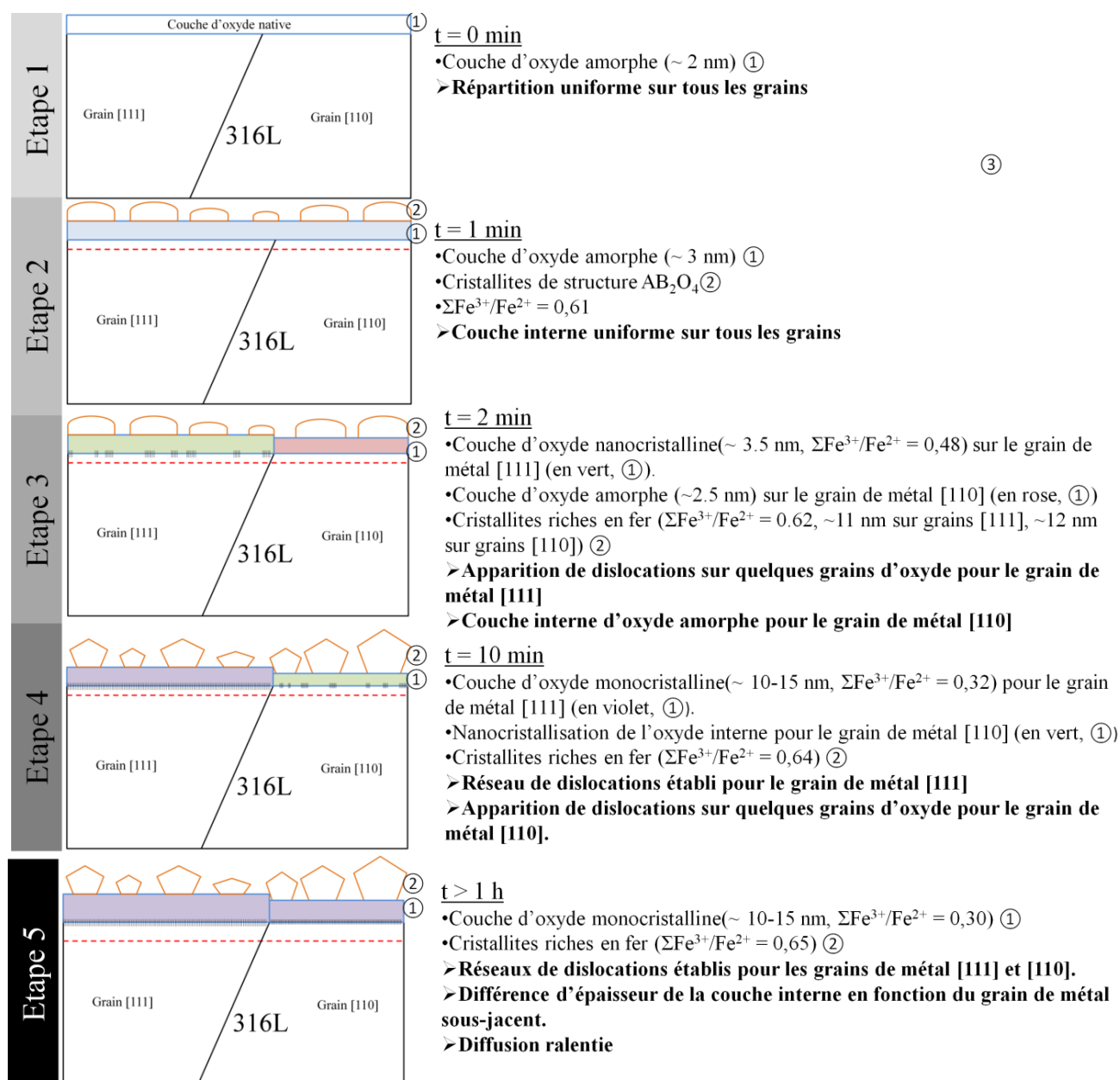


Figure 141 : Schéma descriptif de l'influence des relations d'épitaxie sur la séquence d'oxydation de l'acier 316L en milieu REP simulé.

## Chapitre V – Synthèse et modèle de cristallisation des oxydes en milieu REP sur l'acier 316L

Dans le chapitre I, nous avons établi une liste de points sur lesquels concentrer notre étude. Il s'agissait de :

- Comprendre les mécanismes d'oxydation à temps courts.
- Comprendre l'influence de l'orientation cristallographique sur la cinétique d'oxydation.
- Evaluer les relations d'orientation cristallographique mentionnées par différents auteurs.
- Caractériser la structure cristallographique de la couche interne de l'oxyde.
- Définir précisément les espèces chimiques des couches d'oxyde.

En utilisant les résultats présentés dans les chapitres III et IV nous discutons, dans une première partie, de nos résultats vis-à-vis des mécanismes mentionnés dans la littérature. Dans une seconde partie, nous proposons une séquence d'oxydation complète de l'acier 316L en milieu REP. Cette séquence nous permet, dans une troisième partie, de discuter des différences de cinétique d'oxydation entre les différentes orientations des grains de métal.

## A. Comparaison avec les résultats publiés.

### 1. Mécanisme général d'oxydation : comparaison aux travaux de Wagner, de MacDonald et de Robertson.

A l'issue du chapitre III, nous décrivons une séquence de cristallisation de la couche interne de l'oxyde. Nous en concluons qu'une fois la couche interne monocristallise, la diffusion des espèces est fortement ralentie. Nos hypothèses, quant à la diffusion au travers de cette couche et par les joints de grains sont en accord avec les mécanismes génériques proposés par Wagner, MacDonald et Robertson [5, 6, 20, 32-34] (paragraphe I.2.1.1-3).

### 2. Mécanisme de corrosion appliqué aux alliages à base nickel

#### 2.1. *Travaux de Gardey [8].*

En comparant nos conclusions avec celles de Gardey [8], nous observons un certain nombre de points communs :

- La cinétique de croissance de l'oxyde est en bon accord avec nos observations.
- L'observation d'un régime de diffusion, ayant pour conséquence la modification de la chimie des oxydes et de la cinétique d'oxydation, correspond à nos observations.

L'accord relatif de nos résultats appuie le fait que les aciers inoxydables et les alliages à base nickel aient un comportement globalement similaire lors de l'oxydation en milieu REP. Néanmoins, la structure cristallographique de la couche interne de l'oxyde observée par Gardey est différente de la nôtre.

#### 2.2. *Travaux de Machet [3, 56]*

La comparaison avec des observations effectuées sur des temps courts est particulièrement intéressante. Ainsi, nous observons aussi la formation quasi-immédiate d'une couche d'oxyde duplex. Notre système d'oxydation ne nous permettant pas l'observation de durées d'oxydation inférieures à 1 min, nous n'avons pas observé la formation d'îlots d'oxyde. Nos observations confirment la conclusion de Machet sur le mode de formation de la couche externe (principalement par croissance à partir du métal et par diffusion à partir de la couche interne). Comme dans le cas des travaux de Gardey, la structure cristallographique de la couche interne est différente de celle que nous observons.

### 3. Paramètre influençant l'oxydation

#### 3.1. *Orientation cristalline*

Comme cela avait été observé par plusieurs auteurs [8, 21, 42, 43, 46], nous avons aussi observé l'influence de l'orientation cristallographique sur la cinétique d'oxydation. Il semble, néanmoins, que les orientations ayant la cinétique la plus rapide dans le cas des aciers inoxydables soient différentes de celles des inconels. Nous discutons de ces différences dans le paragraphe V.C.

#### 3.2. *Influence de la taille de grain*

Gardey [8], Carette [41] et Miguet [45] concluent quant à un effet nul de la taille de grain. Bien que nous n'ayons pas étudié ce paramètre, nous nous interrogeons sur cette affirmation. Nous avons observé que, sur chaque grain métallique, il se formait une couche monocristalline d'oxyde. Nous faisons l'hypothèse que la

taille de grain de la couche interne est identique à celle du métal sous-jacent. La diffusion des cations, qui participe à la croissance de la couche externe, s'effectue donc majoritairement par les joints de grains. Cela signifie, que plus la taille moyenne des grains est petite, plus le nombre de courts-circuits de diffusion est nombreux et plus la couche d'oxyde externe est importante. Nous proposons plusieurs hypothèses pour expliquer cette absence d'effet de taille de grain :

- Dans leurs essais, les auteurs ont utilisé des échantillons ayant des tailles moyennes de grains trop proches et n'ont pas pu percevoir cet effet.
- Les cristallites formées sur les joints de grains sont arrachées par le phénomène de corrosion-érosion dès lors qu'ils atteignent une taille trop importante.

### *3.3. Influence de la teneur en chrome*

Delabrouille [7] a observé que l'augmentation de la teneur en chrome dans l'alliage diminuait la taille des cristallites ainsi que la quantité de filaments. Nos observations ont montré que l'augmentation de la teneur en chrome était liée à la cristallisation de la couche interne. Les cristallites étant formées par diffusion au travers de la couche interne, les observations menées par Delabrouille confirment notre hypothèse.

### *3.4. Influence de l'irradiation sur la cinétique d'oxydation.*

La théorie proposée par Perrin [19] (paragraphe I.3.5.) corrobore nos hypothèses : il conclut que la diffusion plus rapide du chrome dans la couche interne permet une cristallisation plus rapide de cette couche et donc une meilleure protection du matériau vis-à-vis de la corrosion.

## B. Mécanismes de cristallisation des oxydes en milieu REP sur l'acier 316L

Dans cette partie, nous discutons des mécanismes de cristallisation de la couche interne au cours de l'oxydation. Celle-ci est séparée en deux étapes :

- Le passage d'un état amorphe à un état nanocristallin.
- Le passage d'un état nanocristallin à un état monocristallin.

### 1. Rappel des résultats

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre III, la couche interne de l'oxyde suit une séquence de cristallisation. D'une orientation cristallographique à une autre, seule la durée de transformation d'un état amorphe à un état monocristallin change. Cette cristallisation réduit la cinétique d'oxydation. Les principales étapes de cette cristallisation sont les suivantes (nous considérons un grain orienté [111]) :

- Initialement la couche d'oxyde est amorphe.
- Après 2 min d'oxydation, la couche devient nanocristalline avec certains grains en relation d'épitaxie avec le substrat.
- Après 10 min d'oxydation, la couche devient monocristalline et est en relation d'épitaxie avec le substrat.

D'autre part, l'analyse de l'interface métal/oxyde dans le chapitre IV a mis en évidence que la relation d'épitaxie pour les grains orientés [111] était moins complexe que pour les grains orientés [110]. Le nombre de dislocations d'accommodation est, en effet, moins élevé.

### 2. Passage d'un état amorphe à nanocristallin : effet de la teneur en chrome.

Nous avons vu que l'augmentation de la teneur en chrome permet d'agir sur le blocage de la cinétique d'oxydation par la cristallisation de la couche interne d'oxyde. Dans le cas de notre étude, nous envisageons un modèle du passage de l'état amorphe à l'état nanocristallin dont la force motrice est contrôlée par la teneur en chrome :

- Etape 1 : Initialement, la couche d'oxyde est amorphe. Nous avons déterminé que  $\frac{Cr}{Fe_{EELS}} = 0,38$ . Cette teneur en chrome ne permet pas d'atteindre une cristallisation de l'oxyde (figure 143, étape 1 – figure 142, zone amorphe). L'énergie libre du système est très grande.
- Etape 2 : Dès le début de l'oxydation, la couche d'oxyde devient duplex et est composée d'une couche interne qui s'enrichit en chrome et une couche externe riche en fer mais qui contient encore une quantité non négligeable de chrome ( $\frac{Cr}{Fe_{EELS}} = 0,15$ ). La concentration en chrome dans la couche interne est encore trop faible pour que celle-ci cristallise ( $\frac{Cr}{Fe_{EELS}} = 0,44$ ). L'énergie libre du système diminue toutefois (figure 143, étape 2 – figure 142, zone amorphe).
- Etape 3 : A partir de 2 min d'oxydation, la couche interne d'oxyde est constituée d'un mélange de nanograins et d'amorphe. La quantité de chrome contenue dans l'oxyde ( $\frac{Cr}{Fe_{EELS}} = 0,55$ ) a permis sa cristallisation partielle. L'énergie libre du système diminue alors (figure 143, étape 3 – figure 142, zone nanocristallin + amorphe). Le point C<sub>1</sub> sur la courbe a été dépassé : la couche interne de l'oxyde étant de faible épaisseur (~ 3 nm), les grains la composant sont de petites tailles (2 nm de diamètre). Certains

possèdent une énergie d'interface plus faible que d'autres. Il s'agit de ceux en relation d'épitaxie avec le substrat. Les images HRTEM montrent que les grains en relation d'orientation avec le substrat ont déjà tissé un double réseau de dislocations afin de réduire l'énergie d'interface avec le métal (figures 144 et 145).

- Etape 4 : A une durée d'oxydation comprise entre 2 min et 10 min, la couche d'oxyde est entièrement polycristalline (figure 143, étape 4 – figure 142, zone nanocristallin, point C<sub>2</sub> dépassé). Les grains, de faible diamètre, sont désorientés les uns par rapport aux autres. Certains grains sont en relation d'épitaxie avec le substrat. L'équilibre chimique est alors atteint dans la couche interne ( $\frac{Cr}{Fe_{EELS}} = 1$ ).

La force motrice permettant à la couche interne de cristalliser est la teneur en chrome. Ainsi, au cours de l'oxydation, l'oxyde s'enrichit en chrome par diffusion depuis le métal et les cristallites, et s'appauvrit en fer par diffusion vers les cristallites. Il en résulte la cristallisation de cette couche en nanograins désorientés les uns par rapport aux autres. Certains sont en relation d'épitaxie avec le métal.

### 3. Passage d'un état nanocristallin à monocristallin.

Dans le chapitre III, nous avons observé, qu'entre 2 min et 10 min d'oxydation, la couche interne évoluait d'un état nanocristallin à un état monocristallin. Au cours de cette étape, l'épaisseur de la couche interne reste identique. Nous nous sommes donc intéressés au mécanisme permettant ce changement de structure.

