



HAL
open science

Impact de la concentration en hydrogène sur les processus de dissolution et de passivation d'un acier inoxydable austénitique

Malo Duportal

► **To cite this version:**

Malo Duportal. Impact de la concentration en hydrogène sur les processus de dissolution et de passivation d'un acier inoxydable austénitique. Autre. Université de La Rochelle, 2020. Français. NNT: 2020LAROS024 . tel-03356122

HAL Id: tel-03356122

<https://theses.hal.science/tel-03356122v1>

Submitted on 27 Sep 2021

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.



ÉCOLE DOCTORALE
EUCLIDE

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

THÈSE

présentée par :

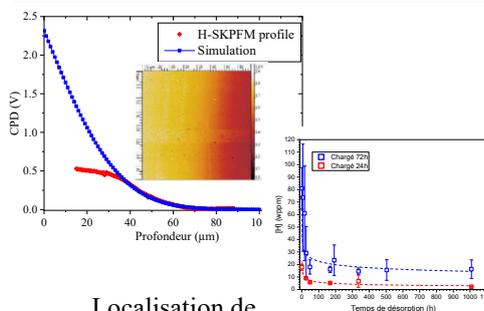
Malo DUPORTAL

Soutenue le **17 Décembre 2020**

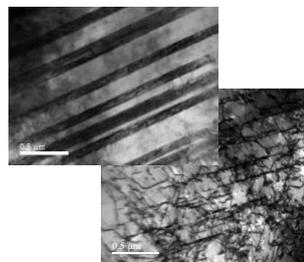
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle

Discipline : *Science et Génie des Matériaux*

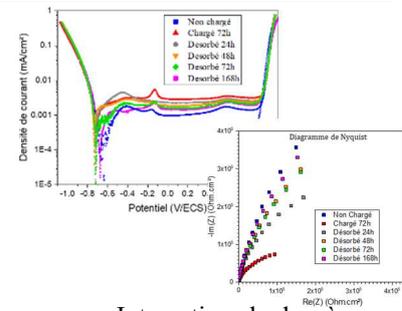
Impact de la concentration en hydrogène sur les processus de dissolution et de passivation d'un acier inoxydable austénitique



Localisation de l'hydrogène



Interactions hydrogène-microstructure



Interactions hydrogène-électrochimie

Composition du Jury :

Olivier DEVOS
Kim VERBEKEN
Christine BLANC
Vincent VIGNAL
Frantz MARTIN
Catherine SAVALL
Abdelali OUDRISS
Xavier FEAUGAS

Professeur, Université de Bordeaux
Professeur, Ghent University, Belgium
Professeur, Université de Toulouse
Directeur de Recherche CNRS, Université de Bourgogne
Docteur, Ingénieur CEA, Saclay
Maître de conférences HDR, La Rochelle Université
Maître de conférences, La Rochelle Université
Professeur, La Rochelle Université

Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examineur
Examineur
Directrice de thèse
Co-directeur de thèse
Co-encadrant de thèse

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mes encadrants de thèse Catherine Savall, Abdelali Oudriss et Xavier Feugas pour m'avoir guidé et soutenu pendant ces trois années. Les nombreux échanges, scientifiques ou non, m'ont permis de mener à bien ces travaux dans leurs complexités et diversités. Leur relecture méticuleuse de l'ensemble du manuscrit a été une aide précieuse et m'a sans aucun doute permis d'améliorer son contenu. Travailler avec eux fut une expérience particulièrement enrichissante.

Je souhaite également remercier l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'évaluer ces travaux dans les conditions particulières de cette période de pandémie. Les examinateurs Pr. Christine Blanc, Dr. Frantz Martin et DR. CNRS Vincent Vignal dont les discussions et questions à l'issue de la soutenance ont été enrichissantes, suggérant de nouvelles perspectives pour ce sujet. Je tiens également à remercier les rapporteurs Pr. Kim Verbeken et Pr. Olivier Devos dont les remarques ont sans aucun doute participé à l'enrichissement du manuscrit.

Je remercie également Pascal Jacques et Sarah Reuter pour m'avoir accueilli au sein de l'Université catholique de Louvain, afin de réaliser certains essais. Les nombreuses discussions ont permis d'alimenter certaines des hypothèses soulevées par mes résultats.

J'exprime ma gratitude à Christine Labrugère et Pierre Eloy pour m'avoir aiguillé sur l'interprétation des spectres XPS. Les nombreuses informations déduites se sont révélées précieuses dans la suite des travaux.

J'adresse mes remerciements à l'Université de la Rochelle ainsi qu'au Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE UMR CNRS 7356) pour avoir accueilli cette thèse dans leur structure. Et je remercie donc toutes les personnes ayant facilité les démarches administratives (Jennifer, Isabelle, Camille, Samira, Karine et Nadine).

Des travaux de thèse au sein d'un laboratoire ne pourraient naturellement pas être menés correctement sans le soutien et l'implication de nombreuses personnes telles que Bruno, Christelle, Cyril, Rémy, Mathieu, Stéphane et Guillaume avec qui j'ai toujours travaillé avec beaucoup de plaisir. Merci pour toute l'aide que vous m'avez fourni.

Je remercie l'ensemble du personnel du laboratoire pour leur bienveillance et la bonne humeur constante qui y règne. Je pense évidemment aux doctorants, ex-doctorants ou post-docs avec qui je partage de nombreux souvenirs comme Lucas, Alexis, Pierre(s), Walid, Germain, Romain(s), Louis, Mathieu, Thomas, Caroline, Julien, Dewis, Céline, Alice, Camille, Guillaume, Livia, Alexandre, Benjamin et bien d'autres.

Finalement, j'exprime une profonde gratitude à ma famille qui m'a toujours encouragé durant l'ensemble de mon parcours. Je tiens à remercier particulièrement mes parents, mes frères et Romane pour le soutien durant ces trois années, et plus spécialement pendant le premier confinement où leur présence fut un vrai réconfort.

Sommaire

Introduction	3
Chapitre I : Synthèse Bibliographique.....	7
1. Les aciers inoxydables.....	9
1.1 Généralités.....	9
1.2 Les aciers inoxydables austénitiques	10
1.3 Rôle des éléments d'alliage	11
2. Réactivité des aciers inoxydables.....	13
2.1 Structure des surfaces	13
2.2 Corrosion et Formation du film passif.....	18
2.3 Entretien et évolution d'un film passif.....	22
2.4 Effet de l'environnement sur le film passif.....	27
2.5 Propriétés physico-chimiques des films passifs	30
2.6 Propriétés semi-conductrices des films passifs	33
3. Système Métal-Hydrogène : application aux aciers inoxydables austénitiques.....	37
3.1 Réaction d'évolution de l'hydrogène en milieu aqueux.....	37
3.2 Absorption de l'hydrogène.....	38
3.3 Solubilité de l'hydrogène.....	40
3.4 Modes de diffusion de l'hydrogène	42
3.5 Compilation de données bibliographiques.....	43
3.6 Modes de désorption de l'hydrogène.....	47
3.7 Modes de piégeage	48
4. Interaction Hydrogène – Corrosion.....	51
4.1 Effet de l'hydrogène sur la dissolution.....	51
4.2 Effet de l'hydrogène sur la passivation.....	55
Synthèse	60
Chapitre II : Matériau et Méthodes.....	61
1. Matériau et caractérisation métallurgique	64
1.1 Composition chimique.....	64
1.2 Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)	64
1.3 Caractérisation métallurgique par MEB-EBSD	65
1.4 Caractérisation par MET.....	68
2. Méthodes expérimentales	70
2.1 Méthodes de chargement et de quantification de l'hydrogène	70
2.2 Méthodes de caractérisation locale de la distribution de l'hydrogène	73
2.3 Méthodes Electrochimiques : Milieux et montage	79
2.4 Méthodes Electrochimiques : Etude de la corrosion	81
2.5 Méthodes de caractérisation locale.....	89
Synthèse	101
Chapitre III : Etat de l'Hydrogène.....	103
1. Absorption / Désorption de l'hydrogène.....	105
1.1 Absorption : identification des conditions optimales de chargement	105
1.2 Désorption : évolution de concentration en fonction du temps	107
2. Caractérisation du piégeage de l'hydrogène	108
2.1 Analyses et Résultats.....	108
2.2 Discussion	111

3.	Localisation et diffusion de l'hydrogène	113
3.1	Distribution de l'hydrogène au sein du solide	113
3.2	Coefficient de diffusion	116
4.	Effet de l'hydrogène sur la microstructure	122
4.1	Caractérisation par DRX	122
4.2	Caractérisation par nano-indentation	124
4.3	Caractérisation par MET des défauts induits par l'hydrogène	127
	Synthèse	133
Chapitre IV : Effet de l'absorption et la désorption d'hydrogène sur les processus anodiques en milieu Tampon Borate		135
1.	Influence de l'hydrogène sur le comportement anodique	138
1.1	Courbes de polarisation potentio-dynamique et activité électrochimique	138
1.2	Etude des effets de l'hydrogène sur les cinétiques de passivation/ dissolution	141
2.	Effet de l'hydrogène sur les propriétés du film passif	147
2.1	Analyse par photo-électrons induits par rayons X (XPS)	147
2.2	Analyse par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	155
2.3	Analyse par Mott-Schottky	164
3.	Discussion et Synthèse	167
Chapitre V : Effet de l'absorption et la désorption d'hydrogène sur les processus anodiques en milieu chlorure acidifié à pH 2		173
1.	Effet de l'hydrogène sur les processus de dissolution	176
1.1	Courbes de polarisation potentio-dynamique et activité électrochimique	176
1.2	Etude des effets de l'hydrogène sur la dissolution	181
2.	Effet de l'hydrogène sur les propriétés du film passif	193
2.1	Analyse par photo-électrons induits par rayons X (XPS)	193
2.2	Analyse par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	204
3.	Effet de la désorption de l'hydrogène sur l'électrolyte	212
4.	Discussion et Synthèse	215
Conclusions et Perspectives		221
	Conclusions	222
	Perspectives	224
	Références Bibliographiques	225
Annexes		249
	Annexe I.1 : Coefficient de diffusion de l'hydrogène (bibliographie)	250
	Annexe I.2 : Epaisseur de film passif (bibliographie)	252
	Annexe IV.1 : Comparaison des spectres XPS du film d'oxyde formé en milieu Borate et du film natif	254
	Annexe IV.2 : Comparaison des spectres XPS du film d'oxyde formé en milieu Borate sur échantillon non chargé et chargé 72h	256
	Annexe V.1 : Comparaison des spectres XPS du film d'oxyde formé en milieu chlorure (pH 2) et du film natif	258
	Annexe V.2 : Comparaison des spectres XPS du film d'oxyde formé en milieu chlorure (pH 2) sur échantillon non chargé et chargé 72h	259

Introduction

L'hydrogène est le premier élément du tableau périodique. Cette place lui est attribuée puisqu'il n'est constitué que d'un proton et d'un électron, faisant de lui, l'atome le plus « simple » et le plus léger. Son rayon atomique (distance moyenne entre le noyau et la frontière du nuage électronique qui l'entoure) est estimé à 37 picomètres [1], pour comparaison, le fer a un rayon atomique estimé à 126 picomètres [1]. Le dihydrogène (H₂) émerge aujourd'hui comme vecteur d'énergie dans différents domaines tels que le transport, le bâtiment, les énergies nouvelles ... Dans un contexte de transition énergétique, il permettrait à terme de remplacer les énergies fossiles massivement employées aujourd'hui, mais aussi d'offrir des alternatives au stockage d'énergie d'origines diverses. Cette molécule est très énergétique, proposant ainsi la plus grande densité énergétique (ratio masse/énergie) de 120 MJ.kg⁻¹. Son pouvoir calorifique inférieur (PCI) est donc bien supérieur aux autres combustibles comme l'essence (42,5 MJ.kg⁻¹) [2]. La production d'hydrogène est aujourd'hui majoritairement issue de l'industrie du pétrole et du gaz mais des technologies de production verte émergent régulièrement se basant sur la réduction de l'eau. La production d'hydrogène peut se faire en imposant un potentiel entre deux électrodes provoquant ainsi la réduction de l'eau, qui peut être résumée par l'équation suivante [3]:



Cette réaction est également susceptible de se produire à la surface d'un métal dans différentes situations de corrosion en milieu aqueux. En particulier, la protection contre la corrosion par couplage galvanique est réalisée par mise en contact d'une pièce métallique à protéger avec un métal moins noble. Un courant électrique s'établit alors entre les deux électrodes couplées, la pièce à protéger constitue la cathode à la surface de laquelle la réduction de l'eau se produit.

Toutes ces situations sont susceptibles de conduire à une absorption d'hydrogène dans le matériau. Dans certains cas, ce processus peut favoriser un phénomène bien connu de fragilisation par l'hydrogène [4]. En effet, sous certaines conditions, le couplage contraintes mécaniques–environnement–hydrogène est à même d'engendrer des ruptures prématurées des matériaux [5]. Si les mécanismes d'interactions hydrogène–métallurgie–contraintes mécaniques commencent à être compris et formalisés, les divers processus associés à l'interaction hydrogène–corrosion sont encore aujourd'hui méconnues et nécessitent d'être approfondies afin d'optimiser le choix des matériaux soumis à ces phénomènes et d'estimer au mieux leur durée de vie.

L'objet de ce travail est d'apporter des éléments de compréhension sur l'influence de l'hydrogène incorporé sur le comportement anodique d'un acier inoxydable austénitique AISI 316L. Le choix d'un tel acier se justifie par le fait que ce type d'alliage est massivement employé dans de nombreux secteurs industriels tels que la pétrochimie, l'agroalimentaire, la santé, l'énergie ou pour différentes applications en milieux agressifs tels que le milieu marin. Les structures cubiques faces centrées (c.f.c.) des aciers austénitiques présentent une solubilité élevée de l'hydrogène ainsi qu'un faible coefficient de diffusion, permettant l'étude de l'effet de l'absorption d'une concentration importante d'hydrogène dans des temps représentatifs des processus de corrosion. Ces caractéristiques conduisent, à température ambiante, à la formation d'un gradient de concentrations en hydrogène allant de la surface vers le cœur du matériau qui évolue au cours du chargement en hydrogène ainsi que lors des phases de désorption. Grâce à l'étude de l'influence de la désorption de l'hydrogène, nos travaux proposent une nouvelle

démarche permettant notamment de décorrélérer l'influence de l'hydrogène mobile des processus irréversibles engendrés par le chargement.

Dans ce manuscrit nous présentons une approche principalement expérimentale qui a pour but d'évaluer l'influence de la concentration en hydrogène sur les processus de dissolution et de passivation d'un acier inoxydable austénitique AISI 316L. Aujourd'hui, peu d'études proposent des caractérisations électrochimiques associées à une concentration en hydrogène en solution solide dans un alliage donné. L'une des originalités de ces travaux est donc de corrélérer les processus électrochimiques, étant pour la plupart des phénomènes surfaciques, à une concentration locale d'hydrogène au voisinage de la surface. Pour cela, dans un premier temps, nous avons caractérisé la concentration, la répartition et la diffusivité de l'hydrogène dans le matériau. Puis, dans un second temps, des essais électrochimiques couplés à des techniques *ex-situ* et *in-situ* ont permis d'évaluer les modifications apportées par l'hydrogène sur la réactivité dans le domaine anodique.

Un état de l'art sur le sujet est réalisé dans le **chapitre I**, permettant de mieux appréhender les processus d'absorption et de diffusion de l'hydrogène dans la matière ainsi que les modifications structurales qu'ils engendrent. Dans un second temps, les mécanismes de dissolution et de passivation ainsi que l'influence du milieu sur ces mécanismes sont explicités dans le cadre des connaissances actuelles. Enfin, les quelques résultats issus de la littérature sur les interactions hydrogène-processus anodique apportent les premières réponses aux problématiques soulevées par ce sujet et permettent de préciser le périmètre de nos travaux.

Le **chapitre II** propose une analyse détaillée du matériau d'étude incluant la composition chimique et l'état métallurgique caractérisé par diverses techniques. Puis nous présenterons le protocole expérimental de chargement électrochimique ainsi que les différentes techniques d'analyse et méthodologies ayant permis la caractérisation du matériau et les processus anodiques avant et après chargement en hydrogène.

Une analyse détaillée de l'état de l'hydrogène absorbé dans le matériau est proposée dans le **chapitre III**. Dans un premier temps, nous avons déterminé la concentration globale en hydrogène après un chargement électrochimique ainsi qu'au cours de la désorption de ce dernier. Puis, nous avons développé une méthodologie associant des techniques locales de mesures (microscopie à force Kelvin et spectroscopie à décharge lumineuse) et la résolution des lois de Fick afin d'accéder au profil de concentration de l'hydrogène dans le matériau, au coefficient de diffusion et à la concentration en sub-surface. Enfin, des caractérisations par diffraction des rayons X, nano-indentation et microscopie électronique à transmission mettent en évidence des modifications microstructurales suite au chargement en hydrogène.

Finalement, les **chapitre IV** et **chapitre V** sont consacrés aux interactions hydrogène-processus anodiques dans deux milieux d'études différents que sont respectivement un milieu tampon borate et un milieu de chlorure acidifié. Le premier environnement, largement étudié dans la littérature, favorise la formation d'un film passif stable. Dans ce cadre, l'objectif de notre étude est d'évaluer si l'absorption d'hydrogène entraîne des modifications chimiques et structurales de la couche d'oxyde. Cette dernière est caractérisée par de nombreuses techniques électrochimiques (polarisations potentiodynamiques et potentiostatiques, spectroscopie d'impédance électrochimique, essais Mott-Schottky) associées à une caractérisation du film passif formé par spectrométrie de photo-électrons induits par rayons X. Le second système d'étude

favorise les processus de dissolution et de corrosion localisée. Des analyses par polarisation potentiostatique combinée avec des mesures par spectrométrie à plasma à couplage inductif permettent de corréler la quantification des ions dissous en solution avec une charge électrique. Enfin, une méthodologie basée sur la microscopie électrochimique à balayage a été développée afin d'accéder à des informations essentielles concernant une potentielle modification locale de l'électrolyte.

Le manuscrit se conclut par une synthèse des travaux réalisés dans le but de comprendre l'influence de la concentration en hydrogène sur les processus de dissolution et de passivation d'un acier inoxydable austénitique AISI 316L. Les résultats les plus marquants y sont rappelés afin de proposer un certain nombre de perspectives suite aux questions soulevées par les différents résultats. La Figure 0-1 ci-dessous illustre la stratégie de notre étude.

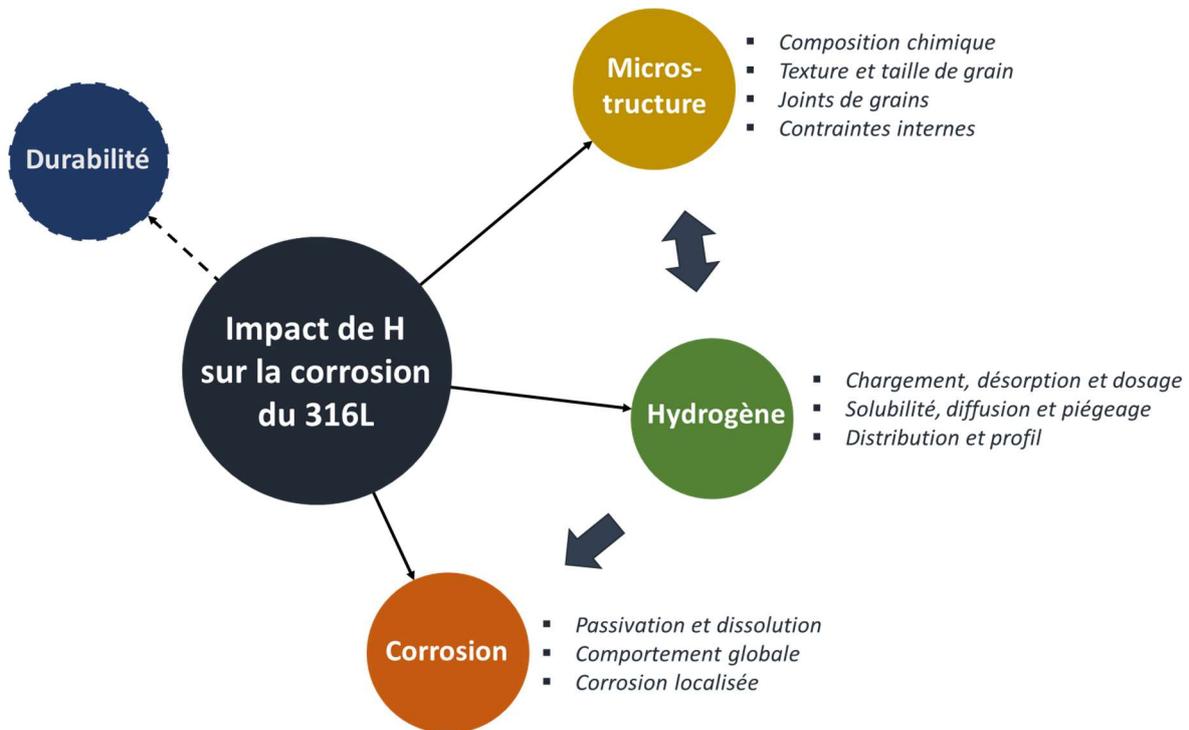


Figure 0-1 : Stratégie de l'étude.

Chapitre I :

Synthèse Bibliographique

Chapitre I : Synthèse Bibliographique.....	7
1. Les aciers inoxydables	9
1.1 Généralités	9
1.2 Les aciers inoxydables austénitiques.....	10
1.3 Rôle des éléments d'alliage	11
2. Réactivité des aciers inoxydables.....	13
2.1 Structure des surfaces	13
2.2 Corrosion et Formation du film passif.....	18
2.3 Entretien et évolution d'un film passif	22
2.4 Effet de l'environnement sur le film passif.....	27
2.5 Propriétés physico-chimiques des films passifs.....	30
2.6 Propriétés semi-conductrices des films passifs.....	33
3. Système Métal-Hydrogène : application aux aciers inoxydables austénitiques	37
3.1 Réaction d'évolution de l'hydrogène en milieu aqueux.....	37
3.2 Absorption de l'hydrogène	38
3.3 Solubilité de l'hydrogène.....	40
3.4 Modes de diffusion de l'hydrogène	42
3.5 Compilation de données bibliographiques.....	43
3.6 Modes de désorption de l'hydrogène.....	47
3.7 Modes de piégeage.....	48
4. Interaction Hydrogène – Corrosion.....	51
4.1 Effet de l'hydrogène sur la dissolution.....	51
4.2 Effet de l'hydrogène sur la passivation	55
Synthèse.....	60
Annexe I.1 : Coefficient de diffusion de l'hydrogène (bibliographie)	250
Annexe I.2 : Epaisseur de film passif (bibliographie)	252

L'étude bibliographique a pour objet d'établir un état de l'avancement des connaissances sur les mécanismes de corrosion des aciers inoxydables austénitiques c.a.d, la formation et les propriétés du film passif, l'état de l'hydrogène absorbé par un matériau métallique et enfin les interactions entre hydrogène absorbé et le processus de corrosion. Plusieurs interrogations émergeront de ce chapitre concernant l'influence des interactions hydrogène-matériau sur les cinétiques de dissolution et passivation dont le présent travail fait l'objet.

1. Les aciers inoxydables

1.1 Généralités

De nos jours, la dégradation des matériaux reste un problème majeur et récurrent. Elle est à l'origine de pertes économiques et écologiques considérables. La dégradation des matériaux peut prendre de nombreuses formes comme des dégradations mécaniques telles que l'usure ou la rupture, des modifications physico-chimiques comme le vieillissement des polymères ou la corrosion des métaux et alliages. La corrosion est l'une des formes de dégradation des métaux la plus répandue. En 2013, le coût engendré par des problématiques de corrosion telles que la protection contre la corrosion, le remplacement des pièces et structures corrodées ainsi que les conséquences d'incidents liés à la corrosion est estimé à 3,4 % du produit brut mondial (soit environ 2 500 milliards de dollars) [6].

De nombreux outils ont été développés afin de protéger les métaux de la corrosion, et notamment la protection cathodique. Il s'agit d'appliquer un potentiel cathodique à une pièce ou structure pour la protéger de processus de dissolution. Le principe de la protection cathodique est proche de celui de l'anode sacrificielle, consistant à placer une pièce métallique dans son domaine d'immunité par contact physique avec un métal moins noble. L'une des techniques les plus intuitives consiste à déposer une couche dense à la surface du métal afin de créer une « barrière » et d'éviter le contact pièce / environnement. Dans l'ensemble de ces situations un certain nombre d'espèces sont amenées à être réduites à la surface dont l'hydrogène fait partie.

Une approche plus métallurgique consiste à mettre en œuvre des microstructures particulières peu sensible aux environnements corrosifs. Ainsi, c'est pour lutter contre les phénomènes de corrosion que les aciers inoxydables ont été développés au début du XXème siècle. Ils sont aujourd'hui très employés dans tous les types d'industrie en raison de leur haute résistance à la corrosion dans certains milieux, donc à leur faible vitesse de dégradation, tout en conservant de faible coût d'élaboration.

L'intérêt des aciers inoxydables réside dans le fait que, dans de nombreux milieux, ils se recouvrent d'un film passif qui les protège de la corrosion. Le phénomène de passivation peut être mis en évidence grâce au tracé des courbes de polarisation. La courbe de polarisation typique d'un acier inoxydable (*cf. Figure I-1*) montre un pic d'activité (Zone 1) suivi d'un palier passif (Zone 2). Ce comportement est dû à la formation d'un film passif, fine couche d'oxyde dense formée à la surface du métal qui permet de limiter les transferts ioniques, jouant ainsi le rôle d'une barrière protectrice du métal. Ces couches d'oxyde sont généralement d'épaisseur fine, en particulier sur les aciers inoxydables où l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. La composition et la structure de cette couche sont liées à l'environnement, au milieu d'utilisation et à la composition et la

microstructure de l'acier affectant ainsi les vitesses de dégradation du matériau. Finalement, l'augmentation de courant (Zone 3) peut se traduire par une réaction d'oxydation de l'électrolyte, par une dissolution du film passif, ou encore par une rupture locale de la couche passive pouvant être favorisée par l'environnement (chlorure) et/ou la déformation (CSC).

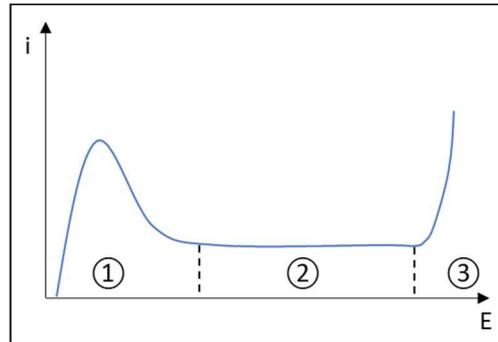


Figure I-1 : Schéma de la polarisation anodique d'un acier inoxydable.

1.2 Les aciers inoxydables austénitiques

Les aciers sont par définition des alliages métalliques à base de fer et de carbone auxquels divers éléments d'alliage peuvent être ajoutés afin de tendre vers les propriétés souhaitées. Selon ces critères, les aciers peuvent avoir des taux de chrome variés, ils seront qualifiés d'inoxidables si leur teneur en chrome est supérieure à 10,5% (massique). Différents paramètres permettent de jouer sur les propriétés finales de l'acier obtenu tels que l'incorporation d'autres éléments d'alliage (Nickel, Carbone, Molybdène...), les traitements thermiques et mécaniques, afin de proposer un large éventail de propriétés chimiques, physiques et mécaniques.

Les aciers inoxydables peuvent être rangés en différentes classes notamment en fonction de leurs microstructures dont découlent un certain nombre de propriétés. Ces microstructures sont principalement fonction du traitement thermique et des éléments d'alliage. Les aciers les plus courants étant les aciers inoxydables ferritiques, martensitiques, austénitiques et duplex [7]. Généralement, les aciers inoxydables ferritiques et martensitiques affichent des taux de carbone plus élevés et des taux de Nickel plus faibles. Dans la suite de ce chapitre, une attention particulière sera portée aux aciers inoxydables austénitiques dont la teneur en carbone est faible car ils feront l'objet de ce travail de thèse. Cette catégorie d'aciers contient généralement entre 14% à 30% massique de chrome. L'austénite se forme en chauffant de la ferrite au-delà de 912°C permettant une transition de la structure cristalline cubique centrée vers la structure cubique face centrée. Les cristaux d'austénite ne sont naturellement pas stables et tendent à retourner sous une forme de ferrite en refroidissant. Afin de stabiliser une structure austénitique à basse température, des éléments chimiques sont ajoutés à la composition des aciers inoxydables, il s'agit notamment du nickel (supérieur 8% massique) et du manganèse. La gamme des aciers 300 est alliée avec du nickel pour obtenir une microstructure austénitique. Leur stabilité peut être améliorée par ajouts d'éléments comme le titane ou le niobium. Le diagramme de Schaeffler, présenté en Figure I-2, permet d'estimer la microstructure correspondant à différents aciers inoxydables austénitiques courants. L'acier AISI 316 vise de hautes résistances à la corrosion en milieu acide et chloruré,

d'où l'ajout de Molybdène. L'acier étudié est un AISI 316L, le L certifiant un taux de carbone faible (< 0,03%). Le diagramme de Schaeffler (Figure I-2) permet de constater que l'acier austénitique AISI 316L étudié dans ces travaux semble avoir une microstructure austénitique bien stabilisée contrairement au AISI 316 qui peut présenter une phase ferritique résiduelle. Les aciers inoxydables austénitiques sont largement utilisés pour leurs excellentes propriétés de résistance à la corrosion. Ces aciers présentent de très bonnes propriétés ductiles d'où une utilisation massive à basse température.

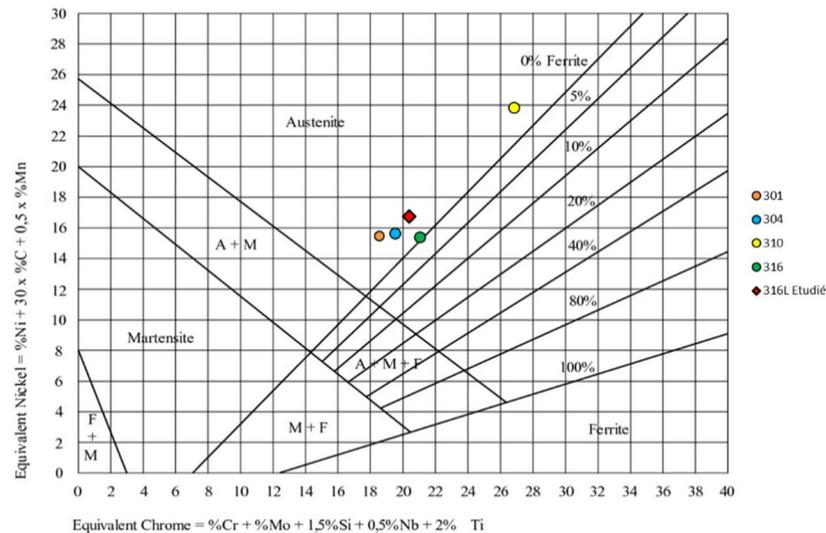


Figure I-2 : Diagramme de Schaeffler de différents aciers inoxydables austénitiques.

1.3 Rôle des éléments d'alliage

Lors de la conception d'un alliage, l'ajout d'éléments chimiques permet de répondre à divers problématiques dont les principales sont la résistance à la corrosion et l'amélioration des propriétés mécaniques [8]. Différents effets peuvent être recherchés afin d'améliorer la résistance à la corrosion. L'influence des éléments d'alliage sur chacun de ces effets est représenté sur la Figure I-3 (inspiré de [7]). Il peut s'agir de l'élargissement du domaine passif, de la diminution de la vitesse de dissolution à l'état actif, de la diminution du courant de dissolution à l'état passif et enfin de la réduction de la sensibilité de l'alliage à la corrosion localisée [8].

Dans le cas des aciers inoxydables, le premier élément d'alliage à considérer est le chrome. La formation d'une couche passive stable conférant de bonnes propriétés de résistance à la corrosion est possible à partir de 10,5% massique en chrome. En effet, avec des taux inférieurs à 10% dans de l'acide sulfurique, l'acier aura un comportement similaire au fer alors qu'avec des taux supérieurs à 15% son comportement sera proche de celui du chrome [7]. Le chrome a de multiples effets, dont les principaux sont de diminuer le potentiel et le courant de passivation ainsi que le potentiel et le courant passif [8].

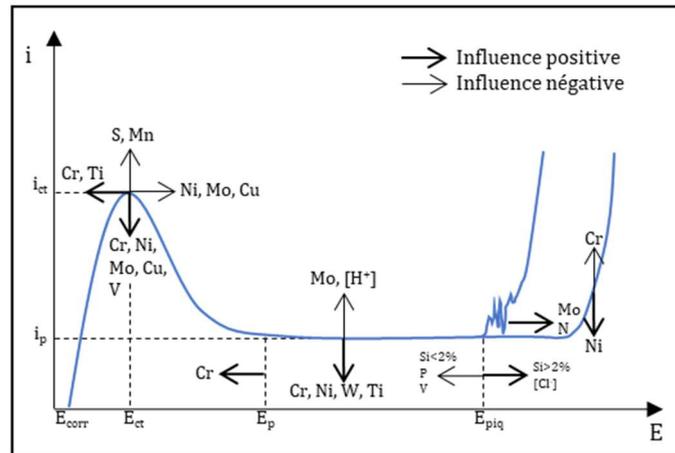


Figure I-3 : Influence de différents éléments d'alliage sur une courbe de polarisation d'un acier inoxydable avec E_{corr} le potentiel de corrosion, i_{ct} et E_{ct} le courant et le potentiel critique de passivation, i_p et E_p le courant et potentiel passif et E_{piq} le potentiel de piqûration [7, 8].

Comme expliqué précédemment, le nickel est l'un des éléments d'alliage principaux des aciers inoxydables austénitiques. En plus de stabiliser une phase austénitique γ , il permet de diminuer le courant de passivation et le courant passif. L'utilisation des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide provoque régulièrement des problèmes de corrosion localisée. L'ajout d'éléments, comme l'azote et notamment le molybdène, permet de diminuer la corrosion localisée sur des défauts de la couche d'oxyde en renforçant sa stabilité et en favorisant la repassivation [7, 8]. Ils sont donc couramment utilisés afin d'améliorer la résistance à la piqûre. De plus le molybdène aura un effet bénéfique sur la réduction de la vitesse de dissolution dans le domaine actif.

Les différents éléments d'alliage peuvent avoir des effets contradictoires, il est donc essentiel de tenir compte du milieu d'utilisation d'une pièce afin d'optimiser la composition chimique d'un acier. Malgré tout, certains milieux restent trop agressifs pour les aciers inoxydables. C'est notamment le cas des milieux à forte concentration en ion chlorure provoquant une corrosion localisée par piqûration importante. En effet, l'anion Cl^- est capable de prendre la place d'une molécule d'eau en surface puis de pénétrer dans le film passif et former des chlorures métalliques, provoquant une accélération locale de la dissolution anodique [9]. La Figure I-4 [9] montre, sur un acier AISI 316L en milieu NaCl, que le domaine passif est fortement impacté par la présence de chlorures diminuant la stabilité du matériau.

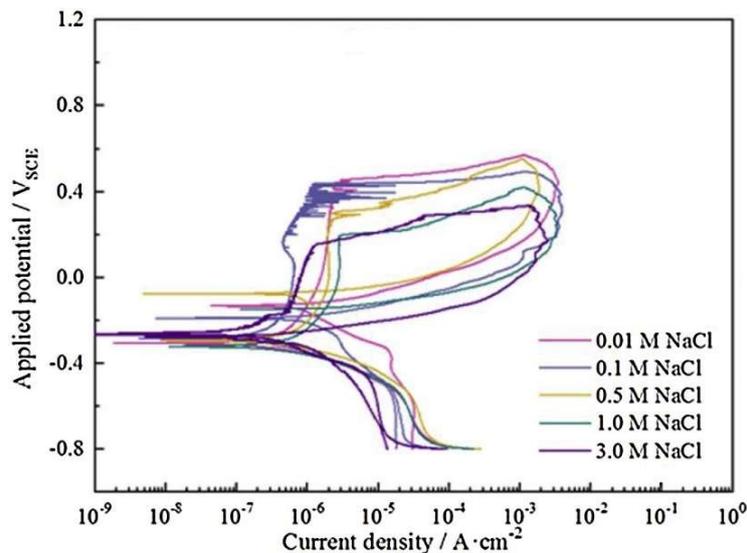


Figure I-4 : Voltamétrie cyclique d'un acier AISI 316L à différentes concentrations en NaCl (pH 3) [9].

Comme évoqué dans cette partie, la microstructure d'un alliage ainsi que les différents éléments chimiques qui le composent ont une grande influence sur la résistance à la corrosion d'un acier dans un milieu donné. Les réactions de dissolution, passivation ou corrosion localisée se produisent à la surface du métal, là où celui-ci est en contact avec l'environnement. La prochaine partie traite naturellement des structures des surfaces afin de mieux appréhender les interactions entre une surface et son environnement, notamment les mécanismes de corrosion.

2. Réactivité des aciers inoxydables

2.1 Structure des surfaces

Les interactions entre un matériau et son environnement peuvent conduire à différents phénomènes à la surface du métal tels que des réactions chimiques ou l'adsorption d'espèces. De nombreux facteurs peuvent influencer la morphologie d'une surface (métallurgie, orientation cristallographique, préparation de surface...). La cristallographie du matériau a une importance cruciale puisqu'elle détermine les sites réactionnels (en l'absence de défaut). Un matériau polycristallin sans orientation préférentielle présente une structure particulièrement complexe. Sur une surface, un grain représente la coupe transverse selon une orientation d'un cristal, il existe donc un grand nombre de possibilités d'orientation de la section obtenue. Cette orientation est définie par des indices de Miller [10], et résultera de la combinaison à l'équilibre des familles de plans {001}, {110}, et {111}.

À l'échelle d'un grain individuel, l'orientation ainsi que la métallurgie du grain étudié définissent la compacité surfacique, illustrée en exemple sur la Figure I-5 pour la section {111} d'un cristal Cubique Face Centré (c.f.c.). Dans cette structure, la compacité des sites de bas indices est de 8 pour la face {100}, 6 pour la face {110} et 9 pour la face {111} [11]. Cette compacité surfacique est intimement liée à la coordinance des atomes de surface. Par rapport aux atomes de cœur, les atomes de surface ont une coordinance réduite due à la rupture du plan cristallin. Cette

coordinance influence directement la réactivité de surface où trois types de sites réactionnels pourront être distingués [8, 12] (Figure I-5):

- *Site d'un atome de surface* : situé à l'aplomb d'un atome,
- *site entre deux atomes de surface* : situé sur la liaison entre 2 atomes,
- *site creux* : situé sur un creux.

Dans le cas des faces denses, les sites situés sur un creux sont des sites présentant une haute symétrie où les atomes se lient fortement (O, S...) tendent à se fixer [13, 14]. L'hydrogène est un cas particulier, sa petite taille lui permet d'accéder plus facilement aux autres sites souvent non accessibles à d'autres atomes permettant ainsi d'augmenter le taux de recouvrement de la surface (rapport entre le nombre d'atomes adsorbé et la quantité à saturation de la monocouche). L'occupation de ces différents sites dépend notamment de critères énergétiques.

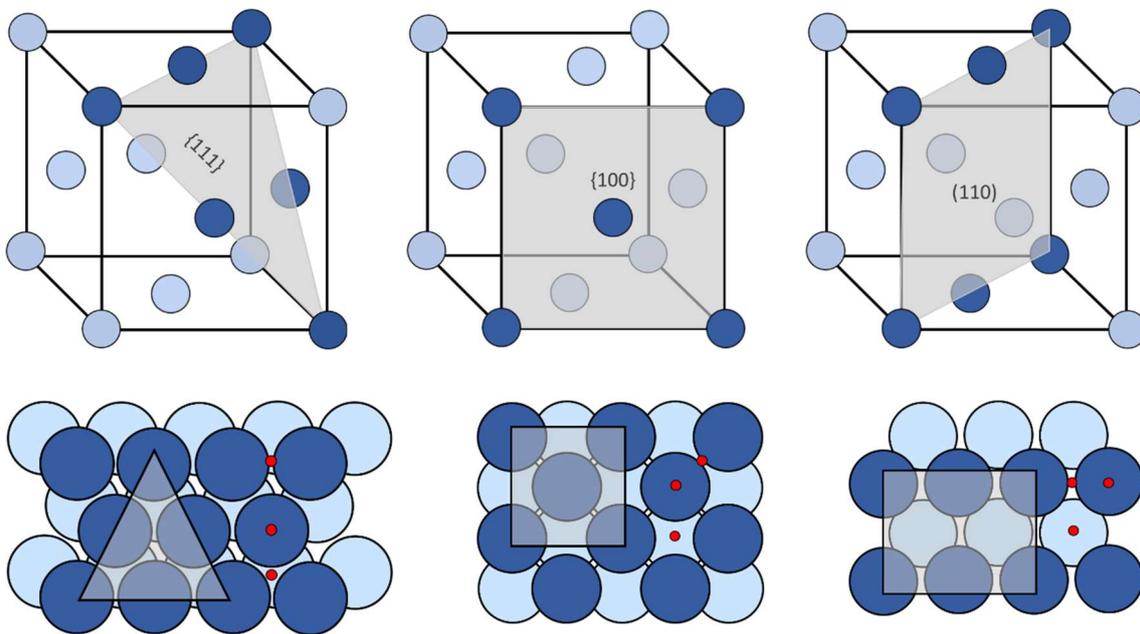


Figure I-5 : Plans $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$ dans un cristal Cubique Faces Centrées (c.f.c.) et sites réactionnels correspondants.

L'adsorption d'une espèce à la surface du matériau se produit par l'établissement d'une force attractive plus ou moins importante entre cette espèce et le substrat. Cette force dépend notamment d'effets électriques (état électrique des espèces, potentiel imposé), d'effets chimiques (nature des espèces, activité et interactions), d'effets cristallographiques (coordinance des atomes de surfaces) et d'effets géométriques / énergétiques (nature et répartition des défauts) [15]. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physi-sorption, faisant intervenir des forces de van der Waals n'excédant pas 20 kJ.mol^{-1} et la chimi-sorption mettant en jeu un transfert d'électron entraînant la formation de liaisons d'énergie supérieure à 40 kJ.mol^{-1} [8]. D'après Xu *et al.* [16] l'énergie de chimi-sorption d'un atome d'hydrogène à la surface du fer $\{110\}$ cubique centré en position préférentielle (sites creux) est d'environ 288 kJ.mol^{-1} . À titre de comparaison, l'énergie de chimi-sorption d'un atome d'oxygène à la surface du fer $\{110\}$ en position préférentielle (sites entre deux atomes de surface) est d'environ 586 kJ.mol^{-1} .

Dans le cas d'indices plus élevés, la surface adopte l'une des familles de bas indices et provoque la formation de marches atomiques à la surface du cristal présentant une densité plus ou moins élevée en fonction de la désorientation. La densité (nombre de marches par nanomètre) et la nature des marches atomiques sont représentées par Lekbir [11] à partir des travaux de *El Alami et al.* [17] en fonction de l'orientation de la normale à la surface sur une figure de pôle inverse pour du Nickel (c.f.c.) en Figure I-6.

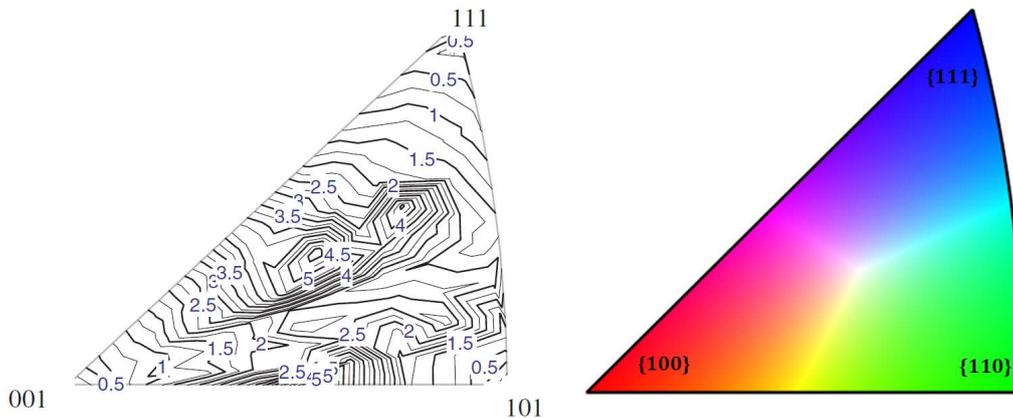


Figure I-6 : Densité (nombre de marches en nm^{-1}) a) et nature des terrasses b) en fonction de l'orientation à la normale à la surface (figure de pôles inverses) [11, 17, 18].

Les défauts de surface peuvent exacerber la réactivité du métal. Par exemple, la présence de marches atomiques, d'émergences de dislocations ou de joints de grains conduit localement à la diminution de la coordination de surface et donc à une augmentation de la réactivité de surface [8, 11, 19]. Enfin la présence de défauts ponctuels induira une irrégularité de coordinance surfacique qu'il s'agisse d'une lacune (atome manquant) ou d'un ad-atomes (atome supplémentaire) entraînant une variation locale de la réactivité. L'ensemble de ces défauts est représenté sur la Figure I-7 [19].