Notre hypothèse se base sur l'observation de nanograins en relation d'épitaxie avec le métal sous-jacent. La force motrice de ce mécanisme est la réduction de l'énergie d'interface. Ainsi, à partir de l'état entièrement nanocristallin, la couche évolue :

- Etape 5 : Les grains en relation d'épitaxie avec le métal croissent parallèlement à l'interface. L'énergie d'interface entre la couche interne d'oxyde et le métal diminue alors. La présence de nombreux joints de grains permet encore une diffusion rapide des cations depuis le métal vers la couche externe (figure 143, étape 5).
- Etape 6 : La croissance des nanograins est alors terminée. La couche interne est constituée de deux parties : un monocristal en relation d'épitaxie avec le grain de métal sous-jacent et un ensemble de nanograins désorientés les uns par rapport aux autres. Le monocristal en épitaxie croît perpendiculairement pour former une couche unique. La diffusion des cations métalliques depuis le métal est alors fortement réduite par le monocristal (figure 143, étape 6).
- Etape 7 : La couche interne est monocristalline et en relation d'épitaxie avec le métal. La diffusion des cations métalliques depuis le métal est quasi-nulle (figure 143, étape 7).

En résumé, le mécanisme de passage d'une structure nanocristalline à une structure monocristalline est dirigé par la réduction de l'énergie d'interface. Les grains en relation d'épitaxie dans la couche interne d'oxyde croissent latéralement pour former un film unique en épitaxie avec le métal. Celui-ci croît alors perpendiculairement jusqu'à former une structure unique dans la couche interne de l'oxyde.

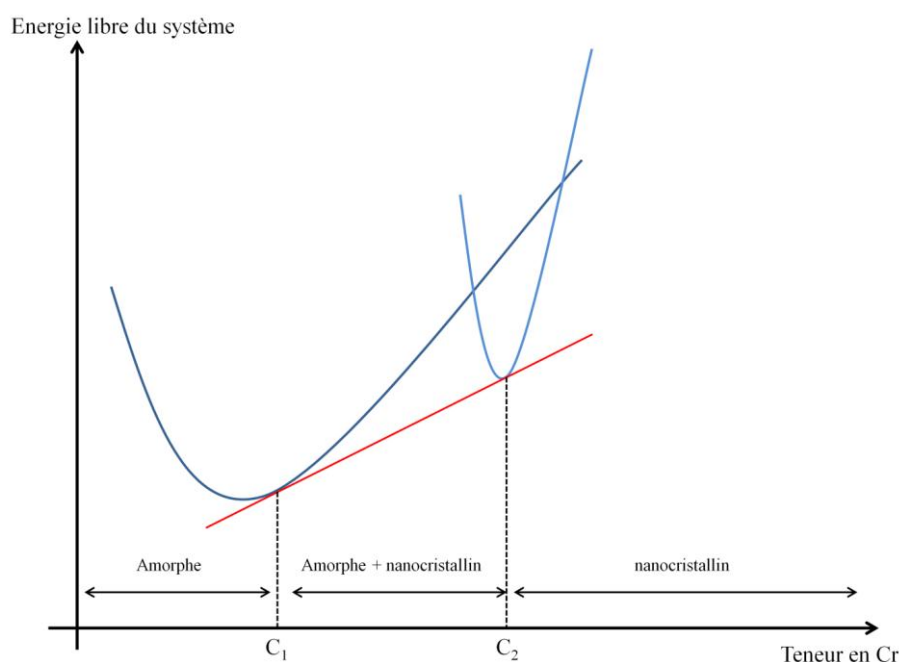
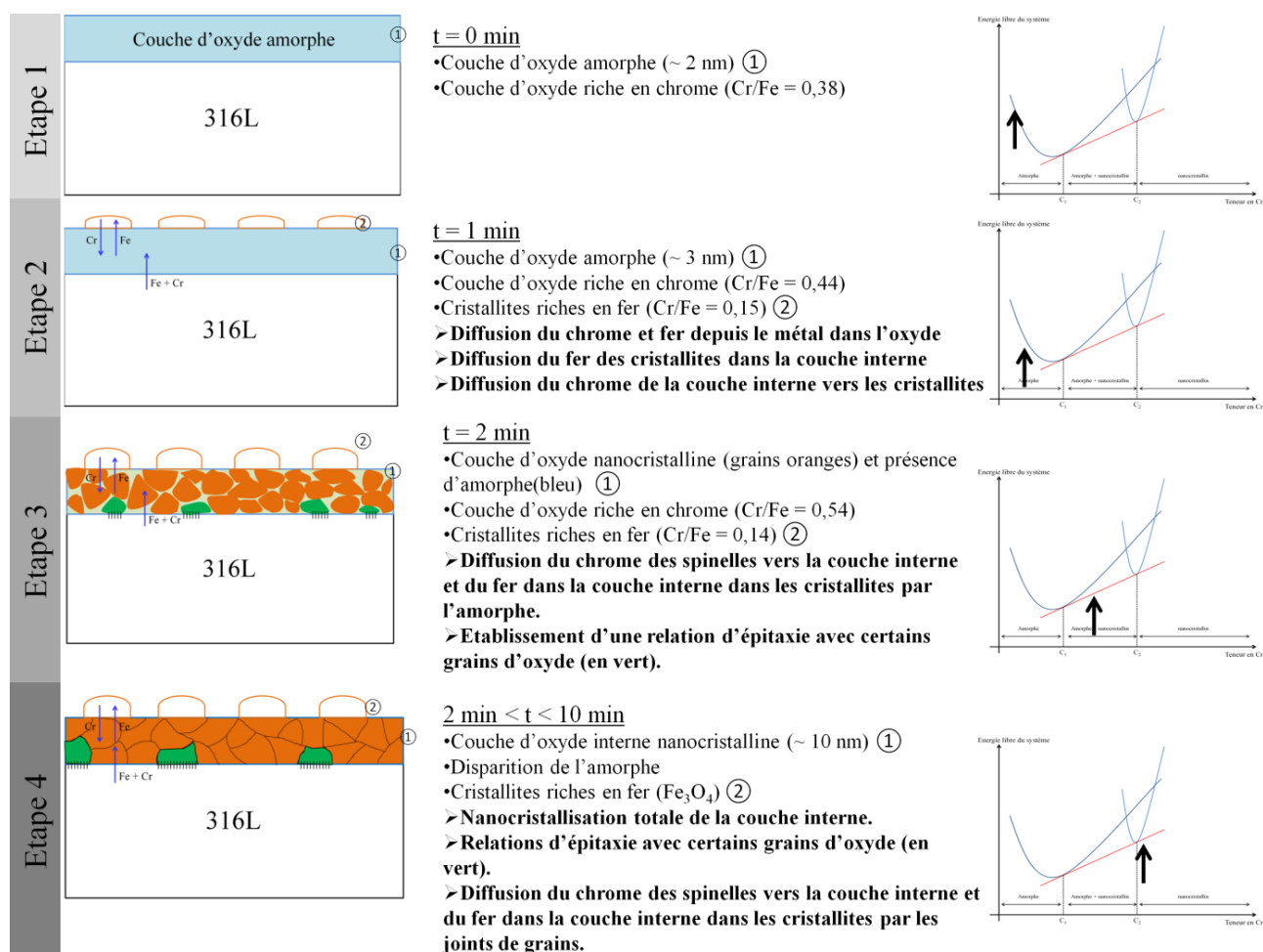


Figure 142 : Energie libre du système lors du passage d'un état amorphe à un état nanocristallin.



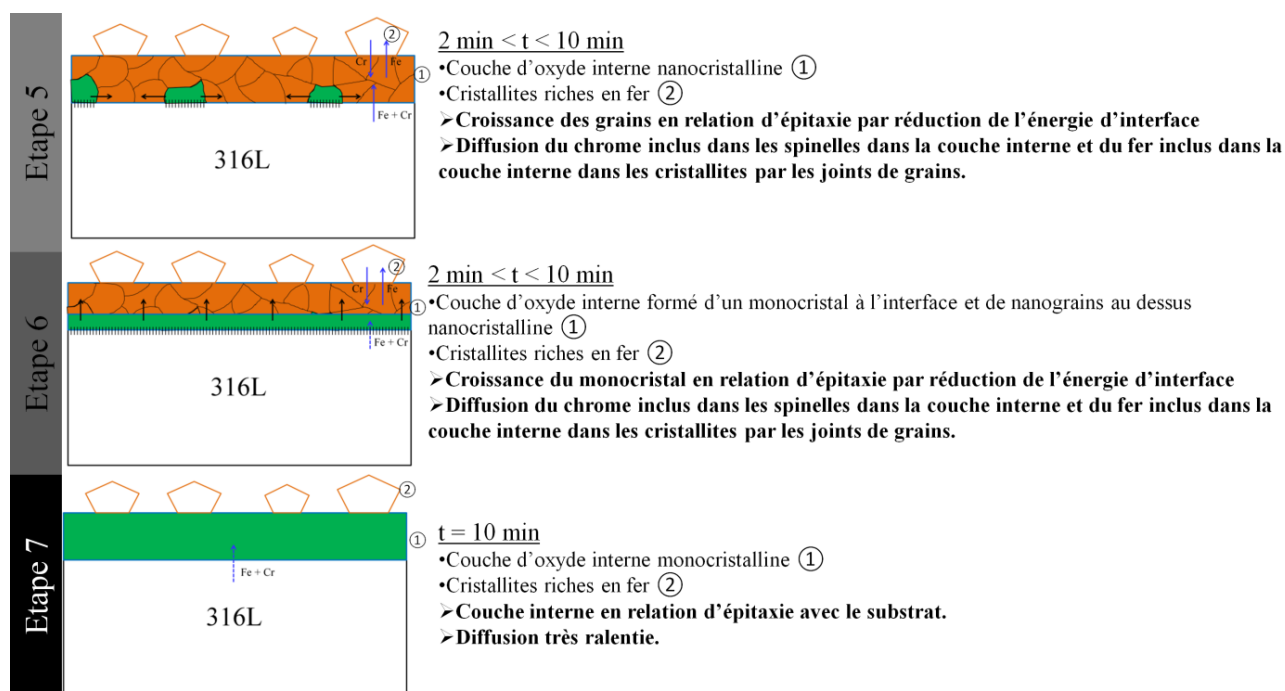


Figure 143 : Processus de cristallisation de la couche interne de l'oxyde.

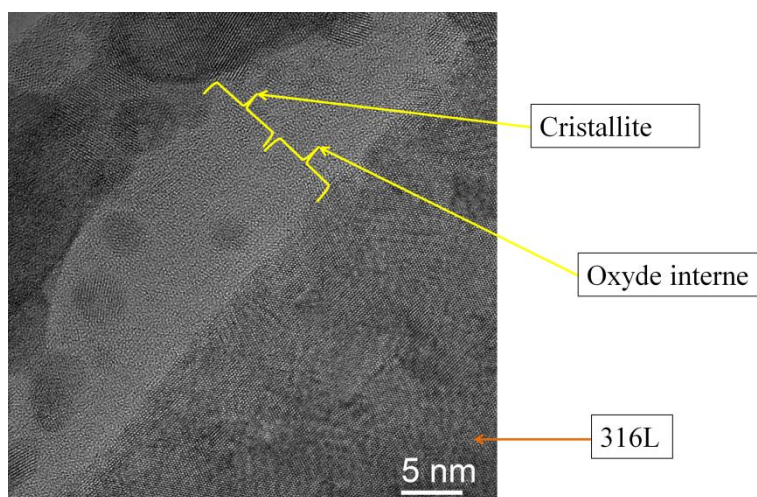


Figure 144 : Image haute résolution de l'échantillon oxydé 2 minutes en milieu REP simulé (grain [111]).

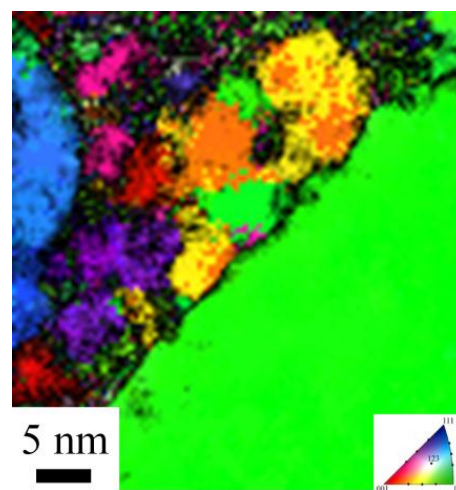


Figure 145 : Simulation ASTAR de l'orientation cristalline des couches d'oxyde et du substrat de l'échantillon oxydé 2 minutes en milieu REP simulé (grain [111]).

### C. Influence de l'orientation cristallographique sur la cinétique d'oxydation.

Dans le chapitre IV nous avons mis en évidence que, selon l'orientation cristallographique, les relations d'épitaxie n'étaient pas les mêmes :

- Les grains orientés suivant [111] présentent un double réseau de dislocations de réduction du désaccord paramétrique avec une périodicité de 7 plans.
- Les grains orientés suivant [110] présentent un double réseau de dislocations de réduction du désaccord paramétrique avec une périodicité de 5 plans.

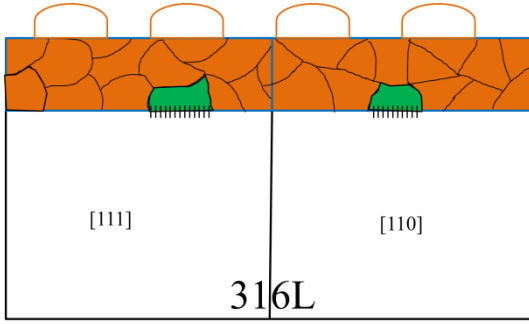
Enfin, les analyses chimiques et cristallographiques ont montré que la structure cristallographique et la stœchiométrie des oxydes est identique sur l'intégralité des grains.

Dans ce paragraphe, nous discutons des différences de cinétique d'oxydation selon l'orientation cristallographique.