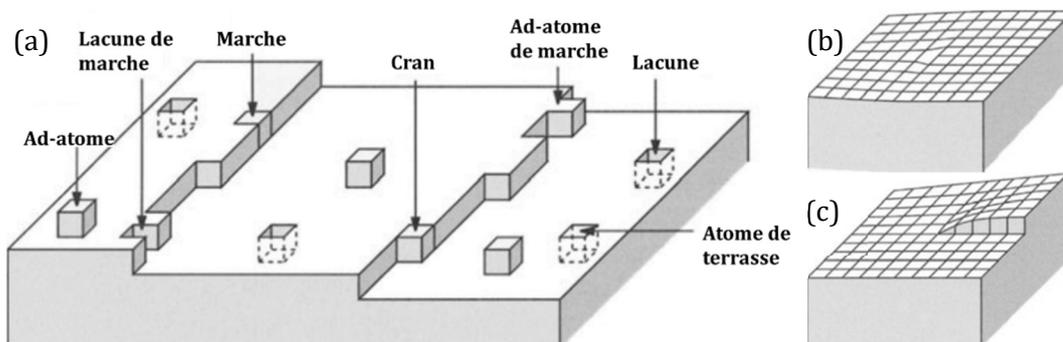


Figure I-7 : Défauts de surfaces a) structure en terrasse avec marches, lacunes, ad-atomes et crans, b) émergence d'une dislocation coin, c) émergence d'une dislocation vis [19].

L'augmentation de la réactivité de surface en présence de défauts peut être traduite par une modification locale de la densité d'électrons libres. Une diminution de la coordinance peut entraîner une augmentation de la charge locale puisque certains électrons ne sont plus partagés

avec des éléments voisins exacerbant ainsi la réactivité du site. D'autres facteurs, comme la présence d'éléments en solution solide (interstitielle ou substitutionnelle) peuvent entraîner des modifications de la charge de surface. Gavriljuk et Berns [20, 21] ont montré (cf. Figure I-8-a) que la présence de carbone ou d'azote (sous un certain seuil de concentration) en position interstitielle entraîne une augmentation de la concentration d'électron libre dans un acier inoxydable austénitique [20, 21]. La Figure I-8-b [20] montre la modification de la charge en fonction de la concentration de différents éléments d'alliage en position interstitiel dans un acier austénitique. Cette figure met en évidence une augmentation de la densité d'électrons libres avec l'augmentation du taux de Nickel, Aluminium, Silicium et Cuivre. Au contraire, cette densité diminue sensiblement en présence de Manganèse, Chrome ou Molybdène.

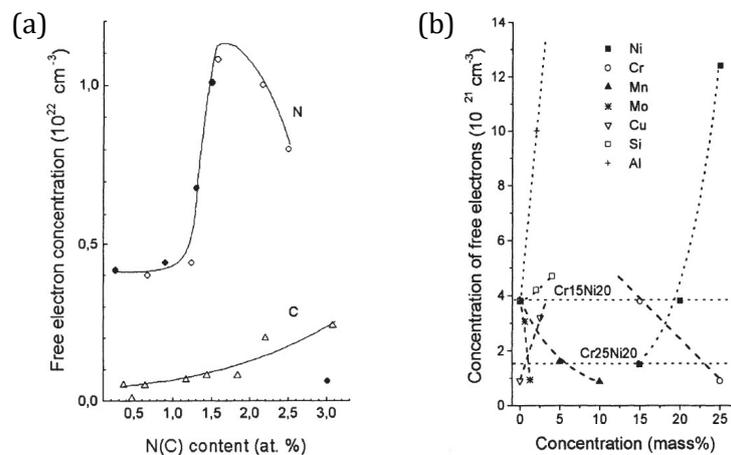


Figure I-8 : Modification de la concentration d'électron libre en fonction de a) la concentration d'élément interstitiel (N et C) dans un alliage Cr18Ni16Mn10 (○) et dans Cr20Ni16Mn6 (●) b) la concentration d'élément de substitution (Cr, Ni, Cu, Al, Mn, Mo et Si) dans un acier austénitique CrNi avec la comparaison en pointillés de deux alliages inoxydables Cr15Ni20 et Cr25Ni20 [20].

Afin de décrire pleinement la complexité des surfaces, il est nécessaire de mentionner la présence de joints de grains. En effet, la surface d'un matériau polycristallin non texturé présente une grande variété de joints de grains fonction de la désorientation entre deux grains voisins. Ces joints de grains peuvent être vus comme des zones à forte réactivité puisqu'ils présentent souvent une concentration importante de défauts. Lorsque la désorientation entre deux cristaux est faible (d'un angle inférieur à 15°), les joints de grains peuvent être décrits comme un réseau de dislocations. Dans le cas d'une désorientation importante entre deux cristaux, le joint de grain est décrit par un degré de coïncidence traduisant la position d'atomes communs aux deux réseaux cristallins [22]. Les joints de grains contiennent plus d'espaces libres que les cristaux, les atomes ont donc moins de voisins qu'au sein d'un cristal. Il en résulte une adsorption, une absorption et une diffusion plus rapide des éléments dans les joints de grains et des atomes plus énergétiques que dans le cristal. D'autre part, le joint de grains constitue un site préférentiel de ségrégation et de précipitation pour les métaux alliés, changeant ainsi très localement la réactivité de surface. Les joints de grains constituent l'un des défauts majeurs des aciers inoxydables austénitiques en surface car ceux-ci sont particulièrement sensibles à la corrosion intergranulaire (dissolution préférentielle des zones d'émergence de joints de grains à la surface d'un matériau [23]). La

réduction de la concentration en carbone des aciers inoxydables austénitiques permet de réduire leur sensibilité à la corrosion intergranulaire en réduisant les probabilités de formation de carbure de chrome [24].

La majeure partie de ces considérations s'appliquent à des surfaces dites « idéales » et souvent étudiées dans des environnements d'ultravide. La plupart des matériaux d'études présentent un écrouissage de surface dû aux traitements mécaniques (polissages, déformations...). Cet écrouissage engendre des modifications cristallographiques entraînant d'importantes désorientations (donc de marches), l'émergence de dislocations, ainsi que la formation de lacunes. De plus, l'environnement engendre la présence sur les surfaces de couches d'oxyde natives et de couches de contamination. Nous ne rentrerons pas ici dans le détail des structures surfaciques formées par les oxydes. En effet, du fait de l'enchevêtrement des sous-réseaux cationiques et anioniques, une grande quantité de structures peuvent être imaginées. Celles-ci dépendent bien entendu de la nature de l'oxyde et de sa stœchiométrie [25, 26].

Finalement, afin de mieux appréhender les parties suivantes, il semble nécessaire d'aborder la formation d'une double couche électrique à la surface du métal lors de son immersion dans un électrolyte. Dans un premier temps l'interface métal/électrolyte est considérée. L'équilibre électrochimique, respectant la neutralité électrique globale du système, entre le métal et le couple red/ox mis en jeu dans la solution induit une différence de potentiel [27]. La distribution de charge sur l'interface métal-électrolyte, représentée en Figure I-9, dépend alors des propriétés électroniques du métal, de l'adsorption de molécules d'eau ou cations hydratés, de la chimisorption d'anions ou de molécules organiques et du potentiel appliqué à la surface de l'électrode (pouvant être positif ou négatif vis-à-vis de l'électrolyte). À la surface du solide, l'électrolyte sera majoritairement composé d'espèces chargées et de molécules polaires de telle sorte que la charge de l'électrolyte adjacent soit égale à celle portée par le métal (Figure I-9) [28].

Cette double couche électrique, aussi appelée couche de charge d'espace, peut alors être décrite par une capacité en parallèle avec une résistance de polarisation, comme présenté en Figure I-9. Plusieurs modèles permettent de décrire cette interface et ces propriétés électriques [29]. Le plus simple et le plus couramment utilisé en électrochimie est le modèle de Helmholtz. Ce modèle décrit la double couche électrochimique comme deux plans de charge opposée séparés d'une distance équivalente à la distance entre les ions hydratés et la surface de l'électrode (2 à 3 Å). La capacité est alors décrite par un condensateur plan répondant à l'équation suivante [29]:

$$C_H = \frac{dq}{d\Delta\Phi} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{e} \quad (I.1)$$

avec C_H la capacité d'Helmholtz (de l'ordre de 10 à 100 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$), q la densité de charge, $\Delta\Phi$ la différence de potentiel entre le métal et l'électrolyte, ε_r la permittivité relative du milieu, ε_0 la permittivité du vide, e l'épaisseur de la couche d'Helmholtz. Dans ce système la capacité est considérée comme constante car les charges sont considérées comme distribuées sur une surface. Dans le cas d'une surface métallique la couche de charge d'espace qui se développe dans le métal a une épaisseur négligeable par rapport à celle de la couche d'Helmholtz car la densité de charge dans le métal est beaucoup plus élevée que dans l'électrolyte. La séparation de charges engendre l'apparition d'un champ électrostatique dont les lignes de champ sont orientées de la surface

positive vers la surface négative. Ce champ électrostatique a pour effet la mise en mouvement de particules chargées entraînant l'apparition d'un champ électrique qu'il convient d'ajouter au champ électrostatique. Les mouvements de charge se traduisent donc par l'apparition d'un courant électrique qui sera fonction de la différence de potentiel. D'autres modèles, non détaillés ici, considèrent une distribution de charge sur un volume donné d'électrolyte entraînant un gradient capacitif (modèle de Gouy-Chapman) [29].

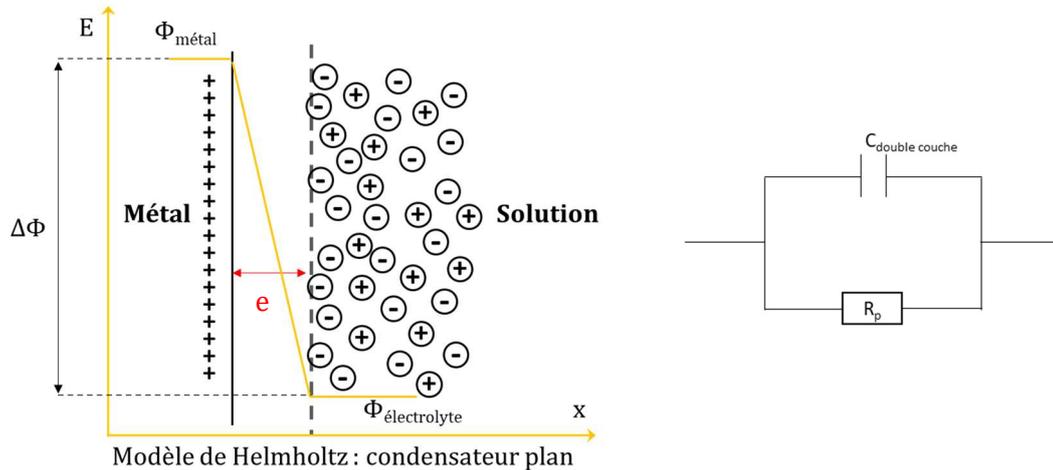


Figure I-9 : Représentation de la couche d'espace de charge et circuit équivalent avec modèle électrique d'Helmholtz.

2.2 Corrosion et Formation du film passif

La corrosion est un phénomène électrochimique entraînant la dégradation du matériau, qui peut être décomposée en plusieurs étapes qui vont être brièvement explicitées ci-dessous. La suite de cette étude portera sur l'influence d'un chargement en hydrogène sur la corrosion d'un acier AISI 316L en milieu aqueux. Afin de comprendre l'ensemble des interactions entre un acier inoxydable et son environnement, il est nécessaire de détailler la compétition entre la corrosion et la passivation. Or, la première étape, lors de ces processus en milieu aqueux, consiste en l'adsorption d'une molécule d'eau.

a) Interactions avec l'eau

Les réactions d'oxydoréduction à l'interface métal / électrolyte engendrent un transfert de charge et donc la naissance d'un champ électrique interfacial. Dans le cas d'une oxydation du métal (charge positive en surface), ce champ est orienté du métal vers la solution. Les molécules d'eau étant polaires, elles s'orientent alors de telle sorte à présenter l'oxygène vers la face métallique. Les charges électriques entraînent une physisorption de la molécule d'eau. La physisorption fait intervenir des liaisons de Van der Waals dont l'énergie n'excède pas 20 kJ.mol^{-1} . La molécule d'eau a un caractère amphotère (capable de jouer le rôle d'acide ou de base). En tant que base elle est capable de capter un proton pour devenir l'ion oxonium (H_3O^+), en tant qu'acide une déprotonation de la molécule d'eau par affaiblissement des liaisons oxygène-hydrogène permet de former l'ion hydroxyde (HO^-). Une chimi-sorption peut alors naître des

différentes interactions métal / eau. La molécule d'eau peut interagir avec un cation, site acide au sens de Lewis (accepteur d'électrons). Elle est liée chimiquement au substrat suite à un échange d'électrons, les énergies de liaison sont alors plus importantes (de l'ordre de 40 kJ.mol⁻¹). Cette chimi-sorption engendre la formation d'un complexe adsorbé par déprotonation que l'on décrit par la réaction suivante [27, 30, 31]:



La vitesse d'adsorption est alors fonction de la capacité d'une molécule à interagir et s'adsorber sur la surface ainsi que du flux de particules entrant en collision avec cette surface :

$$v_{ads} = s \frac{dn}{A \cdot dt} \quad (I.3)$$

avec s le coefficient de collage représentant le fait que toutes les particules ne s'adsorbent pas, A l'aire de la surface étudiée et $\frac{dn}{dt}$ le flux de particules incidentes [8].

b) Formation d'un film passif

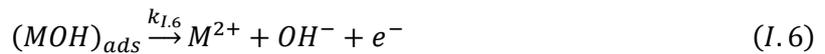
L'adsorption de l'eau puis la formation d'un complexe adsorbé peut entraîner différentes réactions. La première consiste simplement en la réaction inverse (protonation puis dissociation de la molécule d'eau à la surface du métal). Une seconde réaction possible est l'oxydation du complexe adsorbé en une espèce soluble :



puis



Les réactions (I.4) et (I.5) sont équivalentes à la réaction (I.6) [32].



Cependant, dans certaines situations, une seconde déprotonation du complexe adsorbé peut se produire concurrentiellement aux réactions I.4 et I.5.



Suite à celle-ci une nouvelle liaison chimique peut se former entre un atome métallique voisin et l'oxygène, contribuant au développement d'un oxyde ou hydroxyde de surface. Ce mécanisme simplifié traduit l'interaction d'un métal avec l'eau, pouvant conduire à la dissolution ou à la passivation suivant deux mécanismes concurrents. Il faut tout de même relever que ces mécanismes peuvent être quelque peu différents si le métal en question admet plusieurs niveaux d'oxydation [7, 27]. Dans le cas d'un alliage, les mécanismes sont plus complexes, de plus, différentes espèces de l'électrolyte peuvent s'adsorber à la place de l'eau. Maurice *et al.* [25, 26, 33] montrent par microscopie à Effet Tunnel in situ (ECSTM) sur du cuivre {111} dans 0,1M NaOH, que l'adsorption d'anion hydroxyde se fait préférentiellement sur le bord des marches atomiques

(cf. Figure I-10). Comme expliqué précédemment la présence de marches conduit localement à la diminution de la coordination de surface et donc à une augmentation de la réactivité de surface [8, 11, 19]. Au vu des résultats présentés sur la Figure I-10, où les taches noires représentent les îlots d'adsorption de OH⁻, il est probable que la nucléation des premiers cristaux d'oxydes se produit sur des sites réactifs dus à la présence de défauts de surface.

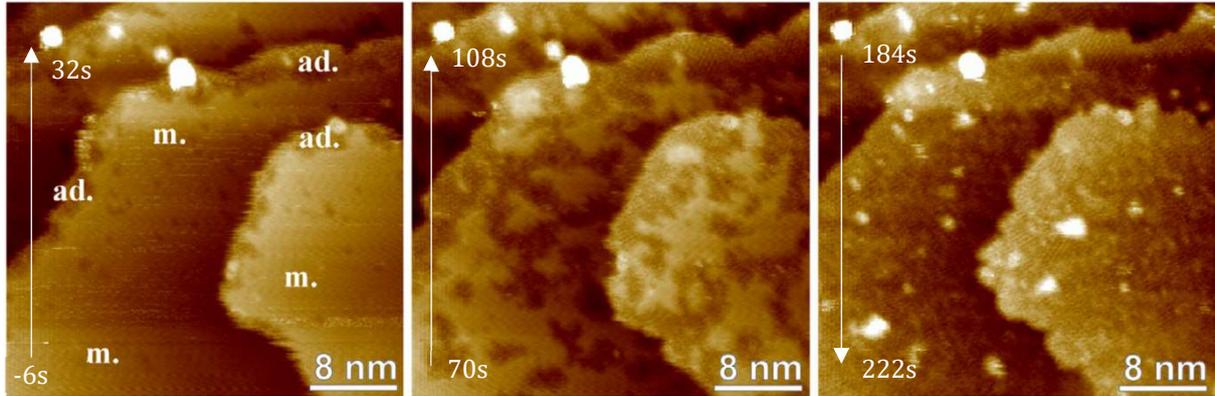


Figure I-10 : Evolution de la couche d'adsorption par ECSTM d'hydroxydes adsorbés sur du Cu{111} dans NaOH 0.1M à $-0.6V_{SHE}$ [25, 26, 33].

D'après Okamoto [34] la formation du film passif peut être décomposée en plusieurs étapes, la première étant l'adsorption de molécules d'eau à la surface du métal. Celle-ci se déprotonise alors que dans un même temps des cations dissous issus du métal s'insèrent dans le film. La formation d'oxyde ou d'hydroxyde dépendra du degré de déprotonation de l'eau (O^{2-} ou HO^-). Généralement, le film passif d'un acier inoxydable sera composé d'une couche interne constituée d'oxyde (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 etc...) ainsi que d'une couche d'hydroxyde externe ($Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ etc...).

La formation de ces couches d'oxyde nécessite de passer par plusieurs étapes. La première est une étape de nucléation, c'est-à-dire l'apparition des premiers germes cristallins d'oxyde. Dans un second temps, une étape de croissance des noyaux formés permet la formation d'une première couche d'oxyde à la surface du métal. Ces deux premières étapes d'initiation peuvent être décrites grâce au « place exchange model » présenté par Sato et Cohen [35]. Ce modèle explique la formation initiale d'une couche d'oxyde par l'absorption d'une couche d'oxygène sur la surface métallique. Puis, un échange de positionnement de ces atomes d'oxygène (éventuellement par rotation) avec des atomes métalliques sous-jacents permet la formation d'un premier îlot d'oxyde. Une seconde couche d'oxygène peut être adsorbée et les deux paires métal-oxygène effectuent une rotation simultanément. Ce processus est répété et entraîne la formation d'un film d'oxyde [36]. De ce modèle découle une relation linéaire entre les logarithmes de la densité de courant anodique $i(t)$ et la densité de charge $q(t)$ [35, 36].

$$\log(i(t)) = \log \kappa' + \beta \cdot V - \frac{q(t)}{K} \quad (I.8)$$

avec κ' , β , et K des constantes et V le potentiel appliqué.

Lillard *et al.* [37] proposent un modèle qui tient compte d'une compétition entre la dissolution et la formation d'une première couche d'oxyde. Ce modèle traduit le courant anodique, lors d'une polarisation potentiostatique, comme dépendant du taux de recouvrement du métal par la première couche d'oxyde de la façon suivante :

$$i_{total} = i_{diss} + i_{pass} = (1 - \theta)i_{bare} + \theta.A.t^{-b} \quad (I.9)$$

avec i_{diss} le courant de dissolution du métal, i_{bare} le courant de la surface nue, θ le taux de recouvrement (fraction du film passif couvrant la surface nue), i_{pass} le courant de passivation, t le temps normalisé, A et b des constantes empiriques.

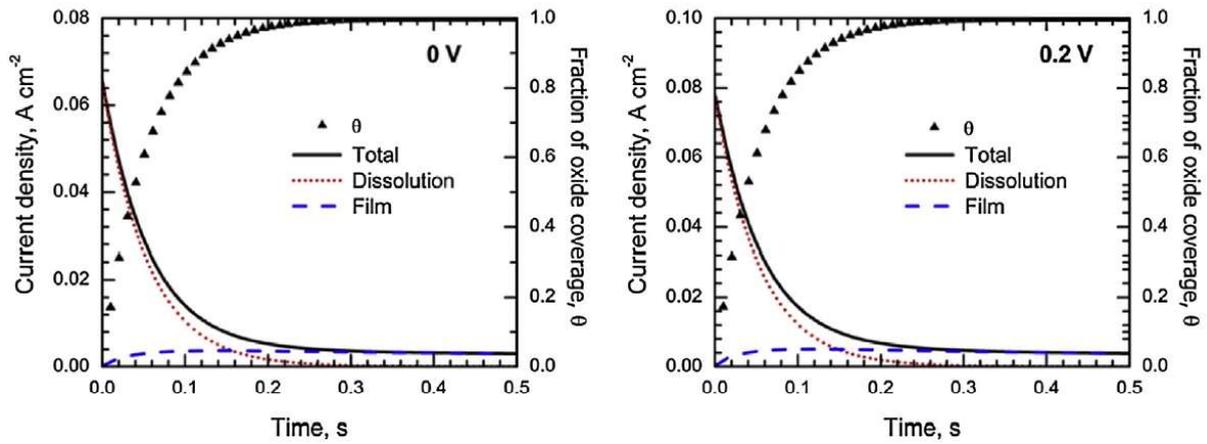


Figure I-11 : Densité de courant lors d'essais potentiostatiques à $0V_{ECS}$ et $0,2V_{ECS}$ issu des travaux de Xu *et al.* [38]. Fit des courants de dissolution ($i_{diss} = (1 - \theta).i_{bare}$) et de formation du film passif ($i_{pass} = \theta.A.t^{-b}$) ainsi que la fraction de recouvrement de la surface (θ).

Xu *et al.* [38] montrent par des essais potentiostatiques sur un acier AISI 316L en solution tampon borate (les résultats à $0V_{ECS}$ et $0,2 V_{ECS}$ sont présentés en Figure I-11) que dans les premiers instants de cette étape le courant est dominé par les processus de dissolution pendant environ 150 ms. Cette valeur correspond au temps pour lequel le courant de dissolution devient égal au courant de passivation. Ensuite, le courant est majoritairement lié à la croissance du film. En appliquant « the place exchange » model, Xu *et al.* [38] déduisent que le taux de recouvrement du métal par l'oxyde atteint une valeur de 1 après environ 370 ms de polarisation.