#### 1. Différence d'épaisseur de la couche interne entre un grain orienté [111] et un grain orienté [110].

Nous ne nous intéressons ici qu'à la couche interne de l'oxyde. Dans le chapitre IV, nous avons observé que l'épaisseur de la couche interne d'oxyde était supérieure sur les grains orientés suivant [111] que sur les grains orientés suivant [110]. Pour comprendre cette différence d'épaisseur, il est nécessaire de reprendre les différentes étapes 5 à 7 de la figure 143. Nous utiliserons les notations suivantes :

- $\gamma$  pour l'énergie de surface.
  - ✓  $\gamma_e^{[111]}$  pour l'énergie de surface entre un grain de métal orienté suivant [111] et un grain d'oxyde en relation d'épitaxie.
  - ✓  $\gamma_o$  pour l'énergie de surface entre un grain de métal et un grain d'oxyde quelconque.
  - ✓  $\gamma_e^{[110]}$  pour l'énergie de surface entre un grain de métal orienté suivant [110] et un grain d'oxyde en relation d'épitaxie.
- $v$  pour la vitesse de croissance latérale du film d'oxyde en épitaxie. La vitesse de croissance est proportionnelle à l'énergie de surface ( $v^{[111]} \propto (\gamma_e^{[111]} - \gamma_o)$ )
- $h$  pour l'épaisseur de l'oxyde.
- $l$  pour la distance entre deux grains en relation d'épitaxie avec le métal.

**Etape 5 :**


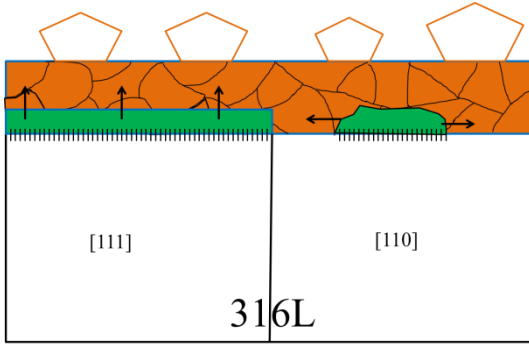
$$\gamma_e^{[111]} < \gamma_o \quad (17)$$

$$\gamma_e^{[111]} < \gamma_e^{[110]} < \gamma_o \quad (18)$$

$$v^{[111]} \alpha (\gamma_e^{[111]} - \gamma_o) \text{ et } v^{[110]} \alpha (\gamma_e^{[110]} - \gamma_o) \quad (19)$$

$$\text{Donc } v^{[111]} > v^{[110]} \quad (20)$$

Le nombre de dislocations à mettre en œuvre pour accorder les réseaux cristallins étant plus petit pour l'orientation [111] que pour l'orientation [110],  $\gamma_e^{[111]} < \gamma_e^{[110]}$  (équation (21)). La vitesse de croissance de l'oxyde en épitaxie étant proportionnelle à l'énergie d'interface (équation (19)), la vitesse de croissance de l'oxyde pour le métal orienté [111] est supérieure à celle du métal orienté [110] (équation (20)).

**Etape 6 :**


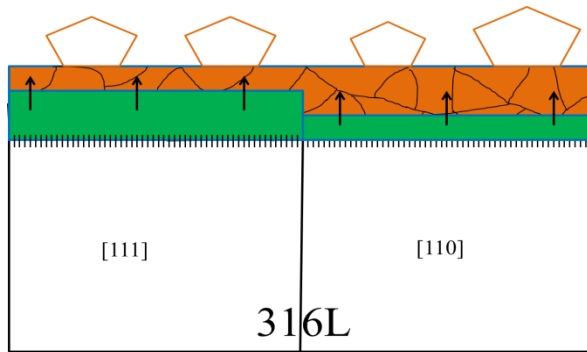
$$t^{[111]} = \frac{l}{v^{[111]}} \quad (22)$$

$$t^{[110]} = \frac{l}{v^{[110]}} \quad (23)$$

$$\text{Donc } t^{[111]} < t^{[110]} \quad (24)$$

Lorsque tous les grains d'oxyde en relation d'épitaxie avec le métal se rejoignent, il y a formation d'un film d'oxyde continu sur le grain de métal. En considérant que les grains d'oxyde en relation d'épitaxie sont distants d'une distance  $l$  (égale quel que soit l'orientation du grain de métal), on peut alors calculer le temps avant la formation du film continu d'oxyde (équation (22) et (23)). Celui-ci est inversement proportionnel à la vitesse de croissance du film d'oxyde,  $t^{[111]} < t^{[110]}$  (équation (24)). Ainsi, la création d'un film continu d'oxyde en relation d'épitaxie sera plus rapide sur un grain d'orientation [111] que sur un grain d'orientation [110].

### Etape 6 bis :

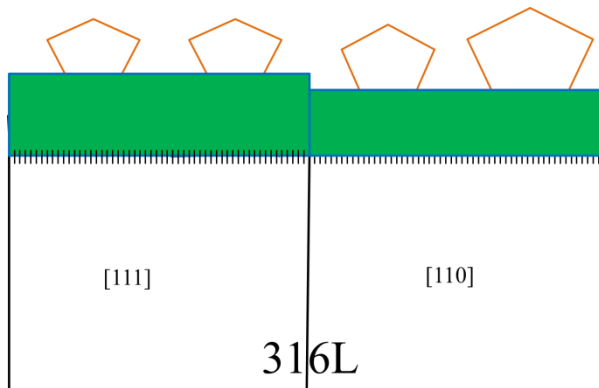


$$v_{film\ ox}^{[111]} = v_{film\ ox}^{[110]} \quad (25)$$

$$\text{Donc } h^{[111]} > h^{[110]} \quad (26)$$

Lorsque le film d'oxyde est continu sur toutes les orientations cristallines, il croît vers l'oxyde externe. Sa vitesse de croissance est identique quel que soit les grains de métal sous-jacent (oxyde identique sur tout l'échantillon, équation (25)). Il est alors possible de calculer l'épaisseur de l'oxyde interne monocristallin. Celle-ci est supérieure dans le cas de l'orientation du métal [111] par rapport à l'orientation métallique [110] (équation (26)).

### Etape 7 :

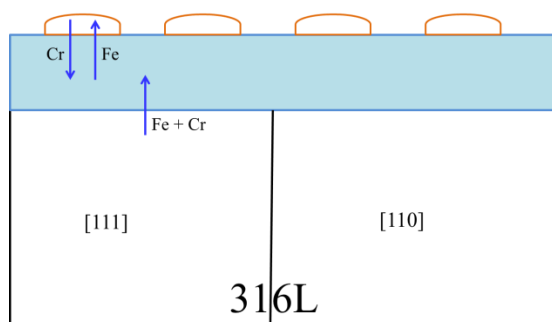


Une fois la croissance de l'oxyde achevée, celui-ci ne croît quasiment plus. La différence d'épaisseur entre les deux films s'explique alors par la différence de temps avant la cristallisation de la couche interne.

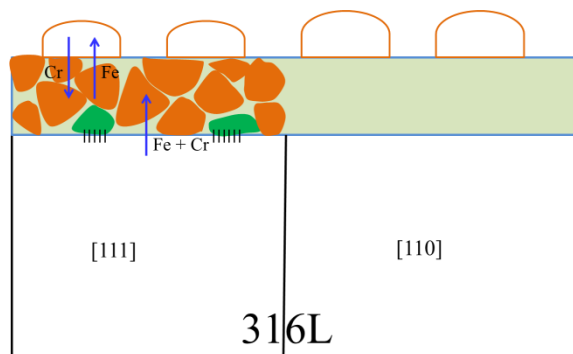
En résumé, la différence d'épaisseur de la couche interne de l'oxyde est due à la complexité des relations d'épitaxie qui s'établisse sur chaque grain.

#### 2. Différence d'épaisseur de la couche externe entre un grain orienté [111] et un grain orienté [110].

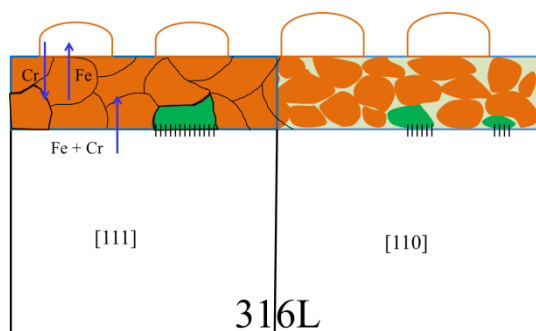
L'épaisseur de la couche externe selon l'orientation du grain de métal a aussi été mesurée. Nous avons montré que les cristallites formées sur l'orientation [110] étaient plus grandes que celles formées sur un grain d'orientation [111]. Dans ce paragraphe, nous discutons du mécanisme amenant cette différence. Nous reprenons les étapes 2 à 6 de la figure 143 pour discuter de nos hypothèses.

Etape 2

Après 1 min d'oxydation, la couche interne est amorphe sur l'intégralité du métal. Les coefficients de diffusion du chrome et du fer sont identiques quel que soit l'orientation cristallographique. Les cristallites sont donc de même taille quel que soit l'orientation du grain de métal sous-jacent.

Etape 3 :

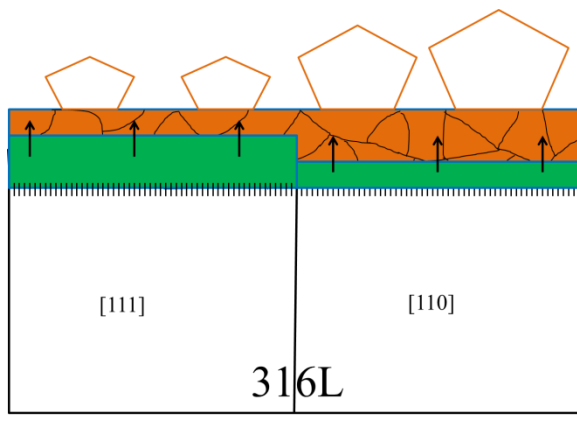
Après 2 min d'oxydation, la couche interne est nanocristalline sur les grains orientés [111] et amorphe sur les grains orientés [110]. La diffusion est plus rapide dans l'amorphe que dans les phases cristallisées. Ainsi, les cristallites sur les grains orientés [110] croissent plus rapidement que celles sur les grains orientés [111].

Etape 4 :

Entre 2 min et 10 min d'oxydation, la couche interne sur les grains orientés [111] est entièrement nanocristallisée tandis que sur les grains orientés [110] elle ne l'est que partiellement. La diffusion est alors plus rapide sur les grains [110] ce qui entraîne la croissance des cristallites.

Etape 5 :

A cette étape, la diffusion des cations sur les grains orientés [111] est fortement ralentie. La relation d'épitaxie entre l'oxyde et le métal n'étant pas effective sur les grains orientés [110], le coefficient de diffusion est plus important sur cette orientation.

Etape 6 :

Dès lors que les deux oxydes internes sont en relation d'épitaxie, la diffusion est quasi-nulle sur tous les grains.

En résumé, quel que soit l'état de cristallisation de la couche interne, la cinétique de croissance des cristallites sera plus rapide dans les grains orientés suivant [110] que dans les grains orientés suivant [111].

#### D. Application des cinétiques d'oxydation observées : différences entre les aciers inoxydables et les alliages à base nickel.

Gardey [8] et Miguet [45] ont étudié l'influence de l'orientation cristallographique sur la cinétique d'oxydation sur des tubes en alliage 600 électropolis et exposés au milieu durant 1169 h. Leurs conclusions sont les suivantes :

- Il existe une différence de cinétique d'oxydation entre deux grains d'orientation différente.
- La nature chimique des oxydes ne change pas d'un grain à un autre.
- Les grains orientés [110] possèdent la cinétique d'oxydation la plus rapide tandis que les grains orientés [111] possèdent la plus lente.

Nos observations dans le chapitre III et IV montrent que, dans le cas des aciers inoxydables, les grains orientés [111] possédaient la cinétique d'oxydation la plus rapide et les grains orientés [110] la plus lente.

Les différences entre l'étude de Gardey et Miguet et la nôtre sont :

- La durée d'oxydation.
- La prise en compte de la couche duplex ou non.

Notre hypothèse est que les observations de Gardey reprises par Miguet sont dominées par l'épaisseur de la couche externe de l'oxyde. Or, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la cinétique de croissance des cristallites est supérieure dans les grains orientés [110] que dans les grains orientés suivant [111]. Ainsi, après 1169 h d'oxydation, la couche externe sera majoritaire par rapport à la couche interne.

## E. Discussion sur la provenance des espèces aidant à la formation des couches d'oxyde

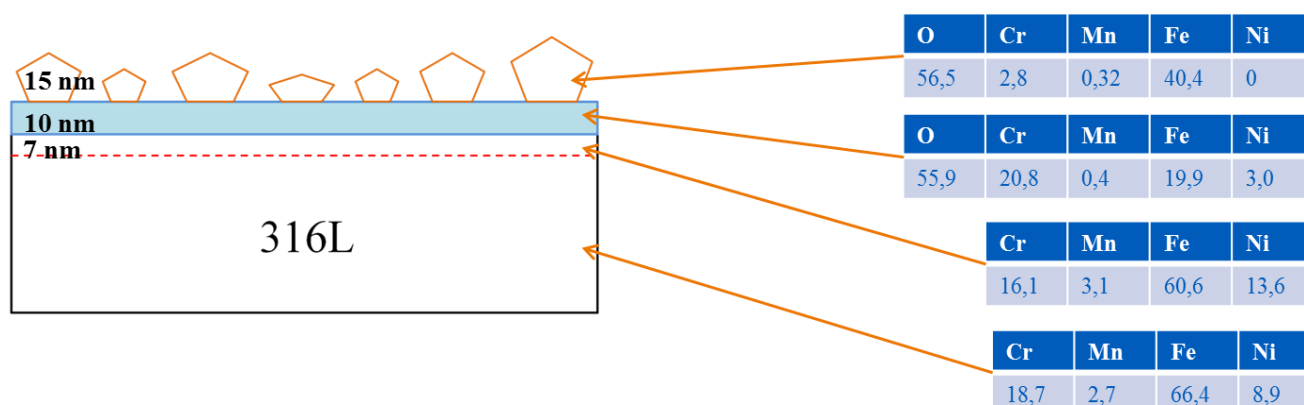
### 1. Bilan de masse

La couche enrichie en nickel dans le métal, observée en imagerie filtrée, a été confirmée en spectroscopie EELS. Nos observations permettent de conclure que cette couche n'est pas oxydée. L'observation de cette couche a déjà été mentionnée par Lozano-Perez [59-61], Delabrouille [7] et Couvant *et al* [18]. Lozano-Perez explique sa formation par un mécanisme de diffusion inverse depuis la couche interne d'oxyde. Aux tous premiers stades de l'oxydation, le nickel diffuserait dans la couche interne de l'oxyde puis migrerait dans le métal créant ainsi un enrichissement sous le film passif.

Pour préciser le mode de formation de cette couche, nous avons effectué un bilan de masse à partir des résultats issus de la spectroscopie EELS. Nous avons utilisé les mesures effectuées sur l'échantillon oxydé 5 h et orienté suivant la direction [111]. Connaissant les épaisseurs des couches d'oxyde et les teneurs en éléments dans chaque couche, il est alors possible de calculer les quantités de matière ayant diffusés au fur et à mesure de l'oxydation. Nous faisons les hypothèses suivantes :

- La cellule d'oxydation étant équipée de résine échangeuse d'ions, les couches d'oxyde formées proviennent uniquement d'un mécanisme de diffusion anionique (les éléments métalliques participant à la formation de cette couche proviennent uniquement du métal sous-jacent).
- La différence volumique existante entre le métal nu et une couche d'oxyde de structure cristallographique de type spinelle cfc  $AB_2O_4$  est de 17 %.
- Après oxydation, la surface du métal correspond à l'interface couche interne d'oxyde/couche externe d'oxyde.

La figure 146 schématise les couches d'oxyde formées sur l'échantillon oxydé 5 h suivant la direction [111] (épaisseur, morphologie et chimie).



**Figure 146 :** Schéma des couches d'oxyde formées sur l'échantillon oxydé 5 h suivant la direction [111]. Dans les tableaux sont données les quantifications en % atomique des différentes couches calculées par spectroscopie EELS.

Après calcul, le bilan de masse montre que :

- La quantité de fer et de chrome provenant de la croissance anionique de la couche interne d'oxyde n'est pas suffisante pour former les couches d'oxydes observées.
- A l'inverse, il y a un excédent de nickel et de manganèse dans le film passif.

- La diffusion du fer et du chrome depuis la couche enrichie en nickel (déplétion de fer et de chrome) ne suffit pas à combler le manque de fer et de chrome dans les couches d'oxyde ni à résoudre l'excédent de nickel dans le film passif.

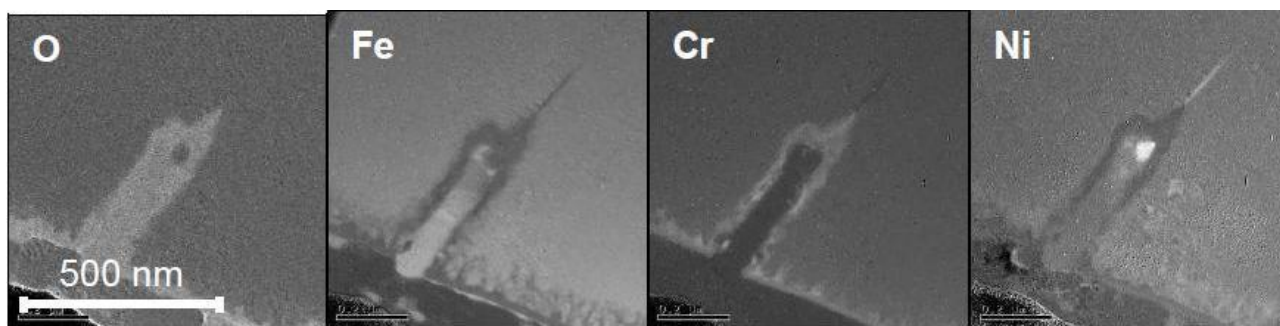
De plus, nous n'avons pas pris en compte la dissolution des couches d'oxyde dans le milieu qui a pour effet d'exagérer les enrichissements et déplétions observées.

En résumé, le bilan de masse calculé sur l'échantillon oxydé 5 h montre que :

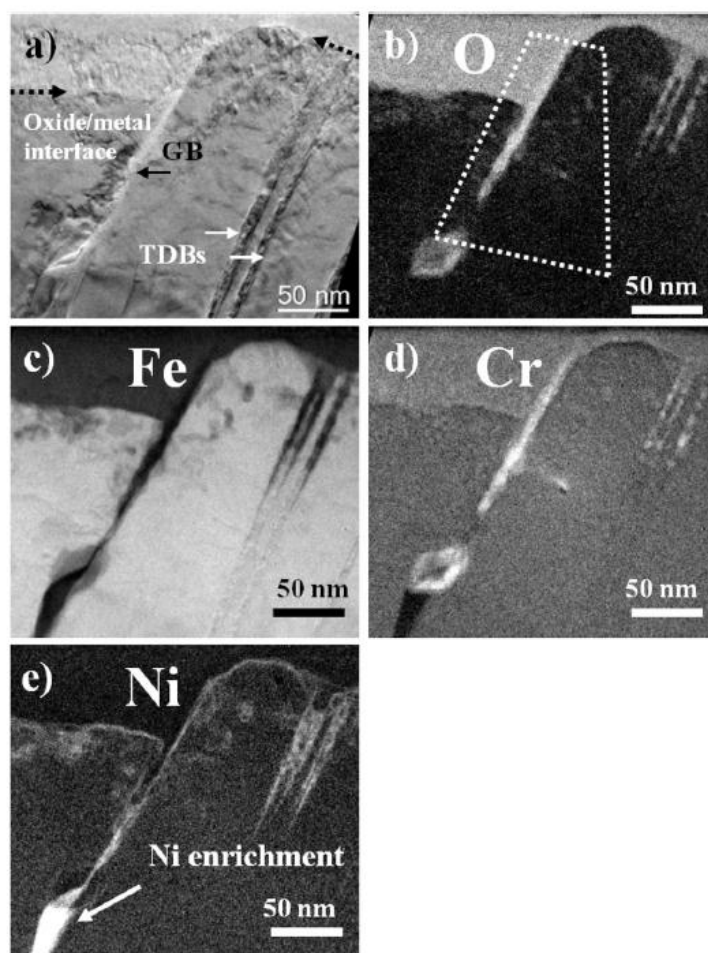
- Il manque du fer et du chrome pour la formation du film passif.
- Il y a un excédent de nickel dans cette couche.
- La couche enrichie en nickel ne suffit pas : il manque toujours du fer et du chrome et il y a toujours un excédent de nickel.

## 2. Oxydation des joints de grain

Le bilan de masse proposé dans la partie précédente montre qu'il manque du fer et du chrome pour former les couches d'oxyde. Notre hypothèse est qu'il existe un autre court-circuit de diffusion permettant la diffusion de fer et de chrome. L'analyse de la littérature montre que, dans le cadre de tests de corrosion sous contrainte, il y a oxydation des joints de grain [18, 72]. Les figures 147 et 148 montrent les images filtrées en énergie sur le seuil de l'oxygène, du chrome, du fer et du nickel.



**Figure 147 :** Images filtrées sur le seuil de l'oxygène, du fer, du chrome et du nickel du fond de fissure et du joint de grain associé d'un échantillon d'acier 304L oxydé 887 h en milieu REP simulé. On observe la déplétion de fer de chrome ainsi que l'enrichissement en nickel dans le joint de grain[18].



**Figure 148 :** Images filtrées sur le seuil de l'oxygène, du fer, du chrome et du nickel d'un joint de grain d'un échantillon d'acier 316L oxydé 1500 h en milieu REP simulé [72].

Les études de Couvant *et al* [18] et de Kruska *et al* [72] montrent que dans certains joints de grain des déplétions en fer et en chrome ainsi qu'un enrichissement en nickel. En confrontant les résultats de ces études avec notre bilan de masse nous faisons l'hypothèse qu'il y a diffusion de fer et de chrome depuis les joints de grain pour aider à la formation des couches d'oxyde et contre-diffusion de nickel depuis la couche interne d'oxyde jusqu'aux joints de grain.

Nous avons évalué notre hypothèse en analysant un joint de grain en imagerie haute résolution ainsi qu'en spectroscopie de perte d'énergie.

### 2.1. Analyse d'un joint de grain par imagerie haute résolution

Nous avons tout d'abord observé ce joint de grain en imagerie haute résolution (Figure 149).

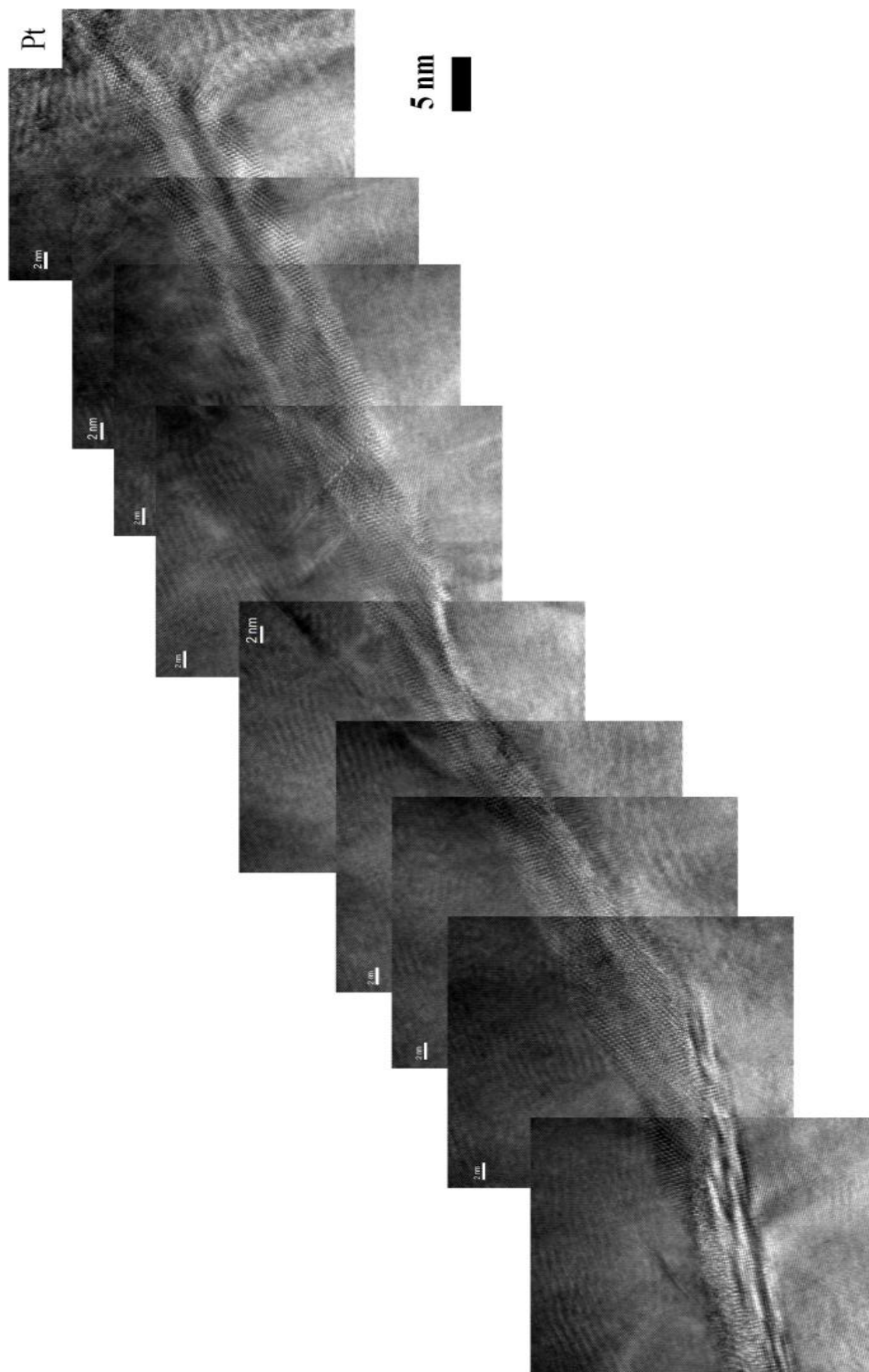


Figure 149 : Image haute résolution d'un joint de grain ([111]-[110]) de l'échantillon oxydé 10 min en milieu REP.

Le joint de grain présente un réseau cristallographique différent du métal sur plus de cent nanomètres de profondeur. Nous avons tout d'abord cherché à identifier la structure cristallographique de l'espèce présente. Nous avons donc sélectionné une image présentant cette structure et avons calculés les transformées de Fourier pour chacun des grains ainsi que le joint de grain (Figure 150).

En analysant la transformée de Fourier calculée au joint de grain on remarque que celle-ci est majoritairement constituée de double diffraction (entourée en blanc et orange). De fait, nous n'arrivons pas à identifier les tâches issues de la double diffraction d'une éventuelle structure. Nous ne sommes donc pas en mesure, en utilisant l'imagerie haute résolution, de conclure quant à l'éventuelle présence d'oxyde au joint de grain.

Ainsi, nous avons effectué de la spectroscopie EELS (image et spectre) afin de quantifier une éventuelle évolution chimique au niveau des joints de grain.