L'apparition d'une couche passive couvrante engendre la formation d'un champ électrique intense qui dirigera par la suite la croissance de la couche d'oxyde selon le modèle de conduction ionique en champ fort électrique [36, 38, 39]. Ce modèle suppose la formation d'un champ électrique intense (de l'ordre de $10^6 V.cm^{-1}$ [37-39]) à travers le film qui provoque une migration cationique à travers la couche d'oxyde vers la surface, entraînant ainsi la croissance du film. Ce champ électrique, considéré comme uniforme, est fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde (δ) et de la différence de potentiel (ΔV) selon l'équation :

$$\varepsilon = \frac{\Delta V}{\delta} \quad (I.10)$$

En supposant la différence de potentiel comme fixe (donc appliquée), le champ électrique est uniquement dépendant de l'épaisseur de l'oxyde. Après la formation d'une première couche d'oxyde, le champ électrique est si intense, favorisant ainsi la diffusion cationique à travers le film passif, que le courant de passivation est bien supérieur à la dissolution (l'épaisseur du film est très mince donc le champ électrique est très intense). Dans les premières secondes, le courant de passivation peut alors être décrit en utilisant l'équation empirique suivante [38] :

$$\log i(t) = C - \alpha \cdot \log t \quad (I.11)$$

avec C une constante, $i(t)$ et t la densité de courant à un instant donné et le temps, et α la pente des étapes initiales de la droite représentant $\log i(t)$ en fonction de $\log t$ (ou une valeur de α proche de -1 représente un film passif compact et proche de -0,5 une couche d'oxyde poreuse [9, 40]).

Au fur et à mesure de la croissance du film, le champ électrique diminue provoquant une diminution des cinétiques de croissance jusqu'à atteindre un état stationnaire entre dissolution et passivation. L'entretien de cet état stationnaire sera abordé plus tard sous l'angle du « Point Defect Model » (PDM).

2.3 Entretien et évolution d'un film passif

Le film passif est composé d'oxydes et d'hydroxydes métalliques qui permettent de ralentir le transfert d'ions. Les mécanismes précédents ont permis de décrire la formation d'une première couche atomique d'oxyde puis la croissance de l'oxyde. Cette partie a pour but de résumer brièvement les mécanismes d'entretien d'un film. Comme expliqué précédemment, la passivation est un phénomène complexe d'une grande importance puisqu'elle est à l'origine de la haute résistance à la corrosion de certains alliages (aciers inoxydables). La couche formée est composée d'oxyde/hydroxyde d'épaisseur de quelques nanomètres à peine. Sa stabilité dépend notamment de sa composition ainsi que du milieu dans lequel le matériau est employé. L'ajout de chrome dans la composition de l'alliage permet la formation d'une couche d'oxyde particulièrement stable. Le film passif, s'il est stable et adhérent, constitue une barrière de diffusion et de migration permettant de limiter le transfert ionique et ralentit la corrosion du substrat.

Une fois formée, la couche d'oxyde évolue en permanence. En effet, des réactions de transfert ioniques continuent à se produire, entraînant la dissolution et la reformation du film passif. Le film passif est protecteur lorsque sa résistance vis-à-vis du transport d'ions est élevée et que sa dissolution dans le milieu est négligeable. La stabilité des oxydes formés dans un milieu donné à différents potentiels peut être évaluée à l'aide de calculs thermodynamiques permettant d'établir les diagrammes de Pourbaix (Potentiel-pH). La Figure I-12 donne les exemples des diagrammes de Pourbaix du fer [41] et du chrome [42]. Trois domaines peuvent y être distingués : le domaine d'immunité où le métal est la forme stable (zone $Fe_{(s)}$ et $Cr_{(s)}$), le domaine passif qui est le premier domaine d'oxydation où des espèces solides (oxydes et hydroxydes du type $Fe_2O_{3(s)}$, $Fe_3O_{4(s)}$, $Fe(OH)_{2(s)}$, $Cr_2O_{3(s)}$) sont stables et enfin le second domaine d'oxydation où il y a formation de cations solubles ($Fe^{2+}_{(aq)}$, $Fe^{3+}_{(aq)}$, $Cr^{2+}_{(aq)}$, $Cr^{3+}_{(aq)}$...). Ces diagrammes permettent d'estimer la stabilité thermodynamique d'un oxyde dans un milieu donné, néanmoins, ils ne

tiennent pas compte des limitations cinétiques qui peuvent expliquer qu'un film passif soit formé dans un domaine plus large que celui prévu par le calcul thermodynamique.

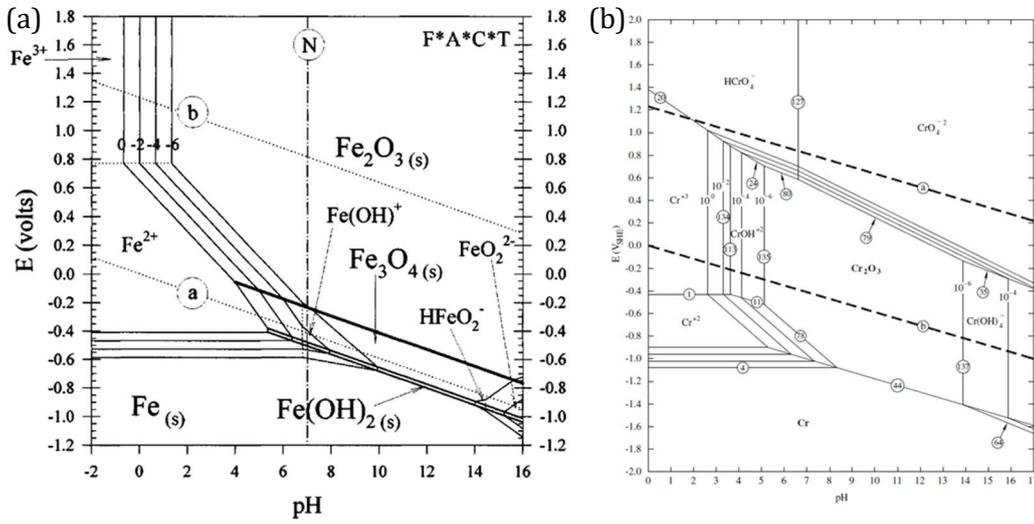


Figure I-12 : Diagramme de Pourbaix du a) fer [41] et du b) chrome [42].

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer l'évolution du film passif au cours du temps. Ces modèles supposent la migration d'espèces grâce à un champ électrique induit par une différence de potentiel dans le film passif [43]. Cette variation de potentiel est représentée en Figure I-13 (inspiré de [44]). Le potentiel électrostatique se répartit en trois contributions : un saut de potentiel à l'interface métal/film, un saut de potentiel dans l'oxyde, et un saut de potentiel à l'interface film/solution. Sur la Figure I-13, δ représente l'épaisseur du film, qui est très faible, d'où un champ électrique important défini par l'équation (I.10).

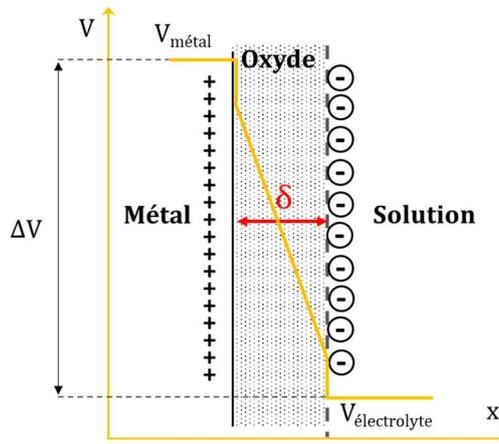


Figure I-13 : Répartition des potentiels à l'intérieur du film passif (ΔV) ainsi qu'aux interfaces métal/film ($V_{\text{métal}}$) et film/solution ($V_{\text{électrolyte}}$) [44].

Le modèle le plus utilisé est le « Point Defect Model » (PDM) développé par MacDonald [45–49]. Ici l'entretien du film est contrôlé par le transport des ions et/ou par celui des défauts

ponctuels. Le PDM permet de décrire l'entretien du film passif à l'état stationnaire avec un milieu [50] ainsi que sa rupture [51]. Il nécessite néanmoins de poser plusieurs hypothèses [45]:

- La couche d'oxyde est une phase ponctuelle défectueuse contenant des lacunes cationiques, anioniques et des éléments en position interstitielle,
- la concentration de défauts ponctuels est plus importante que dans des oxydes massifs, indiquant des processus de production et annihilation continues [46],
- les défauts sont produits et annihilés aux interfaces métal/film et film/électrolyte,
- la force du champ électrique est constante dans le film et ne varie pas avec le potentiel. La résultante est que la variation de potentiel évolue linéairement avec la distance dans le film,
- le saut de potentiel à l'interface métal / solution est linéairement dépendant du potentiel appliqué et du pH selon la relation :

$$V_{fs} = \alpha \cdot V + \beta \cdot pH + V_{fs}^0 \quad (I.12)$$

Avec α la polarisabilité de l'interface film / solution (dépendance vis-à-vis du potentiel de la chute de tension à travers l'interface film / solution), β la dépendance au pH de la chute de tension à travers l'interface film solution, et V_{fs}^0 la valeur de V_{fs} quand $V=0$ et $pH=0$,

- à l'état stationnaire, le film passif se dissout à l'interface film / électrolyte,
- il existe 2 types de réactions interfaciales, celles permettant la conservation du réseau (réactions (1), (2), (4), (5), (6) de la Figure I-14) et celle ne le permettant pas (réactions (3), (7) de la Figure I-14),
- dans le cadre des films bicouches la couche externe est un élément actif.

Métal	Couche d'oxyde	Electrolyte
(1) $m + V_M^{\chi'} \xrightarrow{k_1} M_M + V_m + \chi e'$	(4) $M_M \xrightarrow{k_4} M^{\lambda+}(aq) + V_M^{\chi'} + (\lambda - \chi)e'$	
(2) $m \xrightarrow{k_2} M_i^{\chi+} + V_m + \chi e'$	(5) $M_i^{\chi+} \xrightarrow{k_5} M^{\lambda+}(aq) + (\lambda - \chi)e'$	
(3) $m \xrightarrow{k_3} M_M + \frac{\chi}{2} V_{\bar{O}} + \chi e'$	(6) $V_{\bar{O}} + H_2O \xrightarrow{k_6} O_o + 2H^+$	
	(7) $MO_{\chi/2} + \chi H^+ \xrightarrow{k_7} M^{\lambda+} + \frac{\chi}{2} H_2O + (\lambda - \chi)e'$	
$(x = \delta)$		$(x = 0)$

Figure I-14 : Résumé de la génération de défauts et des réactions d'annihilation envisagées dans le PDM pouvant se produire aux interfaces de la couche d'oxyde barrière sur un métal. Avec. $V_M^{\chi'}$ lacune cationique, $M_i^{\chi+}$ cation interstitiel, $V_{\bar{O}}$ lacune anionique (oxygène), $M^{\lambda+}(aq)$ cation à l'interface entre la couche externe et la solution, M_M cation en site cationique, O_o ion oxyde en site anionique, $MO_{\chi/2}$ oxyde de film passif stœchiométrique [45, 52].

Afin de comprendre les mécanismes de croissance et d'entretien de cette couche d'oxyde, il est nécessaire d'étudier la formation de défauts ponctuels aux interfaces puis de discuter de leur rôle au sein du film. La majeure partie des mécanismes de formation de ces défauts sont résumés par MacDonald grâce à la Figure I-14 dont la forme a évolué à plusieurs reprises avec le modèle [45, 47, 52]. Il faut noter que les équations (1), (2), (4), (5), (6) sont dites conservatives du réseau ne modifiant ainsi pas la position des interfaces alors que les équations (3) et (7) sont dites non conservatives du réseau [45]. L'équation (3) traduit l'injection d'un cation métallique depuis le métal dans le réseau de l'oxyde, ce qui va naturellement engendrer la formation d'une lacune anionique et la croissance (en épaisseur) de la couche d'oxyde. L'équation (7), au contraire, est associée à une dissolution d'oxyde engendrant une diminution de l'épaisseur d'oxyde. Les équations (4) et (1) traduisent la génération et l'annihilation de lacunes cationiques dans le film passif. Les équations (3) et (6) relatent la génération et l'annihilation de lacunes anioniques dans le film passif. Enfin les équations (2) et (5) représentent la génération et l'annihilation de cations interstitiels dans le film passif. Les constantes cinétiques de ces équations sont fonction du potentiel appliqué (V), du pH de l'électrolyte et des caractéristiques de la couche d'oxyde (notamment l'épaisseur (δ)) selon l'équation suivante :

$$k_i = k_i^0 \cdot e^{a_i V} \cdot e^{-b_i \delta} \cdot e^{c_i pH} \quad (I.13)$$

Les valeurs de a_i , b_i et c_i sont indépendantes pour chaque équation et ont été calculées par Macdonald [53]. Dans cet article, il donne également des valeurs théoriques des constantes k_i^0 pour un alliage théorique (Nickel, Chrome, Fer, Molybdène, Tungstène), résumées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Constantes cinétiques des différentes réactions du PDM données par Macdonald [53]

Constantes	k_1^0	k_2^0	k_3^0	k_4^0	k_5^0	k_6^0	k_7^0
Unité	s ⁻¹	mol.cm ⁻³ .s ⁻¹	mol.cm ⁻³ .s ⁻¹	mol.cm ⁻³ .s ⁻¹	s ⁻¹	mol.cm ⁻³ .s ⁻¹	mol.cm ⁻³ .s ⁻¹
Valeurs	5,0 E-6	1,0 E-11	5,0 E-14	1,0 E-16	1,0 E-15	1,0 E-25	1,0 E-13

Le « Point Defect Model » proposé par Macdonald [45, 47, 52] montre que les lacunes anioniques se forment à l'interface métal / oxyde (équation (3)) alors que les lacunes cationiques se forment à l'interface oxyde / électrolyte (équation (4)) notamment par réaction avec un anion (par exemple ion hydroxyde ou ion chlorure). Le déplacement des ions au sein de ce film passif est alors assuré par le déplacement des lacunes entraînées par le champ électrique (*cf. Figure I-13*). L'orientation ainsi que la charge de ces lacunes permettra de définir la direction et le sens de leurs mouvements. Un atome métallique est considéré comme électropositif, il donne donc facilement des électrons qui participent à la conduction électrique. Une lacune d'un atome métallique dans le film passif est donc chargée négativement car elle entraîne un déficit d'électron. Au contraire, une lacune anionique est considérée comme chargée positivement car l'oxygène est un élément électronégatif qui a tendance à capter des électrons donc diminuer le nombre d'électrons participant à la conduction. Le champ électrique décrit en Figure I-13 engendre donc un déplacement des lacunes d'oxygène de l'interface métal / oxyde vers l'interface oxyde / électrolyte alors que les lacunes cationiques se déplacent dans le sens inverse.

La première version du modèle décrivait la croissance du film comme dépendante du flux des lacunes d'oxygène générées en réaction (3), Figure I-14. Le modèle a ensuite évolué pour tenir compte du champ électrique interfacial, dirigé du métal vers la solution, qui induira une migration des lacunes cationiques (chargées négativement) et des anions ($O^{2-} \dots$) vers le métal de base et des lacunes anioniques et des cations interstitiels vers l'interface oxyde / électrolyte. Comme décrit dans la Figure I-15, les ions métalliques peuvent alors « utiliser » ces lacunes afin de migrer vers la surface du film passif et ainsi le reconstituer au fur et à mesure de sa dissolution [54].

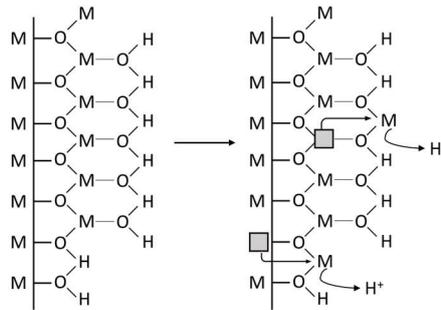


Figure I-15 : Migration des cations depuis le métal vers l'interface film/solution via les lacunes (inspirée de [43]).

Wang *et al.* [55, 56] décrivent, par analyse Tof-SIMS, l'entretien du film passif formé sur des aciers inoxydables austénitiques AISI 304 [56] et AISI 316L [55] en milieu H_2SO_4 puis exposé à $^{18}O_2$ (300°C) comme majoritairement dépendant de la diffusion cationique. Ils donnent, pour la couche d'oxyde formé sur du AISI 304, un coefficient de diffusion des cations de $9 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et entre $1,6 \cdot 10^{-17}$ et $2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les anions [56] et pour la couche d'oxyde formé sur du AISI 316L un coefficient de diffusion des cations de $1,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [55]. Ils émettent l'hypothèse que l'augmentation de la concentration en chrome dans le film entraîne une diminution de la diffusion cationique [55].

En régime stationnaire, le courant pourra être décrit comme l'ensemble des contributions des différentes réactions échangeant une charge, détaillées en Figure I-14. Il faut noter que l'équation suivante tient compte de l'égalité entre le flux d'un type de défaut aux deux interfaces et de la stationnarité de l'épaisseur ($dL/dt=0$) [45, 53]:

$$I_{SS} = \lambda F \left[k_2^0 e^{a_2 V} e^{b_2 \delta} e^{c_2 pH} + k_4^0 e^{a_4 V} e^{c_4 pH} + k_7^0 e^{a_7 V} e^{c_7 pH} \cdot \left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^0} \right)^n \right] \quad (I. 14)$$

avec λ la charge des cations dissous, F la constante de Faraday, V le potentiel, δ l'épaisseur de la couche d'oxyde, pH le pH de la solution, n l'ordre cinétique de la dissolution du film (donné à 0,6 par MacDonald [53]), C_{H^+} et $C_{H^+}^0$ les concentrations d'ions H^+ au voisinage de la surface du matériau à l'état stationnaire et à l'état initial, k_2^0 relative à l'injection de cations interstitiels selon la réactions (2) de la Figure I-14, k_4^0 la constante régissant les lacunes cationiques à l'équation (4), k_7^0 la constante de la réaction de dissolution du film (7) et a_i , b_i et c_i des constantes calculées par MacDonald [53].

Il résulte de ce modèle une succession de phénomènes électrochimiques dont la compétition dissolution/passivation. Cette équation permet de décrire l'entretien du film passif à

l'état stationnaire comme une contribution de l'ensemble des porteurs de charge ainsi que de la dissolution.

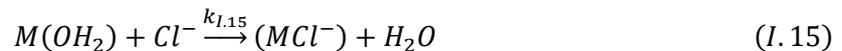
Il est aujourd'hui admis que l'absorption d'hydrogène engendre la formation de divers défauts (lacunes, dislocations...) [57, 58]. Les mécanismes décrits précédemment montrent que la théorie du « Point Defect Model » prévoit une relation importante entre la concentration de lacunes et la stabilité du film passif. Qu'elle sera alors l'impact de l'absorption d'hydrogène sur les processus de formation et de stabilité du film passif ?

2.4 Effet de l'environnement sur le film passif

a) Corrosion par voie chlorure

Dans la suite de l'étude, un électrolyte acide contenant des chlorures de sodium sera utilisé. Il est connu que les aciers inoxydables austénitiques, sont sujets à la corrosion par piqûre, dans des environnements avec des concentrations importantes en chlorure.

Le modèle le plus couramment accepté [25, 27, 43, 59], considère que les ions chlorure peuvent s'adsorber à la place des molécules d'eau pour former une espèce soluble. Par exemple, dans le schéma réactionnel proposé ci-dessous, le complexe $(MCl)^+$ se dissout dans la solution aqueuse et se dissocie en un cation et un anion, restituant ainsi le chlorure. L'ensemble de ces réactions peut s'écrire [27, 43] :



Les travaux de Bouzoubaa *et al.* [60] montrent par calcul DFT, sur une surface de NiO hydroxylée orientée {5 3 3}, que l'adsorption d'un chlorure plutôt qu'un hydroxyde engendre une diminution de l'énergie de détachement du complexe formé de la structure. Pour un taux de recouvrement de chlorure de 25%, l'énergie de « détachement » d'un groupe Ni(OH)₂ est de 1,843 eV alors qu'elle est de 0,943 eV pour un groupement Ni (OH)Cl [60]. Cette diminution de l'énergie de « détachement » permet de favoriser la dissolution entraînant ainsi une diminution locale d'épaisseur puis une rupture locale du film passif.

La rupture localisée du film ne permet plus une couverture complète de l'acier par la couche d'oxyde protectrice. Ces défauts du film passif peuvent engendrer, notamment en présence de chlorure, des phénomènes de corrosion localisée appelés piqûration. Deux mécanismes différents peuvent alors conduire à la piqûration. Le premier propose que les chlorures induisent une dissolution des cations à la surface du film provoquant un amincissement de ce dernier [61]. Lorsque cet amincissement se poursuit, le métal peut être mis à nu provoquant la formation d'une piqûre. Un second mécanisme se base sur la pénétration, dans le film passif, des ions chlorures adsorbés à la surface de l'oxyde par l'intermédiaire des défauts ponctuels que contient ce dernier [8]. Aidés par le champ électrique, les ions chlorures peuvent s'accumuler à l'interface film / métal pouvant entraîner une rupture de la couche d'oxyde, mettant ainsi le métal à nu. Dans chacun de ces cas, une fois la piqûre amorcée, la propagation de la piqûre donc la dissolution du métal, est

accélérée par un processus de confinement dû à la géométrie de la piqûre. Ce processus entraîne un excès de chlorure et une acidification locale (hydrolyse des cations dissous) rendant le milieu de plus en plus agressif pour le métal [8].

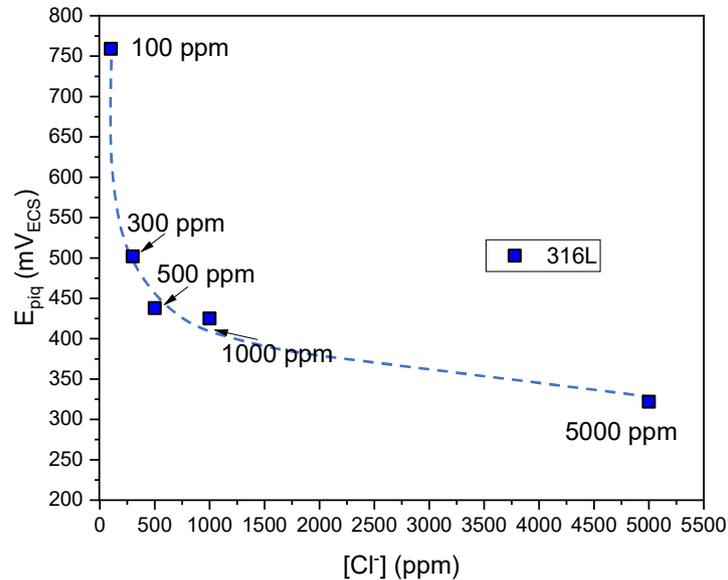


Figure I-16 : Evolution du potentiel de piqûration en fonction de la concentration en Chlorure d'un acier AISI 316L en solution aqueuse.

Plusieurs travaux mettent en évidence que la formation de piqûre en présence de chlorure se produit préférentiellement sur des zones présentant des défauts de surface (inclusion [9, 59, 62], porosité [9], rugosité [63], contraintes mécaniques résiduelles [59, 63]). Wang *et al.* [64] supposent qu'une distribution hétérogène du chrome dans le film passif peut entraîner une corrosion localisée des zones subissant une forte déplétion en chrome. Les travaux de Malik *et al.* Figure I-16, montrent l'évolution du potentiel de piqûration en fonction de la concentration de chlorure pour un acier AISI 316L en solution aqueuse à pH 4. La Figure I-16 montre clairement une diminution du potentiel de piqûration avec l'augmentation de la concentration de chlorure.