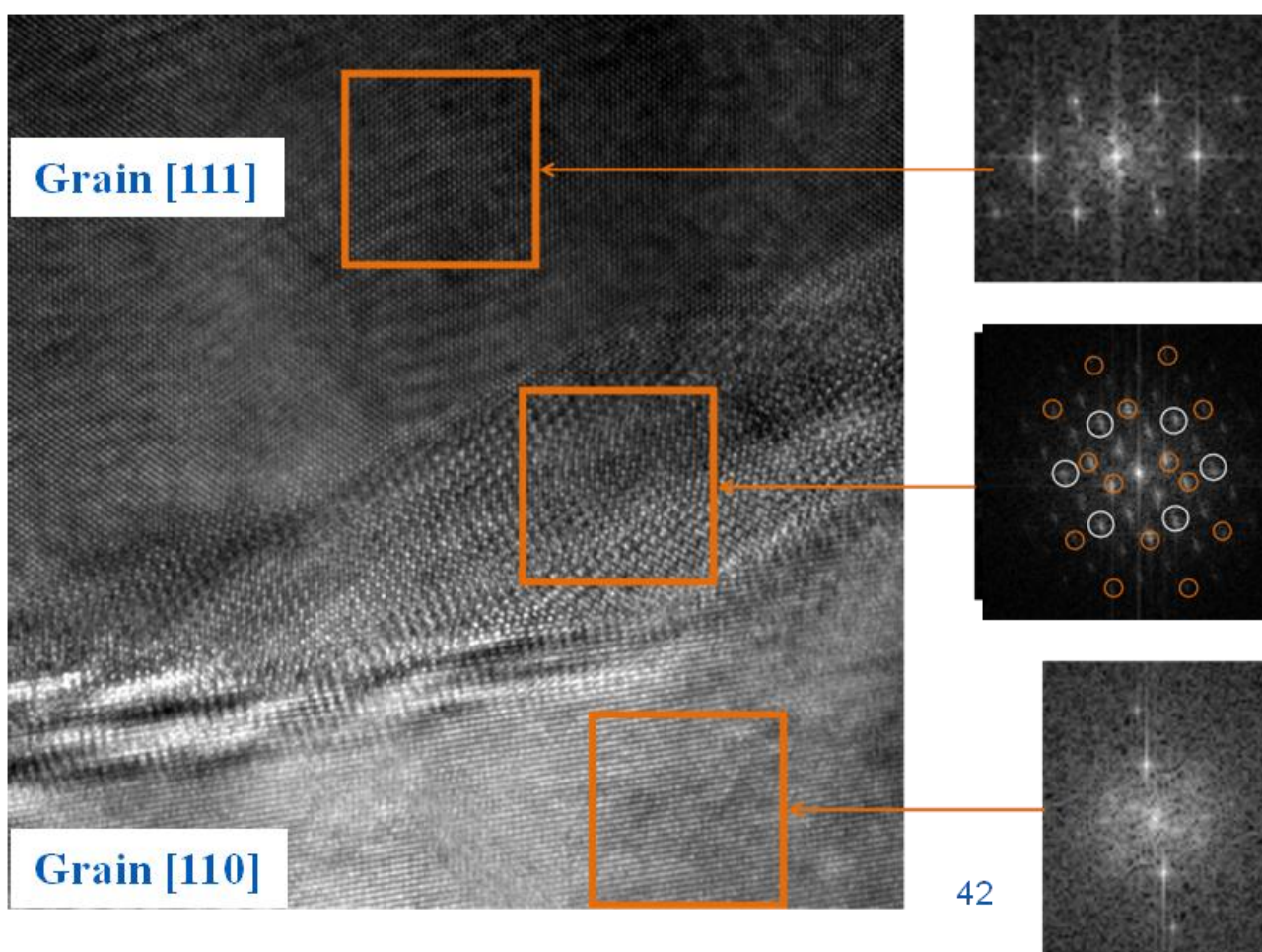
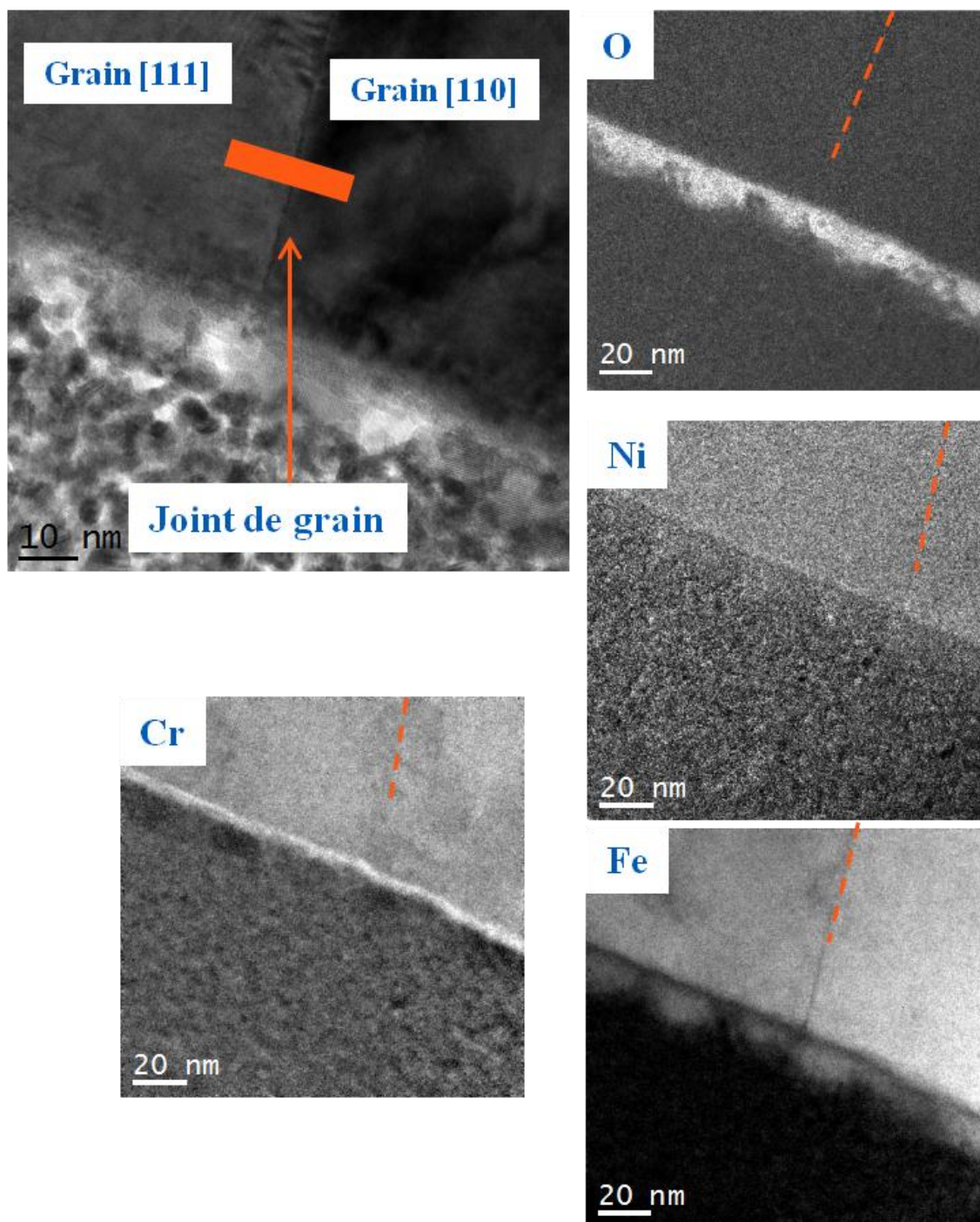


Figure 150 : Zoom du joint de grain ([111]-[110]) de l'échantillon oxydé 10 min en milieu REP. Les carrés oranges représentent les zones sur lesquelles ont été calculées les transformées de Fourier dans les encarts. Les ronds blanc et orange sur la transformée de Fourier du joint de grain montrent la présence de double diffraction.

## 2.2. Analyse d'un joint de grain par spectroscopie EELS

La figure 151 montre les images filtrées sur le joint de grain [111]-[110] de l'échantillon oxydé 10 min en milieu REP simulé.



**Figure 151 :** Image filtrée sur le seuil de l'oxygène, du fer, du chrome et du nickel du joint de grain [111]-[110] issu de l'échantillon oxydé 10 min en milieu REP simulé. Le trait en pointillé permet de repérer le joint de grain tandis que le trait plein situe le profil ayant permis la quantification par spectroscopie EELS.

En observant les images filtrées, on remarque tout d'abord que le joint de grain n'est pas oxydé. Ainsi la structure cristallographique observée en imagerie haute résolution était uniquement issue de double

diffraction. Par ailleurs, il est très difficile de conclure quant à un éventuel enrichissement en nickel ou un appauvrissement en fer ou en chrome. Il semble toutefois qu'il y ait une déplétion en fer le long du joint de grain et un très léger enrichissement en nickel au début de joint de grain. Pour évaluer, d'éventuelles variations chimiques, nous avons effectué un profil chimique à la perpendiculaire du joint de grain (trait orange plein sur la figure 151). Les teneurs en fer, chrome et nickel ont ainsi été calculé (figure 152). Celle-ci montre qu'au joint de grain, il y a déplétion en fer et chrome et enrichissement en nickel.

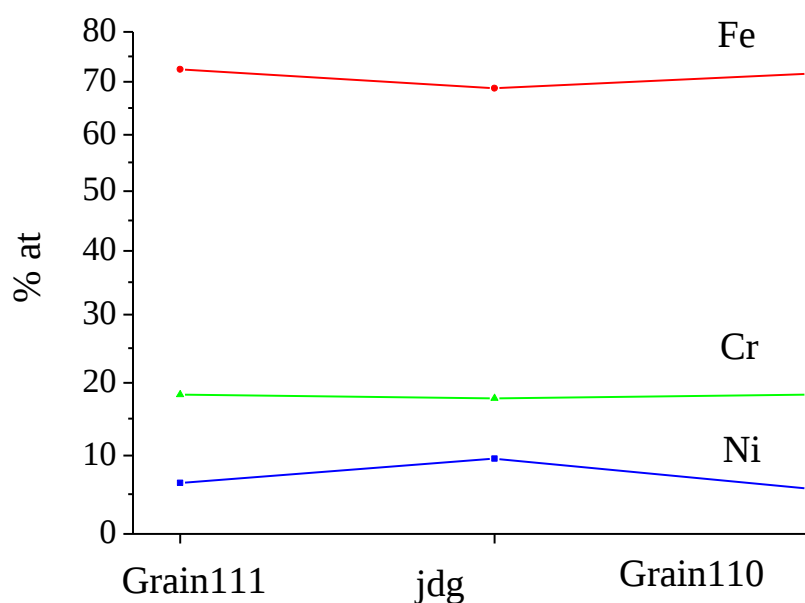


Figure 152 : Quantification EELS à la perpendiculaire du joint de grain [111]-[110] de l'échantillon oxydé 10 min en milieu REP simulé.

L'étude par spectroscopie EELS montre que :

- Le joint de grain n'est pas oxydé.
- Il y a déplétion en fer et en chrome et enrichissement en nickel.

### 3. Conclusions et perspectives sur la provenance des espèces aidant à la formation des couches d'oxyde.

Le calcul du bilan de masse nous a ainsi permis de voir que les espèces formant les couches d'oxyde étaient issues de deux sources principales :

- Le métal sous la couche d'oxyde (par croissance anionique de la couche interne puis diffusion).
- Les joints de grain par diffusion.

Dans les deux cas, nous avons observé qu'il y avait déplétion de fer et de chrome et enrichissement en nickel.

A partir de ces résultats plusieurs interrogations surgissent :

- Si la cristallisation de la couche interne d'oxyde est contrôlée par la concentration en chrome et qu'il y a diffusion de chrome depuis les joints de grains alors il doit y avoir un gradient de cristallisation depuis le joint de grain vers le cœur du grain.
- En présence de contraintes, il est possible d'atteindre des concentrations en nickel proche de 60 %wt. Dans ce cas-là, il ne convient plus d'étudier la tenue à la corrosion de l'acier 316L mais d'un alliage à base nickel (Inconel).
- Dans le cas de la présence de contraintes cycliques (fatigue corrosion) assez forte pour entraîner la rupture du film passif à chaque cycle, ne va-t-il pas y avoir diffusion depuis le joint de grain concerné jusqu'à ne plus être en mesure d'atteindre une concentration en chrome suffisante pour entraîner la cristallisation de la couche interne d'oxyde ?
- Nous savons que l'irradiation a pour effet d'engendrer des hétérogénéités chimiques (ségrégation de nickel et appauvrissement en chrome au joint de grains), que va-t-il en être concernant la formation de la couche interne d'oxyde ?

En conclusion, l'association de nos résultats concernant les mécanismes de formation des couches d'oxyde (cristallisation de la couche interne) et la provenance des espèces aidant à la formation du film passif permet d'apercevoir la complexité de phénomènes associant oxydation à plasticité, irradiation ou fatigue.



## Conclusion générale – Perspectives

Ce travail de thèse a été réalisé au centre de recherche EDF des Renardières et au laboratoire SIMaP. Il a consisté à décrire les mécanismes d'oxydation se déroulant sur les aciers inoxydables en milieu REP. Nous nous sommes en particulier intéressés à l'influence de l'orientation cristallographique sur les premières étapes de la corrosion. Ce travail est une contribution au projet de compréhension et de modélisation de la corrosion sous contrainte et de la corrosion sous contrainte assistée par irradiation. Cette thèse fait partie du projet PERFORM60<sup>6</sup>.

L'étude présentée a été effectuée sur une tôle d'acier 316L (laminée recristallisée et ayant subi un traitement de grossissement de grains) à l'aide d'une boucle d'oxydation en titane permettant des durées d'oxydation de quelques minutes à quelques heures. Le milieu oxydant était de type REP (325°C, [B] = 1000 ppm, [Li] = 2 ppm). Cette étude était la première à s'intéresser aux mécanismes d'oxydation sur les aciers austénitiques.

Pour caractériser les couches d'oxyde, nous avons utilisé à la fois des techniques « classiques » (rayons X, spectroscopie Raman, XPS, MEB et MET) mais aussi des techniques permettant une analyse cristallographique et chimique fine à l'échelle atomique. C'est grâce aux progrès techniques apportés récemment aux microscopes électroniques en transmission que des résultats nouveaux ont pu être obtenus. Le couplage de correcteurs d'aberrations sphériques et de nouveaux monochromateurs à des microscopes de plus en plus performants associé à des techniques de préparation des lames minces par faisceau ionique, a permis d'allier résolution spatiale et résolution énergétique et d'effectuer des analyses chimiques et structurales à l'échelle atomique.

En utilisant les techniques de caractérisation classique, nous avons décrit la séquence de cristallisation de la couche interne de l'oxyde ainsi que l'influence de l'orientation cristallographique du métal sur cette dernière. Nous montrons alors que la cristallisation du film passif agissait comme une étape clé dans la cinétique d'oxydation. L'analyse chimique et cristallographique des couches d'oxyde a permis de définir précisément la structure cristallographique et la stoechiométrie des oxydes et de relier ces résultats à des durées d'oxydation plus longues. Nous avons, également, mis en évidence l'existence d'une relation d'orientation cristallographique entre le grain de métal sous-jacent et le film interne d'oxyde.

Les observations en imagerie haute résolution corrigée de l'interface métal oxyde ont permis de mettre en évidence que la couche interne d'oxyde était en relation d'épitaxie avec le métal. Ce comportement, souvent supposé, n'avait jamais été démontré auparavant. Cette étude nous a permis d'identifier les systèmes de dislocations d'accommodation pour chaque grain et d'étudier leurs différences. Nous avons ainsi compris que l'étape de cristallisation de la couche interne d'oxyde était contrôlée par la complexité de la relation d'épitaxie. Cette même complexité influence l'épaisseur de la couche interne et externe de l'oxyde et donc la cinétique d'oxydation. Enfin, nous avons cherché à analyser la valence des ions fers dans le film passif afin d'évaluer l'éventuelle présence d'un système instable entre la magnétite et la chromite.

---

<sup>6</sup> Le projet PERFORM60 est un projet européen de compréhension et de modélisation multi-échelle des phénomènes de dégradation sous irradiation des composants en milieu REP dans un souci de prolongement de la durée des centrales nucléaires à 60 ans.

Finalement, la description de la séquence d'oxydation, des relations d'orientation à l'interface métal/oxyde et de l'évolution de la valence des ions fer dans le film passif nous a permis de comparer nos résultats avec ceux obtenus pour des alliages à base nickel ainsi que de proposer un modèle de croissance d'oxyde en deux étapes.

A l'issu de ce travail de thèse, il apparaît toutefois, que plusieurs résultats pourraient être approfondis ou complétés. Nous avons montré que lors des analyses XPS, le rapport  $\frac{Cr}{Fe_{XPS}}$  était largement surévalué. Des questions demeurent sur cet effet. Nous pensons aujourd'hui, que cet effet est dû à un phénomène de fluorescence du chrome par les photoélectrons du fer associé à une topologie défavorable de la surface.

La structure cristallographique identifiée en X-rasants ne nous a pas permis de différencier les deux couches d'oxyde. De plus, une connaissance sur la contrainte dans le film passif et la taille moyenne des grains apporterait une information macroscopique, qui peut parfois manquer dans notre étude : cette recherche nécessite l'utilisation de grands instruments.

En utilisant la microscopie électronique en transmission, nous avons vu que l'utilisation de correcteur d'aberrations sphériques et du monochromateur ouvrait de nouvelles perspectives quant à de futures analyses. Ainsi, l'imagerie HRTEM sur divers axes de zone métallique permettrait une description des systèmes de dislocations sans équivoque. En spectroscopie, il serait particulièrement intéressant de développer de l'imagerie HR-STEM associé à des analyses HR-EELS. Ces résultats apporteraient des informations quant à la couche enrichie en nickel, le type de spinelle, les chemins préférentiels de diffusion...

Dans la perspective de ce travail, plusieurs points sont à considérer pour poursuivre l'étude des mécanismes de corrosion sous contrainte°:

- La modélisation des structures fines par des calculs multiplets pour étudier la stabilité des couches d'oxyde selon la nature de la spinelle (inverse ou normale).
- Des calculs *ab initio* pour étudier la diffusion des cations ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  et  $Cr^{3+}$ ) et des anions ( $O^{2-}$ ) dans les spinelles en fonction de l'orientation cristallographique du substrat.
- L'analyse des relations d'épitaxie entre l'oxyde et le métal aux joints de grains: lieu de fissuration préférentiel par CSC.
- L'analyse de la croissance et de la tenue des oxydes en présence de contraintes au cours de l'oxydation pour comprendre les mécanismes de rupture du film passif.

---

Références

1. Ballinger, R.F. *Light Water Reactors: Materials of Construction and their Performance Characteristics that Impact Degradation*. in *International conference on plants materials degradations : Application to the stress corrosion cracking of Ni base alloys*. 2008. EDF, Moret Sur Loing, France.
2. Scott, P. and F. Vaillant. *Degradation Modes & Remedies in Operating Plants*. in *Materials Degradation Course for Engineers in the Nuclear Industry*. 2011. Moret sur Loing, France.
3. Machet, A., *Etude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température*. 2004, Université Pierre et Marie Curie Paris VI.
4. Potter, E.C. and G.M.W. Mann. *Oxidation of mild steel in high-temperature aqueous systems*. in *Proceeding of the 1st international congress of metallic corrosion*. 1961. London.
5. Robertson, J., *The mechanism of high temperature aqueous corrosion of steel*. Corrosion Science, 1989. **29**: p. 1275-1291.
6. Robertson, J., *The mechanism of high temperature aqueous corrosion of stainless steels*. Corrosion Science, 1991. **32**: p. 443-457.
7. Delabrouille, F., *Caractérisation par MET de fissures de corrosion sous contrainte d'alliages à base de nickel: influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu*. 2004, Insitut National Polytechnique de Toulouse: Toulouse.
8. Gardey, S., *Etude de la corrosion généralisée des alliages 600, 690 et 800 en milieu primaire - Contribution à la compréhension des mécanismes*. 1998, Université Pierre et Marie Curie: Paris.
9. Nakayama, T., et al., *IGC/IGSCC general corrosion behavior of alloy 800 as a pwr S/G tube*. Corrosion, 1987. **82**: p. 1-17.
10. Marchetti-Sillans, L., *Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température:apport à la compréhension des mécanismes*. 2006, Ecole nationale supérieur des mines de Saint-Etienne: Saint-Etienne.
11. McIntyre, N.S., D.G. Zetaruk, and D. Owen, *X-Ray photoelectron Studies of the aqueous oxidation of Inconel-600 Alloy*. Journal of electrochemical Society, 1979. **126**: p. 750.
12. Ziemniak, S.E. and R.A. Castelli, *Immiscibility of the  $Fe_3O_4$ - $FeCr_2O_4$  spinel binary*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003. **64**: p. 2081-2091.
13. Belo, M.D.C., et al., *Composition, structure and properties of the oxide films formed on the stainless steel 316L in a primary type PWR environment*. Corrosion Science, 1998. **40**: p. 447-463.
14. Tapping, R.L., et al., *The composition and morphology of oxide films formed on type 304 stainless steels in lithiated high temperature water*. Corrosion Science, 1986. **26**: p. 563-576.
15. Szklarska-Smialowska, Z., K.-C. Chou, and Z. Xia, *The composition and properties of oxide films on type 304 stainless steel on exposure to lithiated water at 100-350°C*. Corrosion Science, 1991. **32**: p. 609-619.
16. Lister, D.H., R.D. Davidson, and E. McAlpine, *The mechanism and kinetics of corrosion products release from stainless steel in lithiated high temperature water*. Corrosion Science, 1987. **27**: p. 113-140.

17. Ziemniak, S.E. and M. Hanson, *Corrosion behavior of 304 stainless steel in high temperature , hydrogenated water*. Corrosion Science, 2002. **44**: p. 2209-2230.
18. Couvant, T., et al., *Development of understanding of the interaction between localized deformation and SCC of austenitic stainless steels exposed to primary PWR environment*. 2009, EDF R&D.
19. Perrin, S., et al. *Influence of irradiation on the oxide film formed on 316 L stainless steel in PWR primary water*. in *HTCPM*. 2012. Les Embiez.
20. Wagner, C., *Theory of the tarnishing process*. Z. Phys. Chem, 1933. **B21**: p. 25.
21. Moore, J.B. and R.L. Jones, *Growth characteristics of Iron Oxide Films Generated in Dilute Lithium Hydroxide Solution at 300°C*. journal of electrochemical society, 1968. **115**(6): p. 576-583.
22. Boursier, J.M., D. Desjarins, and F. Vaillant, *The influence of the strain-rate on the stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature primary water*. Corrosion Science, 1995. **495**: p. 37.
23. Howes, V.R., *The early growth of oxide on a Fe-Cr alloy*. Corrosion Science, 1967. **7**: p. 735.
24. Bignold, G.J., R. Garnsey, and G.M.W. Mann, *High temp. Aqueous corrosion of iron development of theories of equilibrium solution phase transport through a porous oxide*. Corrosion Science, 1972. **12**: p. 325-332.
25. Ensling, J., et al., *A corrosion study of austenitic and martensitic steels under boiler conditions by means of 57Fe conversion electron mössbauer spectroscopy*. Corrosion Science, 1978. **18**: p. 798-808.
26. Leygraf, G.H.C., *The initiation of selective oxidation of a ferritic stainless steel at low temperatures and oxygen pressure*. Corrosion Science, 1982. **22**: p. 331-346.
27. Greyling, C.J. and J.P. Rous, *Optimum conditions in the thermal passivation of AISI 430 and 304 stainless steel in controlled oxygen atmosphere*. Corrosion Science, 1984. **24**: p. 675-690.
28. Langevoort, J.C., et al., *On the oxide formation on stainless steels AISI 304 and incoloy 800H investigated with XPS*. Appl. Surf. Sci., 1987. **28**: p. 167-179.
29. Stellwag, B., *The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels ion high temperature water*. Corrosion Science, 1998. **40**: p. 337-370.
30. Hultquist, G. and C. Leygraf, *The initiation of selective oxidation of a ferritic stainless steel at low temperatures and oxygen pressures*. Corrosion Science, 1982. **22**: p. 331-346.
31. Ziemniak, S.E. and M. Hanson, *Corrosion behavior of NiCrFe Alloy 600 in high temperature, hydrogenated water*. Corrosion Science, 2006. **48**: p. 498-521.
32. Chao, C.Y., L.F. Lin, and D.D. Macdonald, *A point defect model for anodic passive films, I. Film growth kinetics*. J. Electrochem. Soc, 1981. **128**: p. 1187-1194.
33. Lin, L.F., C.Y. Chao, and D.D. MacDonald, *A point defect model for anodic passive films, II. Chemical breakdown and pit initiation*. J. Electrochem. Soc, 1981. **128**: p. 1194-1198.
34. Macdonald, D.D., S.R. Biaggio, and H. Song, *Strady-state passive films, Interfacial kinetic effects and diagnostic criteria*. J. Electrochem. Soc, 1992. **139**: p. 170-177.
35. Masterson, J.E.C.H.G., *The role of diffusion in the oxidation of mild steel in high temperature aqueous solutions*. Corrosion Science, 1966. **6**: p. 93-104.

36. Berge, P. *Mécanisme de l'oxydation des aciers dans l'eau à haute température et de la formation des dépôts d'oxydes*. in *Proceeding Chimie de l'eau et corrosion aqueuse dans les générateurs de vapeur (conventionnels et nucléaires)*,. 1972. Ermenonville.
37. Harrison, P.L., *Oxidation by transport through blocking pores*. J. Electrochem. Soc.,, 1965. **112**: p. 235.
38. Evans, U.R. and J.N. Wanklyn, *Evolution of Hydrogen from Ferrous Hydroxide*. Nature, 1948. **162**(27-28): p. 107.
39. Vreeland, D.C., G.G. Gaul, and W.L. Pearl, *Corrosion of carbon steel and other steels in simulated boiling-water reactor environment: phase II*. Corrosion, 1962. **17**: p. 269.
40. Pearland, W.L. and G.P. Wozaldo, Corrosion, 1965. **21**: p. 260.
41. Carette, F., *Relâchement des produits de corrosion des tubes en alliage 690 de générateurs de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée*. 2002, Institut National Polytechnique de Toulouse: Toulouse.
42. Warzee, M., et al., *Effect of surface treatment on the corrosion of stainless steels in high-temperature water and steam*. Journal of the electrochemical society, 1965. **112**(7): p. 670-674.
43. Warzee, M., et al., *Etude morphologique des oxydes formés sur les aciers inoxydables dans l'eau et la vapeur à haute température*, M. scientifiques, Editor. 1965.
44. Warzee, M., et al., in *Compte rend. Acad. Sc. Paris*. 1963: Paris.
45. Miguët, P., *Contribution à l'étude de la cinétique de corrosion généralisée de l'alliage 600 en milieu primaire: Etude microstructurale de l'influence de l'écrouissage, de la taille de grains et de l'électropolissage sur la nature et les propriétés du film d'oxyde*. 2000, EDF R&D: Moret-Sur-Loing.
46. Belnet, F. and E. Riquelme, *Etat d'avancement de l'action T4537A : Réduction de la contamination du circuit primaire des REP par passivation des tubes de générateurs de vapeur*. 1999, EDF R&D.
47. Abe, F., et al., *The effect of grain size on the corrosion behavior of inconel 600 in high-temperature steam*. Corrosion Science, 1981. **21**: p. 819-842.
48. AFCEN, *Règles de conception et de construction des matériels mécaniques des îlots nucléaires RNR (RCC-MR)*. A.f.p.l.r.d.c.e.d.c.d.m.d.c. Electro-Nucléaires, Editor. 1985.
49. Bain and Aborn, *Metals handbook*, A.S.f. Metals, Editor. 1948.
50. Herbelin, A., *Thèse des mines de Saint-etienne*. 2009.
51. Legras, L., *Préparation d'échantillons par microscope double faisceau pour observations par MEB équipé d'un détecteur STEM ou par MET.*, in *Préparation des échantillons pour MEB et Microanalyse*, P.J.a.F. Brisset, Editor. 2011, EDP sciences. p. 137-166.
52. romandes, L.P.p.e.u., ed. *Caractérisation microstructurale des matériaux : Analyse par les rayonnements X et électronique*. Lausanne : Presse polytechniques et universitaires romandes. 2011.
53. Abbe, E., *Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung*. Archiv für mikroskopische Anatomie, 1873. **9**: p. 413-468.
54. Carter, C.B. and D.B. Williams, *Transmission Electron Microscopy*, ed. P. Press. 1996, New York, London.