D'une façon générale, d'autres espèces peuvent s'absorber à la place de l'eau, pouvant conduire à la dissolution.

b) Influence du milieu (température, pH)

De multiples facteurs ont une influence sur la compétition entre corrosion et formation d'un film d'oxyde. Monteiro *et al.* [65] montrent en Figure I-17, sur un acier inoxydable AISI 316L en milieux NaOH, que les courants de corrosion augmentent avec la température du milieu. Une augmentation de la température va donc provoquer une accélération de la dégradation du matériau.

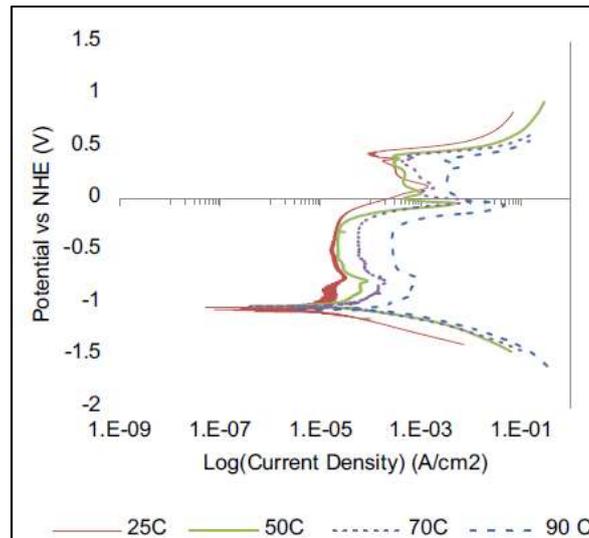


Figure I-17 : Courbes de polarisation d'un acier AISI 316L à différentes températures en condition aérée dans 50% de NaOH [65].

La présence d'ions H^+ et d'anions HO^- dans les différentes équations implique une grande influence du pH. En effet, les mécanismes réactionnels donnés précédemment implique que plus le pH est faible, plus la voie de la corrosion est facilitée par rapport à la voie de la passivation. Ceci est confirmé par la Figure I-18 qui montre que lorsque le pH diminue, le pic d'activité augmente et le palier passif présente des valeurs de courant plus élevées [66].

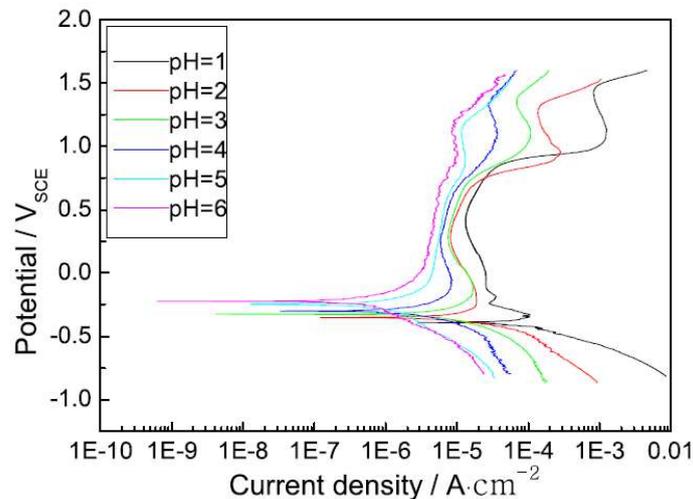


Figure I-18 : Courbes de polarisation d'un acier AISI 316L en solution H_2SO_4 à 25°C à différents pH [66].

L'influence de l'absorption d'hydrogène par le matériau soulève donc de multiples questions sur son influence sur les mécanismes de corrosion. La désorption de cet hydrogène pourrait entraîner une acidification locale de la surface et donc diminuer le pH [67, 68] et influencer les processus de corrosion et de passivation.

2.5 Propriétés physico-chimiques des films passifs

Comme présenté précédemment, de nombreux éléments d'alliage entrent dans la composition des aciers inoxydables et peuvent affecter sa structure. Il est maintenant bien établi que, même s'ils sont très minces, les films passifs ont une structure complexe, qui évolue dans le temps et qui dépend généralement du milieu, faisant apparaître des gradients de concentration. Dans la plupart des cas, le film passif formé sur les aciers inoxydables austénitiques est décrit comme un film bicouche : une couche interne composée essentiellement d'oxyde de chrome et une couche externe composée de différents éléments tels que le fer, chrome sous forme d'oxyde-hydroxyde [69–74]. Cet arrangement peut être mis en lumière par des analyses XPS ou par spectroscopie Auger comme le montre la Figure I-19. Du Molybdène peut également être ajouté à la composition du matériau provoquant un durcissement du matériau. Sa présence au sein du film passif permet d'accroître la tenue à la corrosion, notamment par formation d'un oxyde très stable et dense à haute température (250°C) [75].

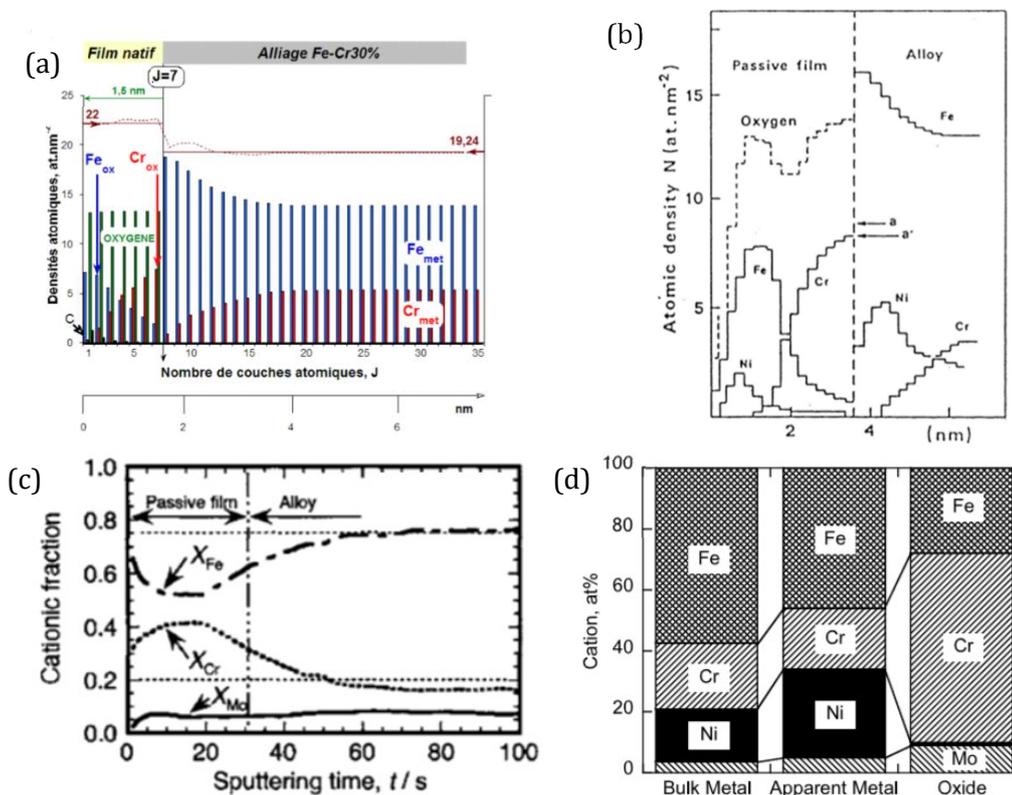


Figure I-19 : a) Profils de concentration AES sur film natif Fe-30Cr [69] b) Composition en fonction de la profondeur obtenue par AES sur un acier inoxydable 304 [71] c) Profils XPS d'un alliage Fe-18Cr-Mo [74] d) Composition du film passif, métal sous-jacent et de cœur obtenus par XPS sur un alliage Fe-Cr-Ni [73].

Les trois premières figures (Figure I-19 - a, b et c) issues d'articles différents [69, 71, 74], présentent des profils associés à des analyses XPS ou Auger de film passif d'aciers inoxydables de différentes compositions. Dans les trois cas, le film passif est majoritairement constitué d'oxyde/hydroxyde de fer en surface (concentration plus importante) puis d'une couche interne principalement composée d'oxyde/hydroxyde de chrome. Il est établi que la résistance à la corrosion des aciers inoxydables est principalement due à cette couche de chrome interne. La Figure I-19-d, en accord avec de nombreux résultats publiés, montre un enrichissement en

chrome et en molybdène dans le film passif par rapport au métal massif, ainsi que l'absence de nickel dans le film passif. Un enrichissement en nickel sous le film passif peut être constaté (Zone «métal apparent» sur la Figure I-19-d - [73]).

L'une des théories expliquée par Stellwag [76] suppose la formation de la couche interne du film, se fait par dissolution préférentielle. Le fort enrichissement en chrome est dû à une grande différence de vitesse de dissolution avec celle du fer, notamment en milieu acide (dissolution préférentielle du fer) [25]. La solubilité plus faible du fer en milieu alcalin conduit à un enrichissement en chrome plus faible de la couche d'oxyde. La couche externe se formerait alors par précipitation des ions métalliques dissous. Une seconde théorie suppose la formation d'un film bicouche de différents états d'oxydation et niveaux d'hydratation en fonction de l'épaisseur du film formé [8].

La structure cristallographique de ces couches n'est pas encore bien définie, il semblerait néanmoins qu'elle soit principalement cristalline (en fonction du potentiel de passivation et temps de vieillissement) [25, 26, 77, 78]. D'après Marcus [8], la cristallinité du film formé sur un acier inoxydable diminue avec l'augmentation du taux de chrome d'où une difficulté à former un film cristallin en milieu acide [79]. Marcus et Maurice [80] ont également démontré que la cristallisation de la couche d'oxyde est plus rapide sur un acier inoxydable austénitique que sur un acier inoxydable ferritique. Ils avancent l'hypothèse que la présence d'atome de nickel a un effet bénéfique sur les processus de cristallisation du film passif, combiné à un taux de chrome plus élevé dans le film passif de l'acier ferritique diminuant ainsi la cristallinité [80]. Maurice et Marcus [25] montrent par EC-STM en Figure I-20-a, sur des monocristaux de Cuivre {111}, que les oxydes de cuivre ont des structures polycristallines avec des joints de grains nanométriques dues aux nombreux sites de nucléations. Marcus et Maurice [80] expliquent également que la structure des oxydes cristallins formés sur un acier inoxydable est identique de celle formée par les oxydes de chrome sur du chrome pur. Ils donnent, pour un oxyde formé sur un acier Fe22Cr {110}, une structure quasi-hexagonal avec une distance entre plus proche voisin de $0,29 \pm 0,04$ nm, résultat confirmé par la littérature [79]. Les cristallites formées à la surface sont de dimension nanométrique. Des études sur du Nickel {111} dans H_2SO_4 0,05M [81] par Diffusion *in-situ* des rayons-X donne une taille moyenne de 8nm dans le plan de la surface. Une autre étude sur du Fer {110} et {001} [82] en solution tampon borate donne des tailles comprises entre 5 à 8nm. Enfin, une analyse latérale des grains formés sur un acier inoxydable FeCrNiMo {110} passivé en milieu acide sulfurique, présenté par Maurice et Marcus [25, 83] en Figure I-20-b, donne une dimension de $11,5 \pm 2,6$ nm.

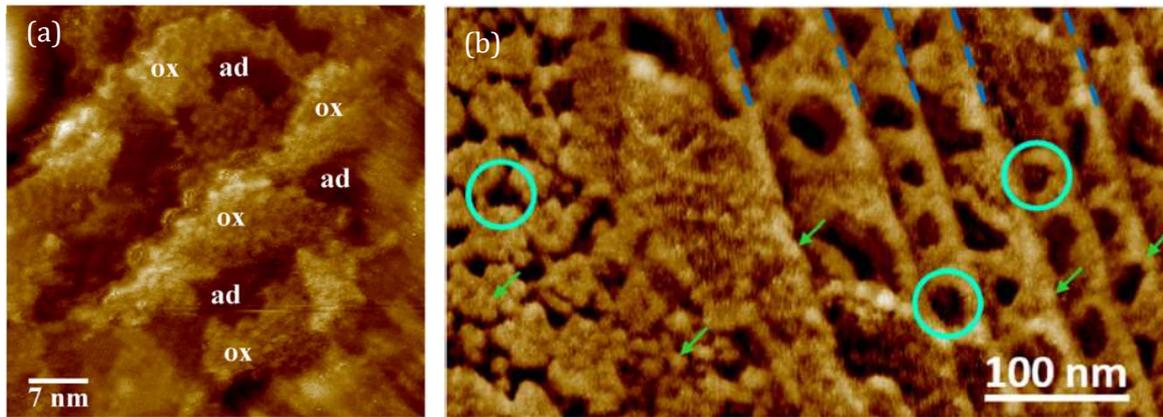


Figure I-20 : Image EC-STM a) d'oxyde de cuivre sur un monocristal de $\text{Cu}\{111\}$ dans NaOH 0.1 M à $-250\text{mV}_{\text{SHE}}$. Avec des îlots d'oxyde (ox) séparé par des couches d'hydroxydes adsorbés (ad) [25]. b) De la morphologie d'un oxyde formé sur un acier Fe-17Cr-14.5Ni-2.3Mo $\{100\}$ dans 0,05M H_2SO_4 avec quelques grains pointés (flèche), les marches marquées par des pointillées et des ruptures locales du film entourées [25, 83].

Certaines études montrent que la composition de l'oxyde en surface est hétérogène [25, 83–85]. L'enrichissement en chrome est non uniforme et semble dépendant de la coordination des sites de croissances de l'oxyde. Des études suggèrent que la dissolution semble localisée sur les terrasses et non en bord de marche [25, 83]. Ce résultat est expliqué par un enrichissement plus important en chrome en bord de marche conférant ainsi une meilleure protection [83, 85, 86]. Ma *et al.* [86] expliquent cette inhomogénéité par la germination d'oxyde de chrome en bord de marche consommant les atomes de chromes locaux et « pompant » des atomes de chromes plus éloignés. Cette inhomogénéité est probablement un facteur clé dans la compréhension des mécanismes de corrosion localisée. Des exemples de défauts caractéristiques engendrés par cette corrosion localisée sont présentés en Figure I-20-b. Maurice *et al.* [83] leurs attribuent une dimension de 2,27nm, non négligeable vis-à-vis de l'épaisseur caractéristique d'un film passif.

L'épaisseur du film d'oxyde formé a également une importance dans la protection à la corrosion puisqu'il constituera l'une des principales caractéristiques aux effets barrières avec la porosité du film. Pour un matériau donné, l'épaisseur de cette couche d'oxyde est fonction du potentiel de formation des oxydes et de l'environnement. En effet, dans la plupart des cas l'épaisseur du film passif est plus élevée en solution alcaline qu'en milieu acide [8, 73]. Un tableau présentant une compilation bibliographique d'analyse d'épaisseur issue de la littérature est donné en Annexe I.2. De ce tableau, il peut être déduit que l'épaisseur du film passif d'un acier inoxydable austénitique est comprise entre 0,5 nm [87] et 8,0 nm [66, 88–90] dans des milieux aqueux à température proche de l'ambiante. De nombreux facteurs ont une influence sur cette épaisseur comme le potentiel de passivation appliqué, la température, la durée de passivation, le milieu (pH, chlorure...) ou encore le grade de l'acier (microstructure et composition chimique). La compilation présentée en Annexe I.2 ne permet pas de dégager de tendance particulière pour l'un ou l'autre de ces facteurs mettant ainsi en évidence l'importance de chacun d'entre eux. La présence d'hydrogènes peut entraîner des modifications de l'état d'oxydation d'un élément chimique [91]. Il est donc envisageable que la structure et la composition du film passif soient affectées. Dans le cadre des films bicouches, de la présence de ces deux couches découle des

propriétés électriques particulières qui se rapprochent de celles d'un semi-conducteur, ses propriétés seront décrites dans la partie suivante.

2.6 Propriétés semi-conductrices des films passifs

De par la structure même de l'oxyde, il peut être assimilé moyennant certaines hypothèses à un semi-conducteur. Il est ainsi souvent proposé que les propriétés physiques et la complexité chimique des oxydes formés confèrent des propriétés semi-conductrices aux films passifs. Dans ce cadre il est alors possible de conduire une analyse en termes de porteurs de charges au sein du film. Il faut cependant rester très prudent sur ces données qui très souvent n'ont qu'une valeur comparative.

a) Rappel sur les semi-conducteurs

La structure électronique des matériaux permet de différencier un isolant, d'un conducteur et d'un semi-conducteur. La théorie des bandes postule que dans un cristal, les orbitales atomiques des différents atomes sont mises en commun et délocalisées, conduisant à des bandes d'énergie permises séparées par des bandes interdites. L'énergie du gap (E_B) entre la bande de valence et la bande de conduction déterminera certaines propriétés du matériau. La bande de valence correspond à la bande d'énergie la plus élevée contenant des électrons à 0 K, la bande de conduction étant la bande permise juste au-dessus de la bande de valence.

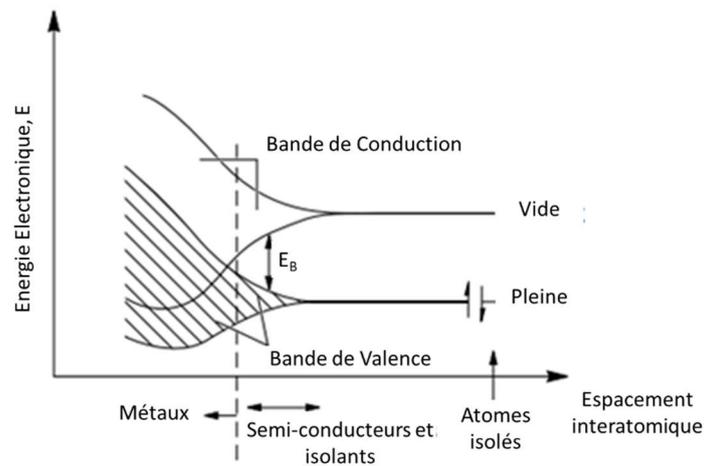


Figure I-21 : Schématisation des bandes d'énergies en fonction du type de matériau d'après W. Bott [92].

La Figure I-21 [92] montre que la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent pour les métaux, ce qui explique la présence d'un grand nombre d'électrons dans la bande de conduction et donc les propriétés conductrices des métaux. L'écart d'énergie E_B (supérieur à 6 eV) entre les 2 bandes explique les propriétés isolantes de certains matériaux. Les semi-conducteurs ont des propriétés intermédiaires, c'est-à-dire que les bandes de valence et conduction ne se chevauchent pas mais sont relativement proches. Elles permettent le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction lors d'un apport d'énergie à l'électron. Il en découle une augmentation des capacités conductrices avec la température. En effet, la conduction électrique est liée au déplacement d'électrons dans les bandes de valence et

de conduction lorsqu'elles ne sont pas saturées, ce qui est le cas dans un semi-conducteur à température ambiante. Pour rendre compte de la conduction dans la bande de valence, il est plus facile de considérer le déplacement des lacunes d'électrons, qui se fait dans le sens opposé au sens du déplacement des électrons. Cela revient à introduire la notion de trous, qui représentent des lacunes d'électrons, auxquelles une charge supérieure à 0 est attribuée. L'énergie de Fermi E_F est une caractéristique fondamentale chez les semi-conducteurs. Il correspond au niveau d'énergie pour lequel la probabilité d'occupation par un électron est $\frac{1}{2}$. Pour un semi-conducteur intrinsèque, cette énergie est proche du niveau d'énergie situé au milieu du gap à température ambiante. Le principe du dopage consiste à augmenter ou diminuer l'énergie de Fermi afin de la rapprocher de la bande de conduction ou de valence [93]. Par exemple, un semi-conducteur de type p est dopé par un élément qui permet de diminuer le niveau de Fermi afin qu'il se rapproche de la bande de valence. L'atome dopant a moins d'électrons dans sa couche de valence que l'élément de la matrice. Ainsi, les éléments dopants p auront une capacité à s'ioniser dans la structure en captant un électron et, de par ce fait, créer un trou dans la bande de valence. Au contraire, un semi-conducteur de type-n est dopé par un élément qui possède plus d'électrons dans sa couche de valence que la matrice et permet ainsi d'augmenter le niveau de Fermi le rapprochant de la bande de conduction. Cet atome sera alors considéré comme donneur puisqu'il sera capable de s'ioniser en cédant un électron à la bande de conduction.

b) Interface film / électrolyte

Nous allons maintenant décrire l'interface métal/film passif/ électrolyte. En effet, dans le cas d'un métal passif la répartition des charges interfaciales est modifiée par rapport au cas d'un métal immergé abordé en début de chapitre. Dans le cas d'une surface métallique la couche de charge d'espace qui se développe dans le métal a une épaisseur négligeable par rapport à celle de la couche d'Helmholtz car la densité de charge dans le métal est beaucoup plus élevée que dans l'électrolyte. Au contraire, lorsqu'il s'agit d'un oxyde l'épaisseur de la charge d'espace prend une certaine importance vis-à-vis de la couche d'Helmholtz, ce qui explique qu'une partie de la chute de potentiel s'établit sur la surface métallique. La variation de potentiel peut engendrer différents états de la couche de charge d'espace induits par la modification des énergies correspondant aux bandes de valence et de conduction. Ces états peuvent être des états d'accumulation, de déplétion et d'inversion et permettent de traduire le comportement du semi-conducteur (ici, le film passif) par la distinction des porteurs majoritaires (type n ou p) [44] comme représentés en Figure I-22.

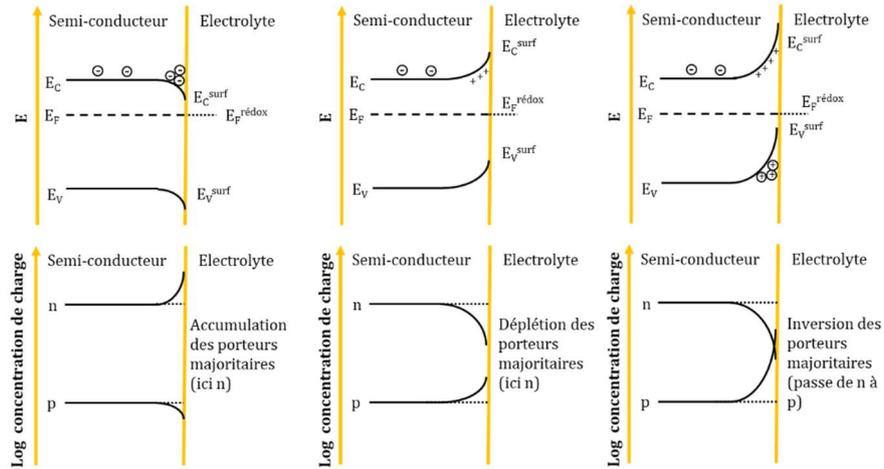


Figure I-22 : Etats d'un semi-conducteur de type n : a) Accumulation, b) déplétion, c) inversion (inspiré de [44]) avec E_C , E_V et E_F les potentiels des bandes de conduction, de valence et du niveau de Fermi, surf indique ces potentiels en surface, n et p les concentrations des deux types de porteur de charges.