- 
55. Rauch, E.F. and M. Veron, J. Mater. Sci. Eng. Tech, 2005. **36**: p. 552-556.
56. Machet, A., et al., *XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a nickel-base alloy*. Electrochimica Acta, 2004. **49**: p. 3957.
57. Terachi, T., K. Fujii, and K. Arioka, *Microstructural Characterization of SCC Crack Tip and Oxide Film for SUS 316 Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water at 320°C*. Journal of Nuclear Science and Technology, 2005. **42**: p. 225.
58. McCarty, K.F. and D.R. Boehme, *A Raman study of the systems  $Fe_{3-x}Cr_xO_4$  and  $Fe_{2-x}Cr_xO_3$* . Journal of solid state chemistry, 1989. **79**: p. 19-27.
59. Lozano-Perez, S., et al., *Using NanoSIMS to map trace elements in stainless steels from nuclear reactors*. Applied Surface Science, 2008. **1541**: p. 255.
60. Lozano-Perez, S., et al., *Multi-scale characterization of stress corrosion cracking of cold-worked stainless steels and the influence of Cr content*. Acta Materialia, 2009. **2361**: p. 57.
61. Lozano-Perez, S., et al., *Atom-probe tomography characterization of the oxidation of stainless steel*. Scripta Materialia, 2010. **855**: p. 62.
62. Cazottes, S., et al., *Structural characterization of a Cu/MgO(001) interface using CS-corrected HRTEM*. Thin Solid Films, 2010. **519**: p. 1662-1667.
63. Ernst, F., *Metal oxide interfaces*. Materials Science and Engineering, 1994: p. 174.
64. Mansot, J.L., et al., *Valence of manganese, in a new oxybromide compound, determined by means of electron energy loss spectroscopy*. Microscopy Microanalysis Microstructures, 1994. **5**: p. 79-90.
65. Aken, P.A.V., B. Liebscher, and V.J. Styrsa, *Quantitative determination of iron oxidation states in minerals using Fe  $L_{2,3}$  edge electron energy-loss near-edge structure spectroscopy*. Phys Chem Minerals, 1998. **25**: p. 323-327.
66. Tan, H., et al., *Oxidation state and chemical shift investigation in transition metal oxides by EELS*. ultramicroscopy, 2012. **116**: p. 24-33.
67. Cressey, G., C.M.B. Henderson, and G.V.D. Laan, *Use of L-edge X-ray absorption spectroscopy to characterize multiple valence states of 3d transition metals; a new probe for mineralogical and geochemical research*. Physics and chemistry of minerals, 1993. **20**(2): p. 111-119.
68. Garvie, L.A.J., A.J. Craven, and R. Brydson, *Use of electron-energy loss near-edge fine structure in the study of minerals*. American Mineralogist, 1994. **79**: p. 411-425.
69. Crocombette, J.P., et al., *X-ray absorption spectroscopy at the Fe  $L_{2,3}$  threshold in iron oxides*. Phys. Rev. B, 1995. **52**: p. 3143.
70. Taftø, J. and L. Krivanek, *Site-Specific Valence Determination by Electron Energy-Loss Spectroscopy*. Physical Review Letters, 1982. **48**: p. 560.
71. Mansot, J.L., et al., *Microanalytical Study of Iron Intercalated Molybdenum Disulfide obtained from Single Layer Dispersion, in Electron Microscopy, in Microanalytical Study of Iron Intercalated Molybdenum Disulfide obtained from Single Layer Dispersion, in Electron Microscopy*, E.d. Physique, Editor. 1994, B. JOUFFREY and C. COLLIEX ed.,: Paris. p. 693-694.

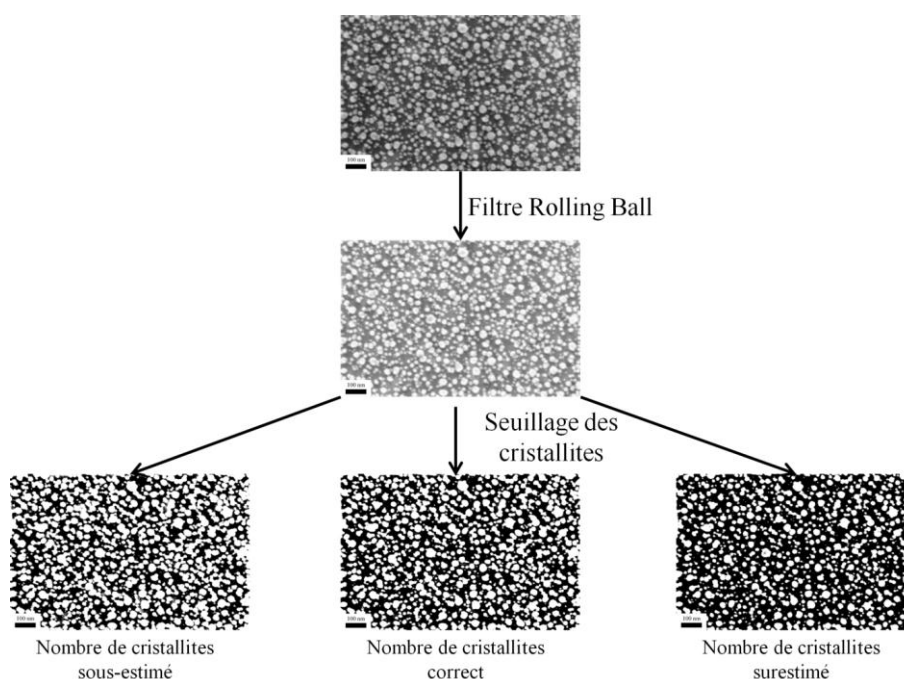
72. Kruska, K., Lozano-Perez, S., Saxey, D.W., Terachi, T., Yamada, T., Smith, G.D.W, *Nanoscale characterisation of grain boundary oxidation in cold-worked stainless steels*. Corrosion Science, 2012. **63**: p. 225-233.



## Annexe 1 : Traitement des images MEB par le logiciel ImageJ

Le traitement des images MEB enregistrées à faible tension a été effectué à l'aide du logiciel ImageJ. Ce traitement, présenté dans la figure 153, est divisé en plusieurs étapes :

- Application d'un filtre de type « boule roulante » (rolling ball<sup>7</sup>). Ce filtre permet d'ôter les discontinuités du fond de l'image (dûes à la contamination lors de l'acquisition).
- Seuillage de l'image pour dissocier les cristallites de la couche interne de l'oxyde. La mesure de l'écart-type est effectuée par l'utilisateur en plaçant le seuillage de trois façons différentes :
  - ✓ Un seuillage sous-estimant volontairement la quantité de cristallites (image de gauche).
  - ✓ Un seuillage « correct » (image du milieu).
  - ✓ Un seuillage surestimant volontairement la quantité de cristallites (image de droite).
- Calcul du taux de recouvrement à partir des images binarisées.



**Figure 153 :** Séquence d'estimation du taux de recouvrement de la couche interne d'oxyde par les cristallites externes. Exemple d'une image MEB sur l'échantillon oxydé 2 min. L'image est débarrassée des tâches issues de la contamination lors de l'acquisition par un filtre « boule roulante ». Un seuillage est effectué. La quantité de cristallites prises est volontairement surestimée et sous-estimée afin de calculer un écart-type représentatif de l'appréciation de l'utilisateur sur le choix du seuillage.

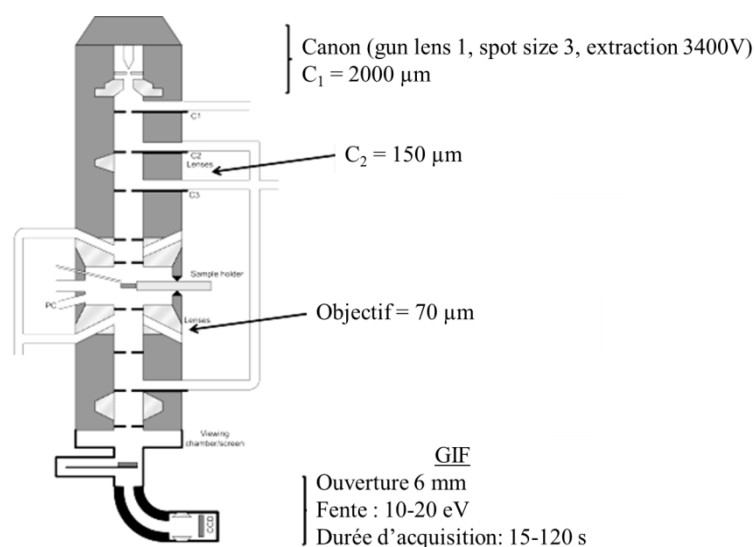
<sup>7</sup> Le filtre Rolling Ball, disponible sous imageJ, est un filtre moyennant le signal sur un nombre de pixels indiqué par l'utilisateur.

## Annexe 2 : Acquisition et traitement des images EFTEM.

L'acquisition des images filtrées a été effectuée sur les seuils de l'oxygène, du chrome, du fer et du nickel pour chaque échantillon. Les microscopes utilisés sont :

- Le Tecnai 20F équipé d'un GIF 2000 de Gatan.
- Le Titan 80-300 kV équipé d'un GIF HR-Tridiem de Gatan.

Les conditions d'acquisitions sont résumées sur la figure 154:



**Figure 154** : Schéma d'un microscope électronique en transmission. A droite, sont indiqués les réglages mis en œuvre pour l'acquisition d'images filtrées en énergie.

Les images ont été acquises à l'aide du logiciel DigitalMicrograph de la société Gatan selon la méthode des trois fenêtres (elemental map) . Celle-ci consiste en l'acquisition de trois fenêtres autour du seuil concerné :

- Une fenêtre 50 eV avant le seuil.
- Une fenêtre 15 eV avant le seuil.
- Une fenêtre 15 eV après le seuil.

Ainsi, le logiciel peut extraire le fond continu et évaluer la proportion de l'élément analysé. La figure 155 présente un exemple de positionnement des fenêtres d'acquisition sur le seuil du fer.

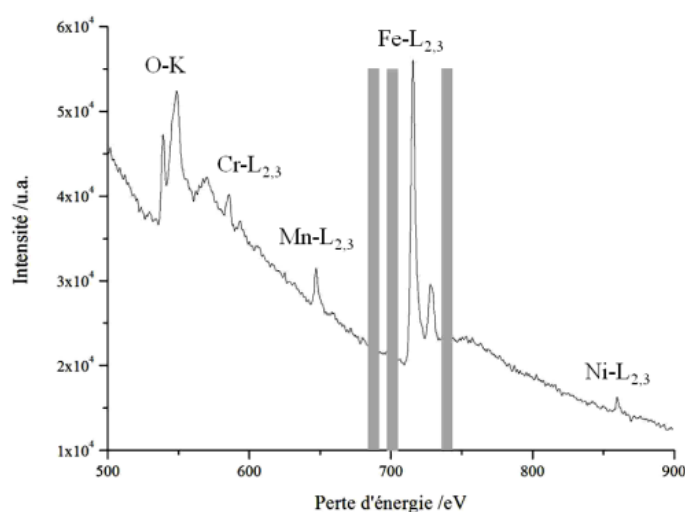


Figure 155 : Exemple de positionnement des images afin d'obtenir une image filtrée en énergie sur le seuil du fer (fente de 10 eV, couche d'oxyde riche en fer).

Pour placer les fenêtres d'acquisition de manière optimale, il est toutefois nécessaire de connaître les espèces présentes ainsi que la valeur de leur perte d'énergie. Pour cela, un spectre EELS est acquis sur chacune des couches analysées (en mode TEM) avant enregistrement des images filtrées. Nous avons ainsi remarqué que la méthode des trois fenêtres n'était pas adaptée sur le seuil du chrome. En effet, la raie K de l'oxygène présente des structures fines jusqu'à une perte d'énergie de 575 eV soit 10 eV avant le seuil du chrome. Ainsi, pour cet élément, nous avons procédé suivant la méthode des deux fenêtres (ratio map) en plaçant la fenêtre d'avant pic au pied de la raie  $L_3$  du seuil du chrome (figure 156). Cette méthode ne permet toutefois pas une quantification de cet élément.

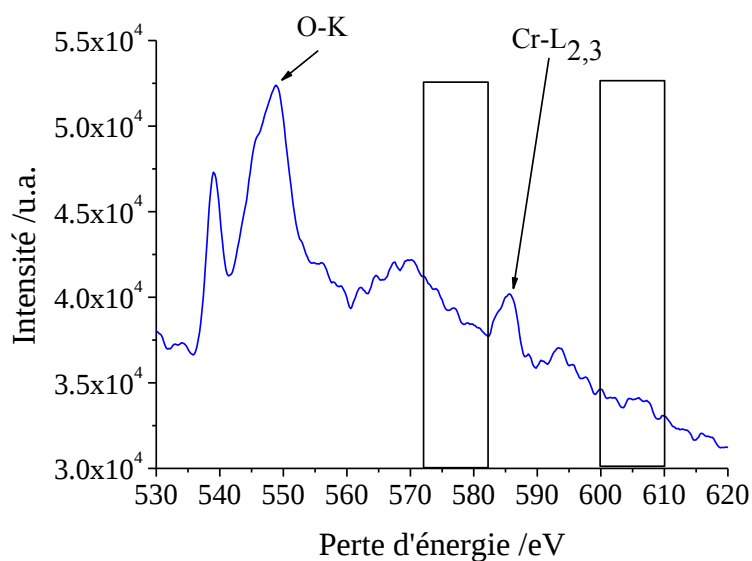


Figure 156 : Positionnement des fenêtres d'acquisitions dans le cas du seuil du chrome.

## Annexe 3 : Acquisition et traitement des spectres EELS

Cette annexe est divisée en plusieurs sous partie selon le type d'expérience considérée:

- L'acquisition et le traitement de spectre dans le but d'effectuer de la quantification d'espèces.
- L'acquisition et le traitement de spectres dans le but de mesurer des valences d'ions par la mesure du déplacement du maximum de la raie  $L_3$ .
- L'acquisition et le traitement de spectres dans le but de mesurer la valence d'ions par le rapport des aires  $I(L_3)/I(L_2)$ .
- L'acquisition et le traitement de spectres ELNES (structure fine).

Toutes les acquisitions présentées ci-dessus ont été effectuées en mode STEM. Dès lors qu'il s'agissait de connaître la valence d'ions, le correcteur d'aberration sphérique de la lentille condenseur a été utilisé. Enfin, dans le cas de l'acquisition des structures fines, le monochromateur a été utilisé. Pour la quantification d'espèce, deux microscopes ont été utilisés sans distinction (Tecnai 20F et Titan 80-300 kV) à une tension de 200 kV. Dans le cas de calcul de la valence des ions, nous avons uniquement utilisé le Titan 80-300 kV à une tension de 200 kV. La tension de 200 kV a été préférée à une tension moins élevée à cause des problèmes de radiolyse des oxydes. Cette tension est un bon compromis entre la dégradation des échantillons et le rapport signal sur bruit. Lorsque les échantillons présentaient une dégradation trop importante sous le faisceau, nous avons utilisé un porte-objet froid.

## 1. Acquisition et traitement des spectres dans la quantification d'espèce.

### 1.1. Conditions d'acquisition

La figure 157 présente les conditions d'acquisitions dans ce mode d'analyse.