Trois régimes peuvent être ainsi décrits. Ces régimes sont fonction de la différence de potentiel avec la solution qui aura un impact direct sur le positionnement en surface des bandes de valence ($E_{V,surf}$) et de conduction ($E_{C,surf}$), les éloignant ou les rapprochant ainsi du niveau de Fermi (E_F). Le régime d'accumulation, représenté en Figure I-22-a, correspond à un rapprochement de la bande du porteur majoritaire (bande de conduction d'énergie E_C pour un type-n et bande de valence d'énergie E_V pour un type-p) vers le niveau de Fermi (d'énergie $E_{F,redox}$ établi à l'équilibre avec un couple red/ox donné) à la surface du matériau. Pour un semi-conducteur de type-n (où les électrons sont les porteurs de charge majoritaires), ceci induit une diminution du potentiel et donc une accumulation de charge négative (charge majoritaire). Au contraire le régime de déplétion, représenté en Figure I-22-b, correspond à un état où l'énergie de bande du porteur minoritaire se rapproche de celle de l'énergie de Fermi. Un semi-conducteur de type n verra son potentiel augmenter en surface ce qui provoquera une déplétion en porteur majoritaire (cf. Figure I-22-b). Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, le régime d'inversion, représenté en Figure I-22-c, correspond au moment où l'énergie de la bande de valence (ex-bande minoritaire) est plus proche du niveau de Fermi que la bande de conduction (ex-bande majoritaire). Une inversion des porteurs majoritaires est alors observée. Le potentiel de bande plate correspond donc au potentiel auquel il n'y a plus de porteur majoritaire, c'est-à-dire juste avant une inversion, quand le niveau de Fermi se trouve à distance égale entre la bande de valence et de conduction.

c) Couche d'oxyde et semi-conducteurs

Les oxydes formés sur une surface métallique ont généralement un comportement semi-conducteur, certains d'entre eux présentant plusieurs formes cristallines. Par exemple le fer peut être présent dans une couche d'oxyde sous la forme Fe_2O_3 et Fe_3O_4 [94]. Un oxyde de chrome aura un comportement de type-p mais la présence d'atomes de fer dans les oxydes de chrome (>5%) agit comme dopant entraînant un comportement de type-n [72, 95]. Un film passif composé de deux couches induit des propriétés semi-conductrices particulières. Afin de les comprendre,

plusieurs points sont à prendre en compte : chacun de ces films a une épaisseur de seulement quelques couches atomiques [69, 71] ainsi qu'une structure cristalline comportant de nombreux défauts [25, 85, 96, 97]. Ceci peut induire un comportement de type n ou p, fonction des éléments et les défauts qui le composent.

Quelques désaccords existent quant au type de porteurs de charges de la couche d'oxyde d'un acier inoxydable. En effet, certains la qualifient de type n (excès d'électrons) [44] alors que d'autres décrivent la couche interne (principalement formée d'oxyde de chrome) de type p (excès de trous) et la couche externe (principalement composée d'oxyde de fer) de type n [71, 72, 98, 99]. Ces résultats restent néanmoins à mettre en regard avec les milieux et conditions étudiés. La Figure I-23 (inspiré de *Ferreira* [71]) représente le changement de comportement entre la couche interne et la couche externe par une modification du potentiel de bandes plates entre l'oxyde de Chrome et de Fer. Ce potentiel permet de définir l'état d'un semi-conducteur (déplétion, accumulation ... cf. *Figure I-22*) par rapport au potentiel appliqué.

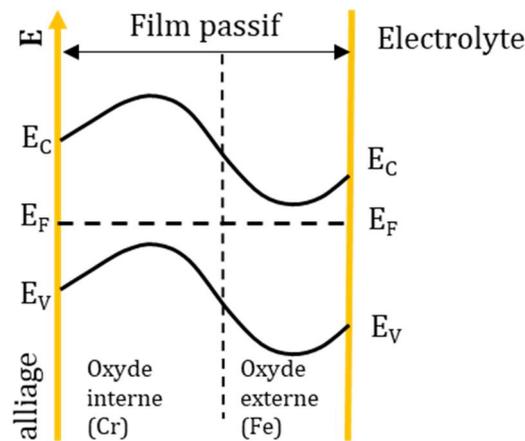


Figure I-23 : Structure électronique d'un film passif formé sur un acier inoxydable AISI 304 avec un potentiel de bande plate de -0,5V pour les oxydes de fer et de +0,5V pour les oxydes de chrome (inspirée de [71]) avec E_F le niveau de Fermi et E_C et E_V les niveaux des bandes de conduction et de valence respectivement

Comme expliqué précédemment, la majeure partie de la chute de potentiel s'établit sur la surface métallique. La capacité globale du système peut alors s'exprimer par la relation suivante :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{SC}} \quad (I. 18)$$

Avec C_H la capacité de la couche d'Helmholtz et C_{SC} la capacité de la couche de charge d'espace. Cette relation permet de caractériser les porteurs de charges du film d'oxyde par un test de type Mott-Schottky (essai d'impédance à une fréquence fixe élevée sur une gamme de potentiel permettant d'obtenir l'évolution de la capacité en fonction du potentiel). En effet, lorsque $C_{SC} \ll C_H$ la capacité du système est entièrement dictée par la couche d'espace de charge. La confrontation de ces mesures avec les équations de Mott-Schottky permet de déduire le comportement du film passif (type n ou p) [100] :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q N_q} \left(U - U_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \text{ pour un type n} \quad (I. 19)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 q N_q} \left(U_{fb} - U - \frac{kT}{q} \right) \quad \text{pour un type } p \quad (I.20)$$

avec C la capacité du système à un potentiel donné, ε la permittivité du matériau, ε_0 la permittivité du vide, q la charge élémentaire, N_q la densité de porteur de charge, U le potentiel appliqué, U_{fb} le potentiel de bande plate, k la constante de Boltzmann, T la température). La concentration de porteur de charge N_q peut alors être déterminée par calcul, celle-ci est régulièrement assimilée à une concentration de lacune [47] et est de l'ordre de 10^{20} porteurs de charges/cm³ pour le film passif d'un acier inoxydable de type n.

L'hydrogène absorbé par un matériau métallique se trouvera soit mobile en solution solide, soit piégé par différents défauts métallurgiques. L'hydrogène mobile, affectant la répartition électronique des liaisons métal-métal et métal-oxygène, peut alors influencer les types et concentrations des porteurs de charges des oxydes formés. Comment l'absorption d'hydrogène affectera les propriétés semi-conductrices du film passif reste un sujet ouvert.

3. Système Métal-Hydrogène : application aux aciers inoxydables austénitiques

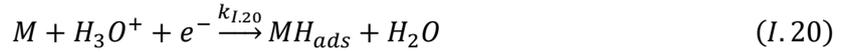
L'utilisation de matériaux en environnement agressif est un défi pour les industriels qui doivent répondre à des problématiques de dégradations constantes des structures. L'utilisation d'aciers inoxydables peut conduire, dans certains milieux, à de la fragilisation par l'hydrogène. En effet, les conditions d'utilisation de ces matériaux (milieux primaires, stockage de H₂, milieux acides...), la protection des structures par couplage galvanique, ou certains phénomènes de corrosion peuvent conduire à une absorption d'hydrogène pouvant entraîner des endommagements mécaniques ainsi qu'une modification des propriétés anticorrosion de l'acier. C'est ce dernier volet qui fera l'objet d'étude de cette thèse. Afin de mieux l'appréhender, la partie suivante se focalise sur le système hydrogène-métal. Le mécanisme d'introduction d'hydrogène en solution solide peut être décomposé en plusieurs étapes : tout d'abord l'adsorption de l'hydrogène en surface du matériau, puis son absorption et sa diffusion au sein du matériau. L'hydrogène absorbé dans un métal peut être présent sous deux formes atomiques : au sein de la matrice dans des espaces interstitiels ou piégé par des défauts du matériau (dislocations, joints de grains...). Cet hydrogène pourra également désorber avec des vitesses dépendantes de son coefficient de diffusion au sein du matériau. Ce coefficient peut être déterminé grâce à de nombreux outils expérimentaux (perméation électrochimique, gazeuse, TDS ...).

3.1 Réaction d'évolution de l'hydrogène en milieu aqueux

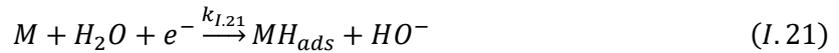
En milieu aqueux, l'hydrogène peut s'incorporer dans un matériau suite à une réaction électrochimique de réduction de l'eau ou du proton (en milieu acide) impliquée dans un phénomène de corrosion (en milieu acide ou polarisation cathodique). La réaction d'évolution de l'hydrogène sous polarisation cathodique a été largement décrite dans la littérature et commence par une étape d'électro-adsorption. L'adsorption d'hydrogène en milieu aqueux est un processus

complexe lié aux variétés des sources d'hydrogène disponibles. L'adsorption peut alors être due à un processus chimique par la dissociation de H_2 dissous, ou électro-chimiquement *via* des protons solvatés ou des molécules d'eau [11]. Lors de l'étape d'adsorption électrochimique d'un ion H^+ , ici un proton ou une molécule d'eau (en fonction du pH) va être réduit par un électron provenant du métal afin de former un hydrogène adsorbé (H_{ads}) sur la surface du métal [15, 101]. Les réactions suivantes sont données à titre d'exemple :

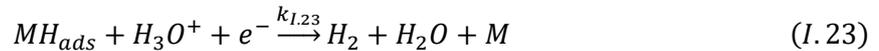
En milieu acide :



En milieu basique :



Au cours d'une surtension cathodique, il semblerait que les atomes d'hydrogène adsorbés soient localisés sur les sites d'un atome de surface [102]. L'adsorption sera alors limitée par le nombre de sites disponibles, la cinétique de la réaction et l'évolution de cette cinétique avec le taux de recouvrement. La cinétique d'absorption de l'hydrogène adsorbé est sans doute assez lente rendant la recombinaison d'hydrogène adsorbé en hydrogène gazeux très majoritaire. Cette recombinaison est possible entre deux hydrogènes adsorbés ou entre un hydrogène adsorbé et un proton disponible en solution selon les réactions suivantes [102]:



3.2 Absorption de l'hydrogène

Cependant, une petite partie de l'hydrogène adsorbé peut pénétrer dans le métal [103]. L'hydrogène peut entrer dans le métal par deux moyens différents [7, 101]. Le premier consiste en l'absorption de l'hydrogène adsorbé plutôt que la désorption :



Le second processus, improprement appelé « entrée directe », est proche de celui de l'adsorption excepté que l'hydrogène résultant est absorbé [14] :



L'hydrogène est le premier élément du tableau périodique dont l'isotope principal 1H est composé d'un proton et d'un électron [104]. Le rayon de l'hydrogène atomique ($H^0\bullet$) est de 0,37 Å [105]. Une fois absorbé, il occupe alors les espaces interstitiels (espaces « vides » de la maille cristallographique). Ces espaces varient en fonction de la structure cristallographique du métal de base comme le montre la Figure I-24 [58]. Dans un acier inoxydable austénitique de structure

c.f.c., il occupera principalement les sites octaédriques dont l'énergie est plus basse que les sites tétraédriques [106].

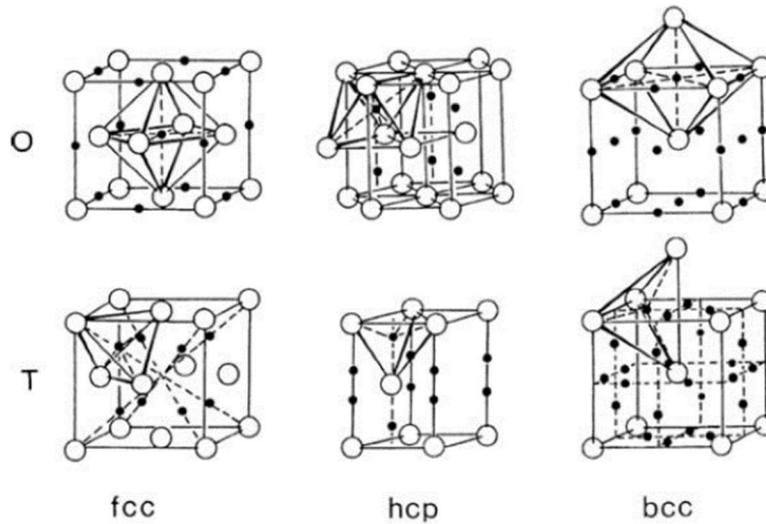


Figure I-24 : Sites interstitiels octaédriques et tétraédriques pour différentes structures cristallographiques [58].

Pour un cristal parfait, la quantité d'hydrogène absorbée dépend principalement de sa solubilité dans un métal (ou alliage) particulier, de la structure cristallographique de ce métal et de la présence de défauts structuraux. En effet, les défauts structuraux peuvent constituer des pièges, la quantité d'hydrogène absorbé dépend alors de la concentration des pièges et de leurs types ainsi que de la température de l'environnement. La méthode la plus communément employée afin de charger un métal en hydrogène est le chargement électrochimique. Il s'agit d'appliquer un courant cathodique (apport d'électrons en surface de l'électrode de travail) qui favorise la réduction d'un proton en surface du métal. La Figure I-25 (inspirée de [107]) résume les mécanismes d'absorption de l'hydrogène sur la face polarisée cathodiquement.

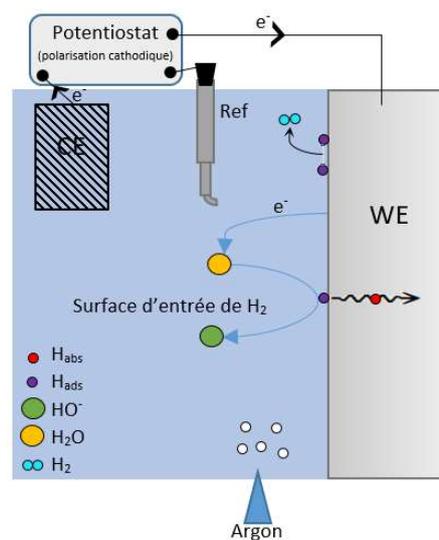


Figure I-25 : Schéma de la face d'entrée de l'hydrogène polarisée cathodiquement.

3.3 Solubilité de l'hydrogène

Les procédés d'absorption de l'hydrogène sont limités par la solubilité maximum de cet hydrogène en sub-surface. La diffusion de l'hydrogène de la sub-surface vers le cœur permet de diminuer la concentration locale en hydrogène. De nombreuses études traitent de la solubilité de l'hydrogène sous forme gazeuse [108–112]. Afin de déterminer cette solubilité, ces études font la supposition d'un équilibre entre le gaz et l'hydrogène absorbé. Cette supposition est nécessaire et permet de conduire à l'égalité des potentiels chimiques [102].

$$\frac{1}{2} H_{2,gaz} \leftrightarrow H_{abs} \quad (I.26)$$

$$\frac{1}{2} (\mu_{H_2}^0 + RT \ln f) = \mu_{H_{abs}}^0 + RT \ln C_L \quad (I.27)$$

Avec $\mu_{H_2}^0$ le potentiel chimique du dihydrogène, R la constante des gaz parfaits, T la température, f la fugacité, $\mu_{H_{abs}}^0$ le potentiel chimique de l'hydrogène absorbé et C_L la concentration en hydrogène interstitiel. En considérant que la fugacité d'un élément considéré comme un gaz parfait est égale à sa pression partielle, le logarithme de la solubilité de l'hydrogène en solution solide à pression constante est généralement exprimé en fonction de l'inverse de la température [113] :

$$\ln \theta = -\frac{\Delta\bar{H}}{RT} + \frac{\Delta S^{ex}}{R} + \ln(\sqrt{P_{H_2}}) \quad (I.28)$$

Avec θ le ratio d'atome d'hydrogène dans le métal, $\Delta\bar{H}$ l'enthalpie molaire partielle relative, ΔS^{ex} l'excès d'entropie molaire partielle relatif et P_{H_2} la pression partielle en dihydrogène. Marchi *et al.* [108] et Turnbull [114] ont établi des compilations de données notamment issues de perméation gazeuse montrant, respectivement en Figure I-26 - a et b, l'évolution de la solubilité de l'hydrogène dans des aciers inoxydables austénitiques AISI 316 (Figure I-26-a) et dans différents aciers inoxydables (Figure I-26-b).

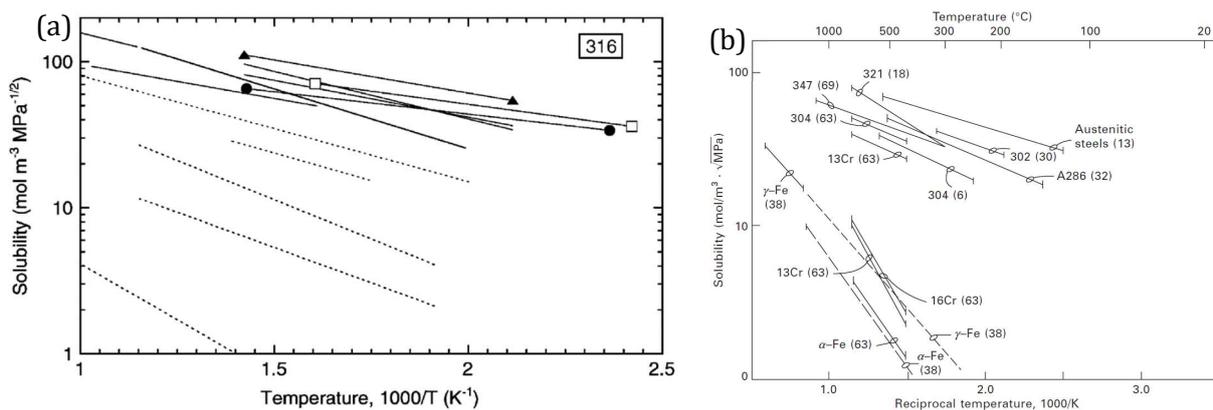


Figure I-26 : compilation de solubilité a) d'aciers AISI 316L présentée par Marchi *et al.* [108] avec les lignes pleines [115–118] et les lignes en pointillées [110, 119, 120]. Les points ● sont issus de [109], □ sont issus de [112], et ▲ issus de [115] et b) de différents aciers austénitiques par Turnbull [114] dont les données et références peuvent être retrouvées dans [121].

La Figure I-26-b montre une dépendance de la solubilité avec la composition et surtout la microstructure de l'alliage. En effet, les deux occurrences 13Cr font référence à un alliage de même composition chimique avec une microstructure ferritique ou austénitique. Cette seconde microstructure a une solubilité bien plus élevée, témoignant ainsi de l'effet de la microstructure sur la solubilité de l'hydrogène [114]. La Figure I-26- a et b laisse supposer des effets des éléments d'alliage sur la solubilité de l'hydrogène. Borchers *et al.* [122] présentent en Figure I-27 l'impact de différents éléments sur la solubilité de l'hydrogène dans du fer en phase liquide (1600°C). Les effets chimiques des éléments Cr et Ni, principaux éléments d'alliage dans les aciers austénitiques, ne semblent pas particulièrement marqués. D'autres éléments comme le carbone ou le bore, en plus d'une concurrence sur les positions interstitielles à l'état solide, semblent avoir des interactions chimiques avec l'hydrogène diminuant sa solubilité.

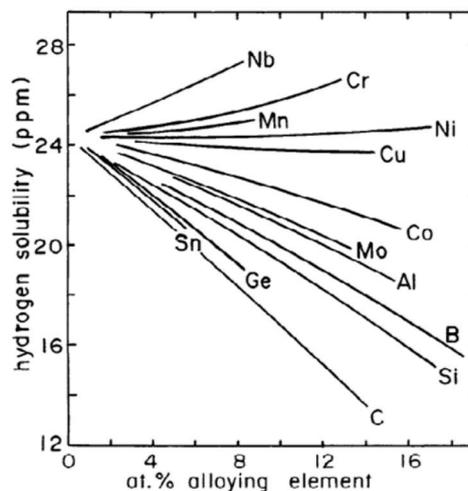


Figure I-27 : Effet de différents éléments sur la solubilité de l'hydrogène dans du fer à l'état liquide à 1600°C [122].

Le couplage du profil de concentration en hydrogène obtenu par Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) et de la concentration totale obtenue par conductivité thermique a permis à Brass et Chêne [123] d'exprimer la solubilité de l'hydrogène dans un acier inoxydable AISI 316L par l'intermédiaire d'une loi de Sieverts :

$$S = S_0 \sqrt{P_{H_2}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (I.29)$$

L'évolution de la solubilité en fonction de la température obtenue par Brass et Chêne [123] est alors similaire à celle donnée par Marchi *et al.* [108], généralement comprise entre 10 et 100 mol.m⁻³.MPa^{-1/2} sur des gammes de températures supérieures à 400K. Il faut noter que ces résultats sont issus d'analyses par perméation gazeuse d'où une unité dépendante de la pression imposée.

Certains matériaux ont la capacité de dépasser leur maximum de solubilité par une transformation de phase. Les cas les plus connus concernent notamment la formation d'hydrures dans le Titane ou le Zirconium [124]. Des matériaux à phase métastable peuvent également subir des transformations de phase résultante d'une génération de contraintes à cause de l'absorption

d'hydrogène. Plusieurs études montrent notamment la formation de martensite dans des aciers austénitiques métastables [125–128].

3.4 Modes de diffusion de l'hydrogène

La diffusion de l'hydrogène peut se faire par différents processus tels que la diffusion entre espaces interstitiels, par les dislocations ou encore par « court-circuit » le long des joints de grains. Comme le montre Wimmer [106] sur la Figure I-28, dans le cas des matériaux cubiques faces centrés, les espaces interstitiels occupés de façon stable sont les sites octaédriques, tandis que les sites tétraédriques sont des sites « métastables » (transitoires lors de la diffusion). La diffusion de l'hydrogène par les espaces interstitiels se fait donc par migration octaédrique – tétraédrique – octaédrique dans les aciers austénitiques. L'occupation préférentielle des positions octaédriques dans les matériaux c.f.c. s'explique notamment par le volume libre associé à ces sites. Hickel *et al.* [129] montrent, par méthode DFT sur du fer gamma (c.f.c.), que l'hydrogène se placera en position octaédrique en tant que sites préférentiels avec une enthalpie de solution de 0,09 eV. Ils expliquent que dans l'austénite également, la diffusion se fait d'un site octaédrique à un autre avec un minimum local d'énergie sur un site tétraédrique métastable.

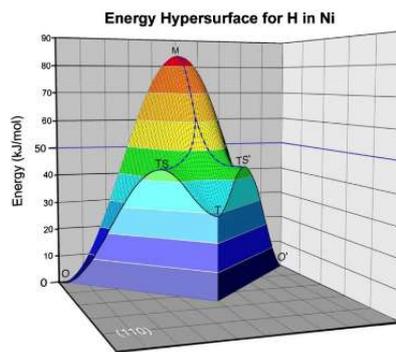


Figure I-28 : Energie d'hypersurface de la diffusion de H dans du Nickel entre deux sites interstitiels octaédriques [106].

La diffusion de l'hydrogène dans un matériau peut être mathématiquement décrite par les lois de Fick. Elles permettent de décrire la diffusion de la matière par un flux d'atomes dans une direction donnée du cristal. La diffusion à l'état solide, en régime permanent, peut donc être décrite par la première loi de Fick [11, 130] :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (I.30)$$

avec J le flux d'atomes passant à travers une surface dans une direction x perpendiculaire à celle-ci, D le coefficient de diffusion (constante) et $\frac{\partial c}{\partial x}$ le gradient de concentration.

Dans le cas d'un régime transitoire, la diffusion de matière peut être décrite mathématiquement par l'intermédiaire de la seconde loi de Fick. Un régime transitoire suppose une concentration non constante en fonction du temps ce qui conduit à la loi de conservation suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (I.31)$$

La seconde loi de Fick peut alors être déduite et s'écrira de la façon suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \theta \quad (I.32)$$

Le coefficient de diffusion D est une constante dépendante de la mobilité d'un élément dans un milieu donné à une température. Cette mobilité est un phénomène activé thermiquement qui permet le saut d'une barrière de potentiel grâce à l'agitation thermique. Elle obéit à une loi appelée relation d'Arrhenius (type d'équation de Boltzmann) s'écrivant de la façon suivante :

$$D = D_0 e^{(-\frac{Q}{RT})} \quad (I.33)$$

avec D_0 le facteur préexponentiel de diffusion ayant pour valeur celle du coefficient de diffusion à température infinie ($m^2.s^{-1}$), Q l'énergie d'activation de la diffusion (J), R la constante des gaz parfaits ($8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$) et T la température (K) [108, 130, 131].

Cette barrière énergétique, que doit franchir un atome dans une solution solide pour se déplacer d'un site interstitiel à un autre, est fonction du réseau cristallin. Elle permet d'expliquer la différence entre les coefficients de diffusion observés sur un matériau cubique centré et un matériau cubique faces centrées. En effet, Frappart *et al.* [132] donnent une énergie d'activation nécessaire au passage d'un atome d'hydrogène d'un site tétraédrique à un autre pour un matériau c.c. de l'ordre de 0,2eV. Alors que pour un matériau c.f.c Wimmer *et al.* [106] montrent en Figure I-28, par l'intermédiaire de calcul ab-initio, qu'une énergie d'activation de 0,8eV est nécessaire pour le passage direct d'un site octaédrique à un autre. Ils suggèrent alors le passage de l'atome d'hydrogène par des sites tétraédriques intermédiaires métastables permettant d'abaisser l'énergie d'activation à 0,4eV. Hickel *et al.* [129] donnent une énergie de 0,35 eV lors du passage par un site tétraédrique intermédiaires métastable dans du fer gamma (austénite).

Plusieurs techniques expérimentales peuvent permettre d'estimer ce coefficient de diffusion. Les plus communes sont la perméation électrochimique et la perméation gazeuse. Il s'agit d'absorber de l'hydrogène sur une face d'une membrane métallique et de le détecter sur l'autre face. En connaissant le temps nécessaire à cet hydrogène pour traverser une épaisseur connue, le coefficient peut être obtenu. D'autres méthodes peuvent être utilisées, notamment la détection direct (GD-OES, Tof-SIMS...) ou indirecte (dureté, SKPFM...) du gradient de concentration de l'hydrogène couplée à des méthodes calculatoires.

3.5 Compilation de données bibliographiques

Pour un matériau, les mécanismes de diffusion de l'hydrogène sont influencés par de nombreux facteurs tels que la température d'essai, la présence de défauts (déformation mécanique), la microstructure (phases, inclusions...), les éléments chimiques en position interstitielle... Le coefficient de diffusion permet d'accéder à de nombreuses informations comme le gradient de concentration ou la concentration de surface. La suite de l'étude portera sur les aciers inoxydables austénitiques. Une brève compilation des coefficients de diffusion au travers

d'aciers austénitiques issue de la littérature est présentée en Figure I-29 et Figure I-30 (les données sont présentées en Annexe I.1) :

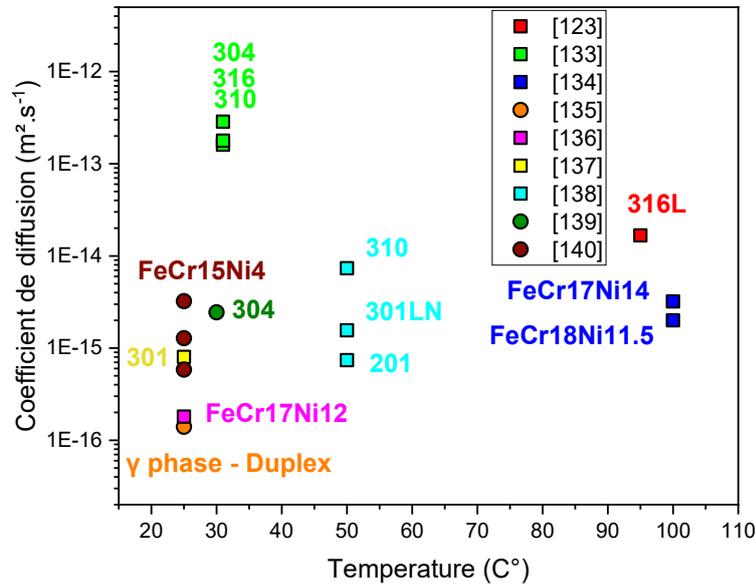


Figure I-29 : Compilation de données - coefficients de diffusion de l'hydrogène obtenus à une température précise issus de la littérature [123, 133-140].

À basse température (<50°C), les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans un acier inoxydable austénitique sont faibles, souvent compris entre 10^{-14} et 10^{-16} m².s⁻¹. La Figure I-30- a et b témoigne de l'augmentation de ce coefficient avec la température jusqu'à atteindre des valeurs autour de 10^{-9} m².s⁻¹ à 1000 K (727°C). La droite correspondant au coefficient de diffusion le plus élevée est donnée pour du Fer γ pur [141] montrant ainsi une diminution du coefficient de diffusion par ajout d'éléments d'alliage. Afin d'estimer l'effet de certains de ces éléments, la Figure I-31 - a, b, c, d présente l'évolution des coefficients de diffusion à 300 K issus de l'Annexe I.1 en fonction du taux de carbone, azote, équivalent chrome (selon la formule utilisée dans le diagramme de Schaeffer cf. Figure I-2) et équivalent Nickel (selon la formule utilisée dans le diagramme de Schaeffer cf. Figure I-2) calculé grâce aux compositions chimiques des matériaux étudiés dans les différents articles. Dans les figures, le point rouge représente le fer pur sous forme austénitique.

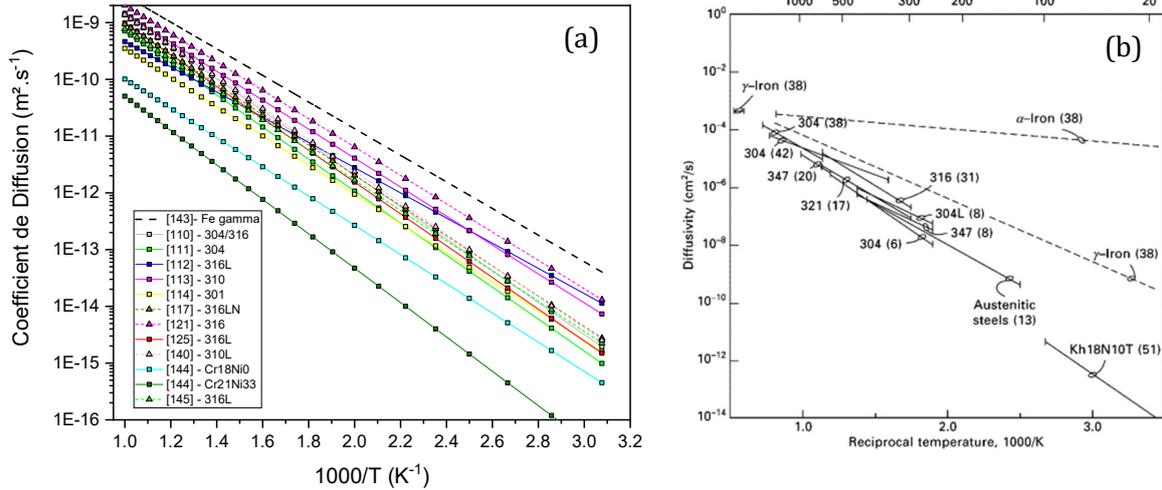


Figure I-30 : Compilation de données – a) coefficients de diffusion de l'hydrogène sur une gamme de températures issues de la littérature [108–112, 115, 119, 123, 138, 141–143] b) compilation proposée par Turnbull [114].

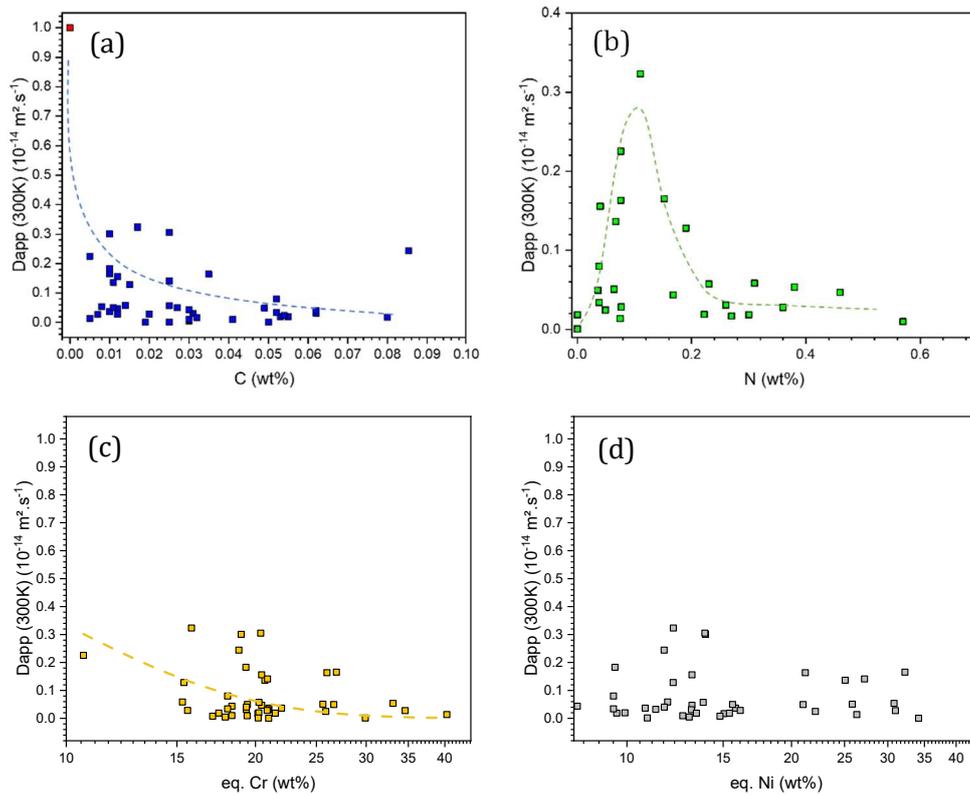


Figure I-31 : Évolution du coefficient de diffusion à 300K en fonction de la concentration en a) Carbone b) Azote c) équivalent Chrome d) équivalent Nickel.

De la compilation de données à 300K, une diminution du coefficient de diffusion lors de l'addition de chrome et carbone semble se dégager. Les données compilées ici ne donnent pas de tendance significative lors d'ajout de nickel. Le chrome et le nickel sont des éléments d'alliage en position substitutionnelle qui vont induire une modification de la charge électronique locale

pouvant potentiellement constituer des pièges pour l'hydrogène. En plus d'effets similaires, le carbone est un élément interstitiel, sa présence engendre donc une compétition avec l'hydrogène pour l'occupation des sites octaédriques. Enfin, l'azote a un effet plus controversé, augmentant le coefficient de diffusion à faible concentration puis le diminuant à plus forte concentration. Comme le carbone, il se situe sur une position interstitielle octaédrique dans un alliage austénitique [144]. La distribution assez hétérogène des points est à mettre en relation avec l'utilisation de différentes techniques d'évaluation du coefficient de diffusion de l'hydrogène en fonction des articles de la littérature. Ces techniques peuvent induire des chargements plus ou moins intenses provoquant ainsi des effets de gradients de concentration et donc une dispersion des points. Les analyses réalisées sur la Figure I-31 sont donc à modérer au vue de cette dispersion. Différentes études traitent des interactions hydrogène-azote en solution solide [142, 145–148]. La majeure partie de ces études s'accordent à dire qu'une concentration d'azote élevée en solution solide entraîne une diminution du coefficient de diffusion de l'hydrogène et une augmentation de la solubilité. Ningshen *et al.* [142] ont présenté (*cf. Figure I-32*) l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température de différents alliages ayant des concentrations variées en azote. Globalement une diminution du coefficient de diffusion est observée avec l'augmentation de la teneur en azote. Celle-ci est reliée à une augmentation de l'énergie d'activation de la diffusion. En parallèle, une augmentation de la solubilité de l'hydrogène avec la teneur en azote est constatée. L'une des hypothèses émises est que l'azote peut agir comme un piège vis-à-vis de l'hydrogène en créant des liaisons particulièrement fortes, de l'ordre de 25 kJ.mol⁻¹ dans un cristal c.c. [149] et de 40,5 kJ.mol⁻¹ dans un cristal c.f.c. [146], augmentant ainsi la solubilité et diminuant le coefficient de diffusion.

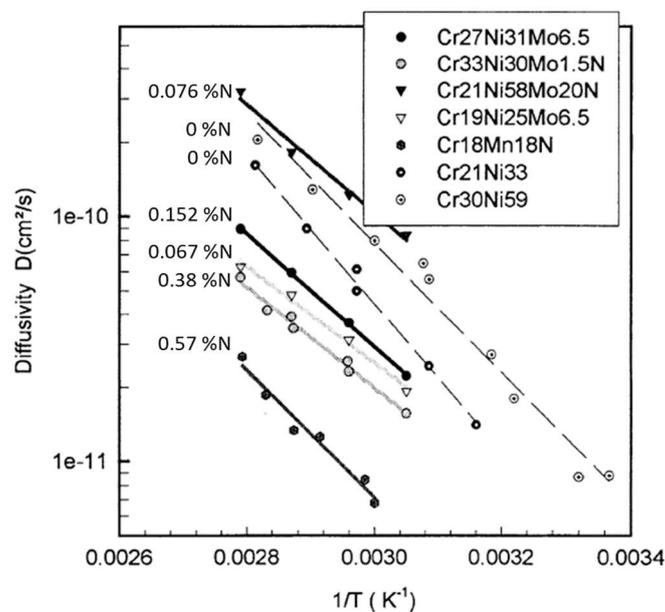


Figure I-32 : Comparaison de coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans des aciers austénitiques contenant différents taux d'azote avec deux aciers austénitiques sans azote [142].

3.6 Modes de désorption de l'hydrogène

Une fois que l'hydrogène a diffusé à travers l'ensemble du matériau, il peut arriver sur l'une des faces de ce dernier. Dans le cadre de la perméation électrochimique, la désorption de l'hydrogène peut-être détectée en polarisant anodiquement la face de sortie dans une solution de NaOH. Lorsque l'hydrogène atteint cette surface, la polarisation anodique génère la réaction d'oxydation suivante, schématisée en Figure I-33 :



Suivre l'évolution du courant au niveau de la face de sortie, revient à suivre la réaction d'oxydation de l'hydrogène. L'intensité du courant est alors fonction de la quantité d'hydrogène oxydé.

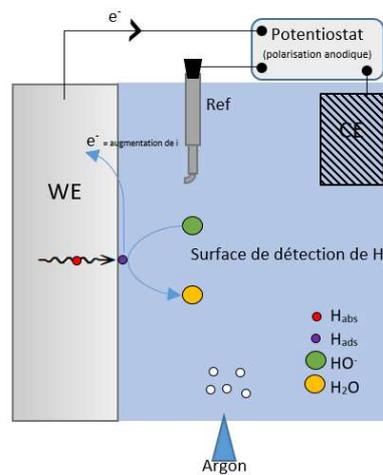


Figure I-33 : Schéma de la face d'entrée de l'hydrogène polarisée anodiquement.

L'équation (I.34) montre une modification du pH à la surface de l'échantillon à cause de la désorption de l'hydrogène. Cette acidification pourra probablement modifier les cinétiques de passivation et de dissolution de l'échantillon. La désorption de l'hydrogène entraîne la formation d'un gradient de concentration. En supposant une concentration constante en hydrogène absorbé à la surface du métal lors de l'étape de chargement, que la désorption de l'hydrogène suive les lois de diffusion de Fick dans un solide semi-infini pour un matériau sans piège, le profil de concentration de l'hydrogène évolue, en fonction du temps de chargement (t_{c1} , t_{c2} , t_{c3}), comme indiqué dans la Figure I-34 inspirée de McKibben *et al.* [131]. La Figure I-34 montre que lorsque le chargement en hydrogène est stoppé, le taux de recouvrement et la concentration subsurfacique (concentration à $x = 0$) tombent instantanément à zéro. Le profil d'hydrogène présente alors un maximum induisant un gradient de concentration important. Ce gradient provoque la diffusion des atomes d'hydrogène en « sens inverse » vis-à-vis du chargement (du coeur vers la surface du métal) [11, 131].

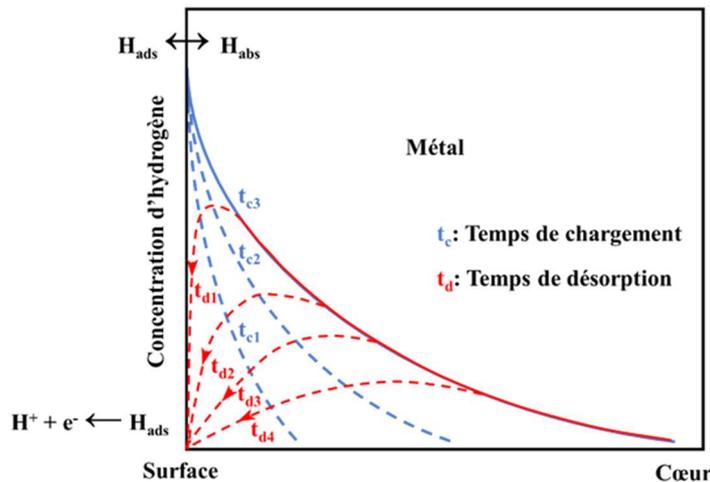


Figure I-34 : Profil de concentration de l'hydrogène dans le métal durant le chargement ($0 < t_{c1} < t_{c2} < t_{c3}$) et la désorption ($t_{d1} < t_{d2} < t_{d3} < t_{d4}$) [131].

Les effets induits par l'hydrogène sur la tenue mécanique des matériaux sont maintenant bien connus. Ils peuvent aller jusqu'à entraîner la rupture assistée par hydrogène. Il semble également établi que cette rupture est principalement due au fait que l'hydrogène favorise la création de défauts en diminuant leurs énergies d'apparition ou par la recombinaison sous forme de gaz, ce qui crée des microcavités à l'intérieur du matériau [150]. La stabilité de ces défauts peut être questionnée une fois l'hydrogène désorbé ? La formation et la nature de ces défauts feront l'objet de la partie suivante.

3.7 Modes de piégeage

L'hydrogène absorbé peut être présent sous deux formes dans un matériau : l'hydrogène diffusible (au niveau des sites interstitiels S_n) et l'hydrogène piégé. En effet un atome d'hydrogène peut se positionner à proximité d'un défaut structural ou d'une caractéristique métallurgique impactant la diffusion. Il se trouve alors dans un puit énergétique (S_T), ce qui signifie que la barrière énergétique à franchir pour diffuser (E_{aT}) est trop grande, l'hydrogène est alors considéré comme piégé [132]. Cette barrière énergétique est représentée sur la Figure I-35 [151], avec E_{aD} l'énergie d'activation de la diffusion, E_S l'énergie du point de selle et E_B l'énergie de liaison du piège.

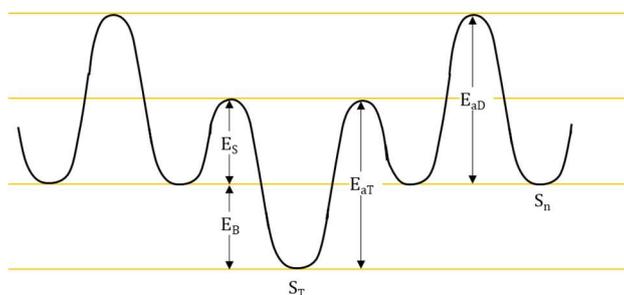


Figure I-35 : Représentation des niveaux d'énergie associés à un site interstitiel et à un site de piégeage avec E_{aD} l'énergie d'activation de la diffusion, E_S l'énergie de point-selle, E_B l'énergie de liaison du piège, E_{aT} l'énergie d'activation du piège, S_T site du piège et S_n site normal interstitiel [151].

Différents défauts peuvent agir en tant que piège et auront une énergie de piégeage qui leur est propre. Ils peuvent être classés en quatre catégories dimensionnelles : les défauts ponctuels (lacunes), unidimensionnels (dislocations), bidimensionnels (joints de grains, interfaces) et tridimensionnels (inclusions, précipités, cavités) [102]. Des exemples de couple piège/énergie de piégeage pour différents métaux sont donnés dans le Tableau I-2 ci-dessous :

Tableau I-2 : Compilation de données bibliographiques - Classification des pièges.

Matériau	Type de piège	Energie E_b (eV)	Référence
Fe α	Vide (H phase gaz)	0,29	[152]
Fe α	Lacune	0,56	[153]
Cr γ	Cluster de lacunes	0,73-0,89	[154]
Acier γ	Dislocation linéaire	0,25-0,31	[155]
Fe α	Dislocation élastique	0,21	[152]
Fe α	Cœur de Dislocation Vis	0,21-0,31	[152]
Fe α	Cœur de Dislocation mixte	0,61	[152]
Ni γ	Champ de distorsion élastique	0,2-0,4	[156]
Twip (ϵ - γ)	Interface Austénite – Martensite	0,23	[157]
Acier α	Joints inter-phases	0,27-0,61	[158]
AERMET 100 (α' - γ) bainite/martensite dual-phase high strength steels	Lattes martensitiques	0,28	[159]
	Interface Austénite – Martensite	0,29	[151]
AERMET 100 (α' - γ) Steel γ	Joints de grains	0,3-0,61 0,27	[155, 159]
bainite/martensite dual-phase high strength steels	Interface Austénite – Bainite	0,42	[151]
FeCr2.25Mo1 α	Lattes Martensitiques - Anciens joints de grains	0,52	[160]
Acier γ	High Angle Grain Boundaries (HAGB)	0,55-0,61	[155]
AERMET 100 (α' - γ) Steel γ	Interfaces martensitiques et joint de grains austénitiques	0,63-0,64	[161]
Twip (ϵ - γ)	Joint triple	0,64	[157]
Acier α	Joints de grains	0,73	[158]
Acier γ	Précipité (ex :TiC)	0,61	[155]
Fe α	Hétéroatome (sauf Si, Cr, Mn, Mo et Co)	0,25	[162]

Une lacune est un défaut simple consistant en un site vide de la maille cristallographique. De nombreux travaux expérimentaux ou théoriques connectent la présence d'hydrogène dans la maille cristalline avec une diminution de l'énergie de formation de lacunes [156, 163–166]. Les lacunes pouvant piéger jusqu'à 6 atomes d'hydrogène dans le nickel [58], la présence de lacunes permet d'accroître la solubilité maximum. Counts *et al.* [162] montrent par calcul DFT que l'énergie de liaison entre un atome d'hydrogène et une lacune dans du fer- α est de 0,57 eV. Ils ajoutent ensuite dans leur modèle différents éléments en solution solide afin de comparer l'énergie de piégeage de l'hydrogène par une lacune et par une paire lacune-élément

substitutionnel. Leur conclusion est que les éléments en solution solide ont une faible influence sur l'énergie de piégeage d'une lacune car les énergies calculées pour une dizaine d'éléments de substitution sont comprises entre 0,57 et 0,60 eV [162].