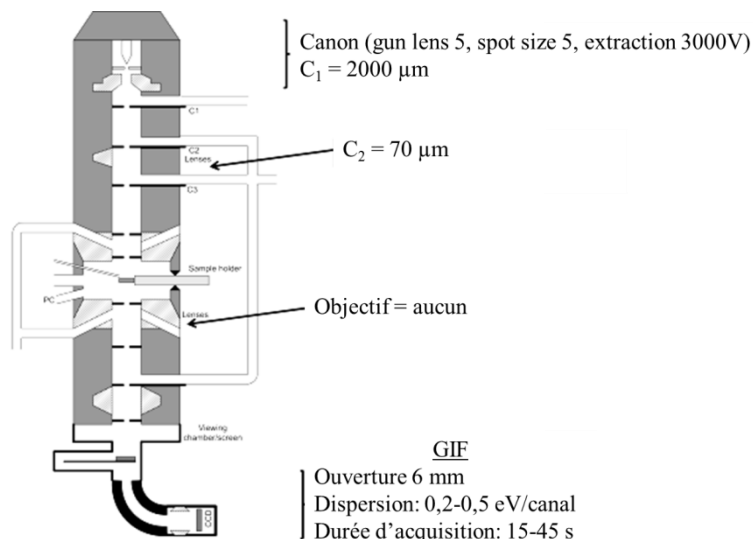


Figure 157 : Schéma d'un microscope électronique en transmission. A droite, sont indiqués les réglages mis en œuvre pour la quantification d'espèces.

### 1.2. Traitement des spectres

Le traitement des spectres a été effectué à l'aide du logiciel DigitalMicrograph. Connaissant la tension d'accélération, l'angle de collection et de convergence, nous avons pu effectuer la quantification des éléments présents dans les oxydes (oxygène, chrome, manganèse, fer et nickel). Celle-ci se déroule en plusieurs étapes :

- Indication de la position des seuils (point d'inflexion de la raie  $L_3$  ou  $K$  de l'élément considéré).
- Positionnement de la fenêtre de calcul du fond continu.
- Extraction du background.
- Calcul de la quantité de chaque espèce.

## 2. Acquisition et traitement des spectres pour le calcul de valence d'ions par la mesure du déplacement du maximum de la raie $L_3$ .

### 2.1. Conditions d'acquisition

Les conditions d'analyse sont présentées dans la figure 158.

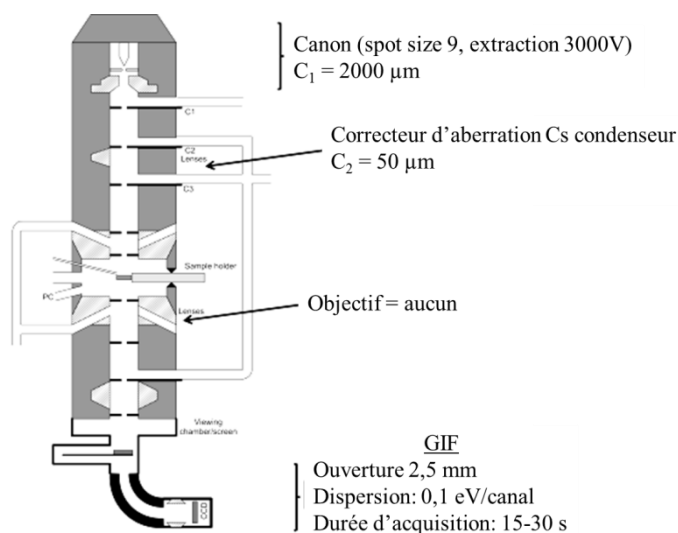


Figure 158 : Conditions d'acquisition pour le calcul de la valence d'ions par la mesure du déplacement du maximum de la raie  $L_3$ .

Pour ce type d'acquisition, le correcteur de sonde est mis en route afin d'obtenir une meilleure résolution spatiale et un meilleur rapport signal sur bruit. L'ouverture du diaphragme  $C_2$  ainsi que l'ouverture du spectroscope sont réduites afin d'améliorer la résolution énergétique et spatiale. La dispersion en énergie est choisie pour enregistrer sur le même spectre le standard  $MnCl_2$  et la raie  $L_{2,3}$  du fer. Pour calibrer en perte d'énergie les spectres acquis, nous avons utilisé la séquence d'acquisition suivante :

- Enregistrement des positions du standard et de la couche à analyser sur la platine porte-objet.
- Enregistrement d'un spectre sur le standard.
- Enregistrement du spectre sur la couche à analyser.
- Enregistrement d'un spectre sur le standard.

L'expérience n'est validée qu'à la condition que la position en énergie entre les deux spectres enregistrés sur le standard de manganèse soit la même à plus ou moins un canal.

De la même manière que lors des acquisitions pour la quantification, nous avons vérifié qu'aucun dégât d'irradiation n'avait été créé lors des acquisitions.

### 2.2. Traitement des spectres.

Les spectres ont été traités en utilisant le logiciel Origin. La mesure du maximum de la raie  $L_3$  a été effectuée après un lissage de la courbe pour le standard de manganèse et le spectre de valence inconnu. Nous avons ensuite mesuré la valeur du maximum de la raie  $L_3$  et déterminé l'erreur effectuée. Connaissant la position du standard, nous avons alors calibré les spectres en perte d'énergie.

### 3. Acquisition et traitement des spectres pour le calcul de valence d'ions par rapport d'intensité des raies $I(L_3)/I(L_2)$ .

#### 3.1. Conditions d'acquisition

Les conditions d'acquisitions utilisées sont les mêmes que pour la mesure du maximum d'intensité de la raie  $L_3$ . Les temps d'acquisitions utilisés sont, toutefois, plus importants afin d'accumuler un signal suffisant pour chaque spectre et d'améliorer la statistique.

#### 3.2. Traitement des spectres.

Les spectres ont été traités à l'aide des logiciels DigitalMicrograph, Excel et Origin. La séquence de traitement est la suivante :

- Déconvolution du fond continu par le logiciel DigitalMicrograph.
- Retrait du saut du seuil par une fonction de type erf (fenêtre de saut de 16 eV autour de la raie  $L_3$  et de 9 eV autour de la raie  $L_2$ ) en utilisant le logiciel Excel.
- Intégration du signal sur la totalité de la raie.

La figure 159 présente le passage du spectre brut au signal sans fond continu.

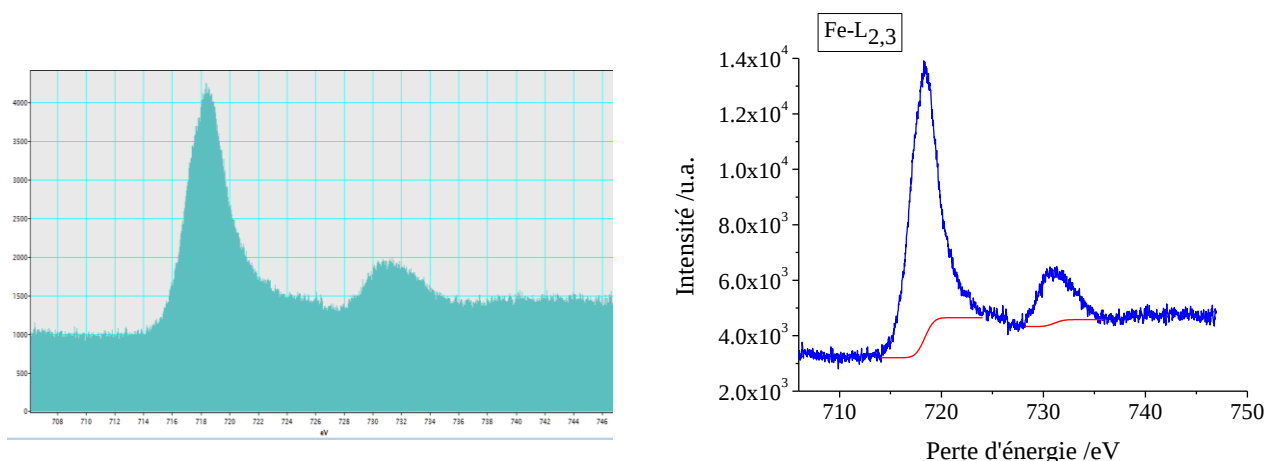


Figure 159 : Traitement d'un spectre ELNES du fer pour calculer les rapports d'intensité des aires.

#### 4. Acquisition et traitement des spectres pour le calcul de la valence d'ions par structures fines.

##### 4.1. Conditions d'acquisitions

L'acquisition de structures nécessite la mise en œuvre du monochromateur. De fait, la configuration expérimentale est quelque peu modifiée. La figure 160 schématise cette dernière.

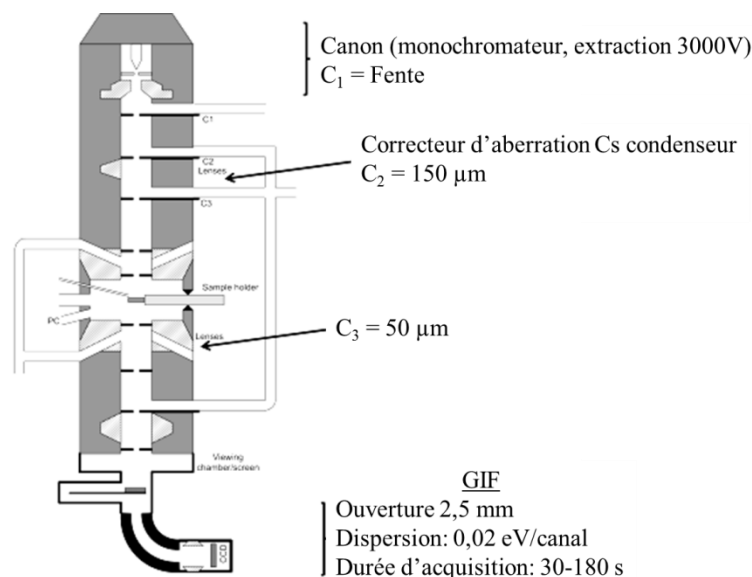


Figure 160 : Schéma du microscope dans le cas de l'acquisition de structures fines

L'ensemble canon + monochromateur + C<sub>1</sub> forme alors un nouveau canon dont le diaphragme C<sub>1</sub> de sortie de canon devient alors C<sub>2</sub>. Ainsi, C<sub>3</sub> remplace C<sub>2</sub> et permet de couper l'information limite. Le rapport signal sur bruit est fortement diminué par la mise en route du monochromateur (facteur 20). Ainsi, pour récupérer des coups, plusieurs solutions existent :

- L'ouverture du GIF. Solution possible si le système est en mesure de corriger les aberrations liées à son système optique.
- L'ouverture du C<sub>3</sub>. Par ce biais, on dégrade la résolution spatiale.
- Augmenter la taille de sonde. En diminuant le spot size d'une unité, on multiplie le nombre de coups par deux. Ce changement de taille de sonde dégrade cependant la résolution spatiale.
- Changer l'angle de collection. Cette solution permet de collecter un maximum d'électrons ayant interagis avec l'échantillon mais dégrade la résolution énergétique.
- Changer l'excitation du monochromateur. Ce changement d'excitation dégrade la résolution énergétique.

Ainsi, l'acquisition des spectres résulte d'un compromis entre ces différents paramètres. Dans notre cas, nous avons choisi d'ouvrir le spectromètre avec un diaphragme de 2,5 mm (car le GIF corrige les aberrations) ainsi que de modifier l'angle de collection afin d'obtenir un rapport signal sur bruit convenable. Pour ce faire, nous avons changé la longueur de caméra en mode STEM et vérifié la résolution énergétique sur le pic sans perte à chaque changement jusqu'à ce que cette dernière soit trop dégradée ( $\Delta E < 0,2$  eV). Même dans ces conditions, les temps d'acquisitions restent longs si on veut obtenir un bon signal (30-180 s). De longues durées d'acquisitions peuvent entraîner une réduction de la valence des ions analysés sans qu'aucun dégât ne

soit visible sur l'échantillon et dégradent la résolution énergétique de l'appareil. Ainsi, nous avons porté une attention toute particulière aux dégâts occasionnés sur les lames minces au cours des acquisitions.

#### 4.2. Traitement des spectres obtenus.

Le traitement des spectres reprend la même séquence que dans le cas du calcul de l'intensité des raies (déconvolution du fond continu + soustraction du saut du seuil). Le second traitement consiste à normaliser en intensité le signal obtenu. Nous avons utilisé la normalisation par rapport à un nombre inconnu d'atome. Nous avons mesuré l'intensité au plus loin du seuil puis l'avons arbitrairement fixée à 5000. En effectuant cette normalisation pour tous les spectres issus des standards du fer, nous obtenons ainsi le signal issu du même nombre d'atome dans chaque spectre (figure 161). La reconstruction des spectres expérimentaux se fait alors par simple addition de chaque spectre normalisé. En normalisant en intensité les spectres expérimentaux, il devient alors possible d'effectuer une comparaison systématique des différentes acquisitions.

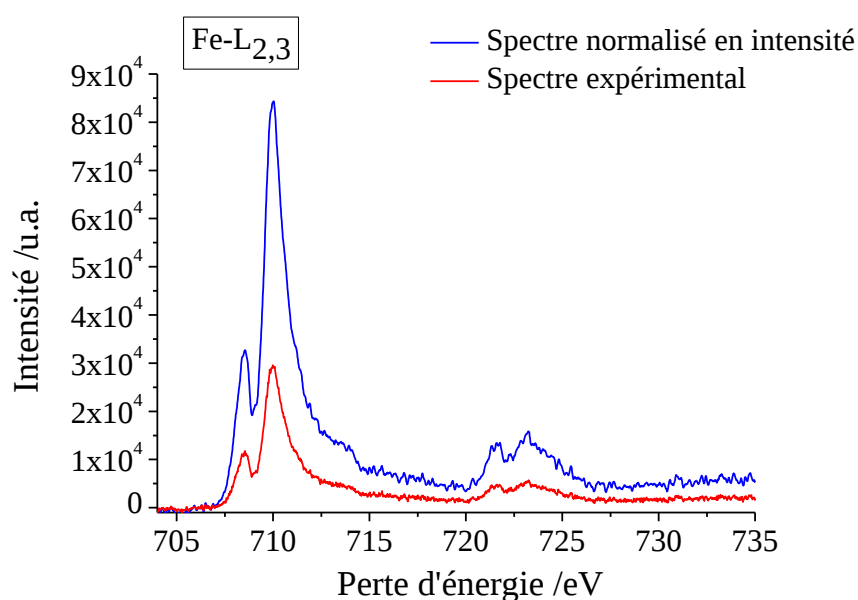


Figure 161 : Exemple de normalisation en intensité de spectre (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)