Les travaux de Bukonte *et al.* [163] permettent de mettre en relation l'évolution de la concentration de lacune et la concentration en hydrogène pour différents matériaux. La Figure I-36, obtenue par comparaison de résultats expérimentaux avec des calculs thermodynamiques, présente l'évolution de la fraction de lacunes dans du fer- γ pur vis-à-vis de la fraction en hydrogène [163], avec V_1 la fraction de lacune seule et V_2 la fraction de bilacunes.

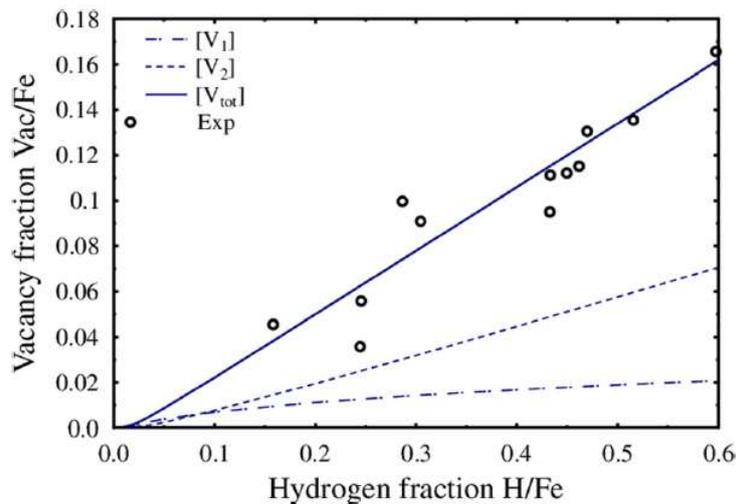


Figure I-36 : Résultats expérimentaux et théoriques présentant l'évolution de la fraction de lacunes en fonction de la fraction d'hydrogène pour un système Fe-H [163].

Il faut noter que les dislocations peuvent piéger l'hydrogène de deux façons différentes, dans leur champ de contrainte élastique et à cœur d'où une variation de l'énergie de piégeage [152, 155].

Les joints de grains peuvent constituer des pièges comme des courts-circuits de diffusion en fonction de leurs désorientations [156]. Comme expliqué précédemment, les joints de grains permettent d'accommoder le réseau cristallin en présentant des degrés de désorientation plus ou moins importants. Ils engendrent des champs de contrainte et la formation de dislocations [22], qui peuvent représenter des pièges de l'hydrogène [22, 132, 156, 167, 168]. Ce piégeage fait des joints de grains des zones susceptibles de ségréger l'hydrogène [22]. Oudriss *et al.* [156] expliquent que la nature du joint de grain a une grande influence sur ces interactions avec l'hydrogène. Cette étude, menée sur du nickel polycristallin, montre une accélération de la diffusion de l'hydrogène sur les joints de grains « généraux » ou « random » (joints de grains fortement désordonnés de structure $>\Sigma 29$). Cette accélération est liée à une grande présence de volumes libres facilitant ainsi le déplacement de l'hydrogène. Cette même étude montre également une tendance à la ségrégation de l'hydrogène aux joints de grains de faible désorientation ($\Sigma 1$) et aux joints de grains spéciaux ($\Sigma 3$ - $\Sigma 29$) qui semble être due à l'accommodation de ces joints de grains par des défauts (dislocations ou lacunes).

Des études plus récentes semblent montrer que l'hydrogène a des effets sur les processus de dissolution et passivation des métaux, notamment à faible pH. La partie suivante a donc pour objectif de faire une synthèse des connaissances sur ce sujet.

4. Interaction Hydrogène – Corrosion

La première partie de ce chapitre a permis de présenter les mécanismes impliqués dans les processus de corrosion des aciers inoxydables austénitiques. La seconde partie de ce chapitre a mis en lumière les processus d'adsorption, absorption, diffusion, désorption et piégeage de l'hydrogène. Le sujet de cette thèse concerne l'étude des interactions entre les mécanismes de corrosion, propriétés du film passif et absorption d'hydrogène. Un état de l'art des connaissances sur ces interactions est présenté dans une dernière partie. Celle-ci est découpée en fonction de l'influence de l'hydrogène sur les processus de dissolution et de passivation.

4.1 Effet de l'hydrogène sur la dissolution

Différentes études montrent une augmentation de l'activité électrochimique d'un matériau après absorption d'hydrogène. Plusieurs éléments peuvent permettre d'expliquer des changements de comportement, l'une des hypothèses est une modification des cinétiques de dissolution. Les outils permettant d'étudier la dissolution sont variés et vont de l'analyse électrochimique (polarisation) aux analyses chimiques (ICP, Spectroscopie d'absorption atomique...) [101, 169].

Le potentiel de corrosion (également appelé potentiel libre ou potentiel à l'abandon ou OCP) correspond au potentiel pris par un métal ou alliage dans une solution donnée et est mesuré vis-à-vis d'une électrode de référence. Il permet de définir les zones où l'élément étudié aura un comportement cathodique ou anodique. Son évolution témoigne de l'évolution de la surface de l'échantillon au cours du temps (dégradation, passivation, immunité). Une évolution vers des potentiels plus nobles n'est pas forcément corrélée à une meilleure tenue à la corrosion et doit être couplée à d'autres caractérisations électrochimiques.

Ejaz *et al.* [169], ont mesuré l'influence de l'hydrogène sur l'évolution du potentiel de corrosion du fer- α pur en fonction de la concentration en NaHCO_3 (*cf.* Figure I-37-a). Le comportement d'un échantillon non chargé est comparé à ceux d'un échantillon chargé en hydrogène pendant 3h (dans 0.5M H_2SO_4 + 1 g/L thio-urée) et d'un échantillon nettoyé par polarisation cathodique (90 s à -0,95V_{SCE}). Une forte différence du potentiel de corrosion peut être constaté entre l'échantillon avec et sans hydrogène, ce qui témoigne de l'évolution des propriétés de la surface. Nous constatons également un comportement assez similaire entre l'échantillon dont la surface a été réduite (pré-nettoyage) et l'échantillon chargé. L'hydrogène provoque probablement des modifications de surface semblable à une réduction. Une autre étude menée par Modiano *et al.* [170] montre l'évolution du potentiel de corrosion du fer- α pur en tampon borate sans hydrogène (a), au cours du chargement (b) et avec hydrogène (c) (Figure I-37-b). La grande différence de potentiel témoigne d'une forte évolution de la réactivité de surface du matériau après absorption d'hydrogène.

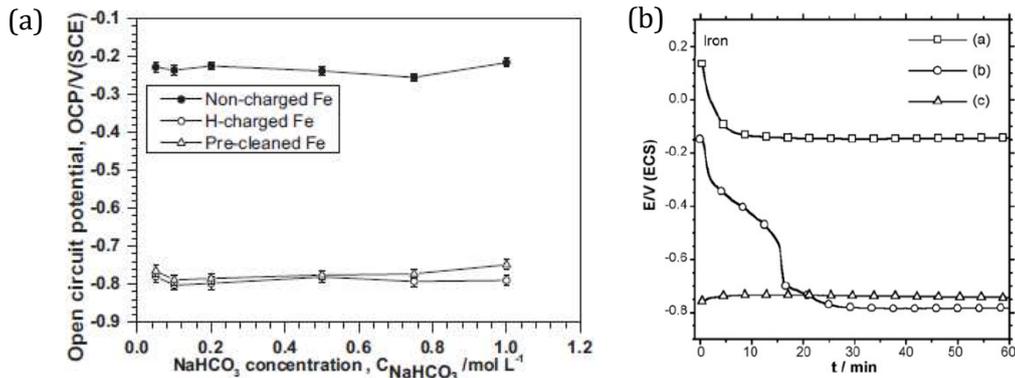


Figure I-37 : Evolution du potentiel de corrosion a) en fonction de la concentration en NaHCO₃ pour du fer- α pur non chargé en hydrogène, chargé et nettoyé cathodiquement [169] b) en fonction du temps pour du fer non chargé (a), au cours du chargement (b) et chargé (c) [170].

Le suivi du potentiel de corrosion ne peut suffire à justifier un comportement électrochimique. La chrono-Ampérométrie correspond au suivi du courant en fonction du temps à un potentiel donné. Cela permet d'obtenir une quantité de charge qui, dans le cas des métaux passivables caractérise la compétition dissolution/passivation. Ejaz *et al.* [169, 171] ont complété leurs résultats à l'OCP avec des courbes de chrono-ampérométrie d'un fer- α pur non chargé et chargé (chargement de 3h dans H₂SO₄ 0.5 mol/L + 1g CH₄N₂S) (*cf.* Figure I-38). Ces essais ont été réalisés dans une solution de NaHCO₃ à 0,2 mol/L et montrent une densité de courant bien plus élevée après absorption d'hydrogène. Ceci témoigne probablement d'une activité de surface plus importante. L'augmentation de la quantité de charge pourrait être due à une augmentation des cinétiques de dissolution et donc à un film passif moins stable.

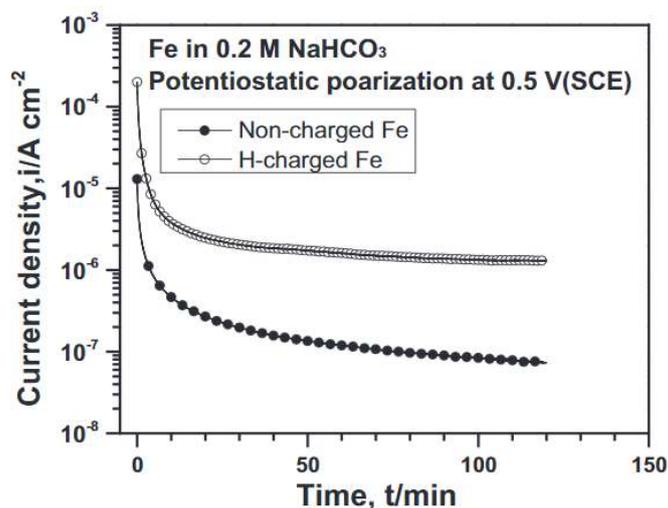


Figure I-38 : Chrono-Ampérométrie à 0,5V_{ECS} dans NaHCO₃ (0.2M) du fer- α non chargé et chargé en hydrogène [169].

Deux études particulièrement intéressantes traitent des phénomènes de dissolution après absorption d'hydrogène. La première a été menée sur un acier inoxydable austénitique AISI 304 [172], et la seconde sur un acier doux faiblement allié (AISI 1018 : C<0.2%, Mn<0.9%, P<0.04%, S<0.05%) [101]. Trois résultats majeurs de cette étude sont donnés sur la Figure I-39. Le premier

résultat (Figure I-39-a) présente des courbes de Chrono-Ampérométrie (CA) à $1000\text{mV}_{\text{SCE}}$ en fonction du temps de chargement en hydrogène. La densité de courant augmente avec le temps de chargement et donc la concentration en hydrogène. Le second résultat présente des essais « Inductively Coupled Plasma » (ICP) sur les solutions pendant les tests précédents. Une augmentation des concentrations des cations métalliques dissous en solution est constatée, témoignant de l'accélération des cinétiques de dissolution après absorption d'hydrogène. Enfin, une confrontation des calculs de charges correspondant à la CA et à l'ICP est donnée. La différence observée (en faveur de la CA) pourrait être expliquée par le flux de désorption d'hydrogène.

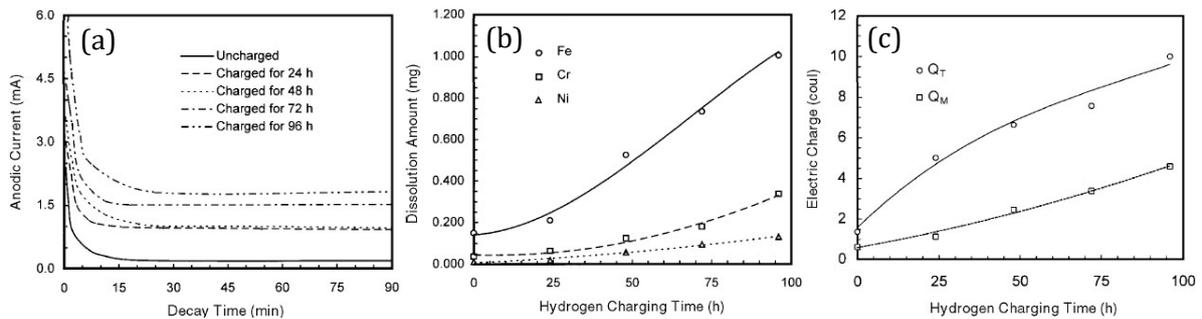


Figure I-39 : Evolution en fonction du temps de chargement dans $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{M HCl}$ à 100mA/cm^2 d'un acier austénitique AISI 304 de A) la densité de courant à $E=1000\text{mV}_{\text{SCE}}$ B) la concentration en Fe, Cr et Ni dissoute au bout de 90 minutes à $E=1000\text{mV}_{\text{SCE}}$ C) L'évolution de la quantité de charge calculée grâce aux résultats précédent (CA et ICP) [172].

La seconde étude présente des résultats relativement similaires en Figure I-40 [101]. Le premier résultat montre une augmentation de la concentration en fer dissous liée à une diminution du potentiel de corrosion après absorption d'hydrogène. Ceci confirme que le potentiel moins noble pris après absorption d'hydrogène est dû à une augmentation des cinétiques de dissolution. Les deuxièmes et troisièmes résultats sont à mettre en parallèle puisqu'ils présentent l'évolution de la concentration en fer dissous, la densité de courant calculée *via* cette concentration et la densité de courant mesurée lors d'un balayage en potentiel. Comme précédemment, la faible différence entre le courant mesuré et calculé peut-être expliquée par un flux de désorption de l'hydrogène et des réactions faradiques non prises en compte (dissolution d'éléments d'alliage).

L'absorption d'hydrogène au sein d'un matériau peut modifier certaines de ses propriétés intrinsèques. Les résultats d'analyses chimiques et électrochimiques présentés précédemment semblent montrer une accentuation de la dissolution des différents métaux étudiés. Diverses hypothèses permettent d'expliquer ce phénomène : une acidification locale [67, 68], une diminution des énergies de liaison métallique favorisant les réactions de dissolution [101, 173] ou une augmentation de la densité de charge avec l'absorption d'hydrogène [20, 174, 175]. Dans la fin de son étude, Thomas *et al.* [101] propose une méthode de calcul DFT permettant d'obtenir la charge électrique normalisée par atome de fer après insertion d'hydrogène sur différents sites de la maille (la charge normalisée est définie comme la différence entre la charge sur chaque atome de fer en présence d'hydrogène interstitiel et le même atome de fer en l'absence d'hydrogène interstitiel).

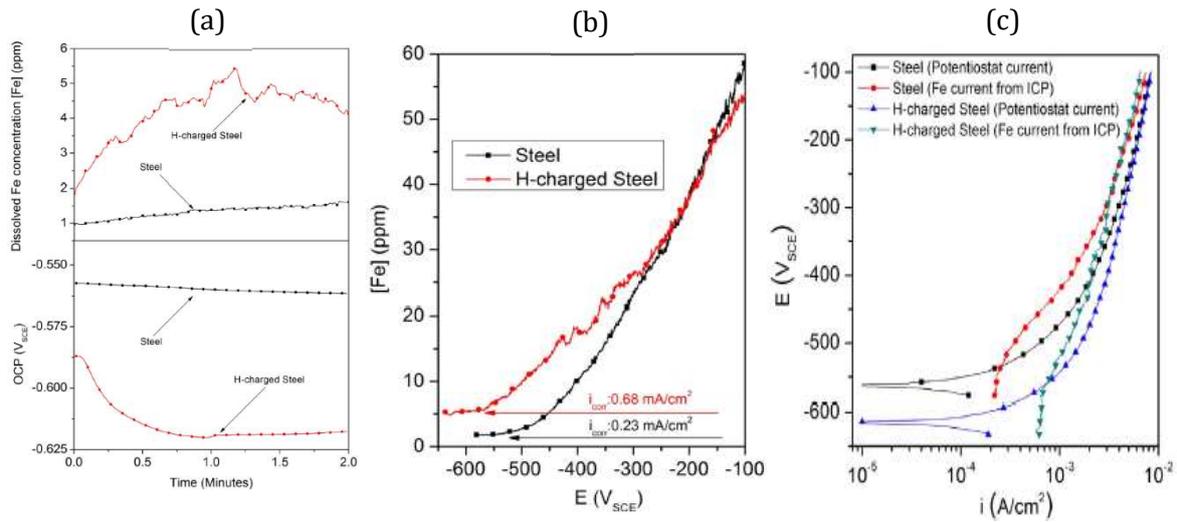


Figure I-40 : Evolution pour un acier AISI 1018 non chargé et chargé en hydrogène A) de la concentration en fer dissous (ICP) pendant une OCP B) de la concentration en fer dissous (ICP) pendant un balayage C) de la densité de courant calculée à partir de l'ICP comparée aux courbes de balayage [101].

Un exemple de résultat obtenu sur un cristal d'orientation $\{010\}$ d'un réseau cubique centré avec un atome d'hydrogène en site octaédrique, est donné en Figure I-41. Ce dernier montre que la présence de H réduit la densité d'électrons des Fe voisins ce qui diminue l'énergie nécessaire aux réactions de dissolution. Ces calculs montrent que cette modification de la charge normalisée permet une diminution de 30% de l'énergie d'activation de la dissolution de Fe en ions Fe^{2+} . Ce résultat peut être mis en regard avec les analyses de Gavriljuk [20] qui explique qu'une diminution de la densité de charge entraîne une diminution de la force de liaison métallique. Néanmoins ces calculs sont à prendre avec précaution hors de leur contexte puisqu'ils ne prennent pas en compte l'hétérogénéité de composition d'un acier, ni le fait que le Fer soit sous forme d'oxyde à la surface du film passif. De plus les auteurs expliquent que les résultats obtenus par calculs semblent insuffisants pour expliquer l'augmentation des cinétiques de dissolutions expérimentales.

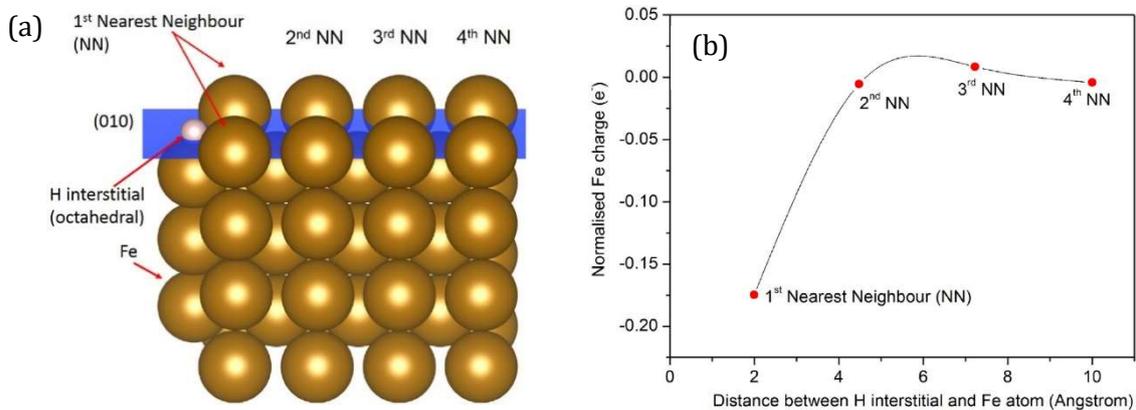


Figure I-41 : A) Coupe transverse du plan (010) de fer- α avec un H octaédrique B) Distribution de la charge normalisée du fer en présence d'un H octaédrique interstitiel [101].

4.2 Effet de l'hydrogène sur la passivation

Comme expliquée dans la partie I, la dissolution est un phénomène électrochimique en constante compétition avec la passivation. Cette dernière consiste en la formation d'une couche d'oxyde suffisamment dense et stable permettant la protection du matériau utilisé. Plusieurs techniques électrochimiques (Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), polarisation anodique) et chimiques (XPS, SIMS, AES) permettent l'étude de cette couche d'oxyde. Il a été précédemment montré que l'hydrogène modifie les énergies de liaison métal-métal. Nous pouvons donc penser alors qu'il aura une influence sur les énergies de liaison et les structures des oxydes formés, donc sur leur épaisseur, leur stabilité et leur porosité. Plusieurs études peuvent être trouvées dans la littérature traitant des modifications des propriétés des films passifs formés sur des aciers inoxydables après absorption d'hydrogène [89, 145, 172, 174–177]. Les résultats les plus marquants de ces différentes études seront présentés ici. Dans un premier temps il est nécessaire de déterminer le domaine de passivité de l'acier étudié. La Figure I-42-a, b présente des courbes de polarisation (balayage de potentiel) permettant de déterminer le potentiel de formation du film passif et le domaine passif d'un acier a) AISI 304 [174], b) AISI 316L [175] respectivement dans une solution de tampon Borate (a) et 0,5 M NaCl (b). L'ensemble des courbes présentent un plateau passif suivi d'une augmentation du courant correspondant à l'oxydation de l'eau dans le cas (a) et au potentiel de piqûration dans le cas (b) pour lequel des ions chlorures sont présents en solution. Dans les deux cas, une augmentation du courant passif est constatée après absorption d'hydrogène. Un courant plus élevé traduit une augmentation des réactions faradiques et donc une déstabilisation du film passif. La Figure I-42 - a et b présente également un décalage du potentiel de corrosion vers des régions moins nobles après absorption d'hydrogène traduisant des modifications de réactivité de surface. Finalement la Figure I-42-b affiche un décalage du potentiel de piqûration. La diminution du potentiel de piqûre traduit une déstabilisation du film passif [61].

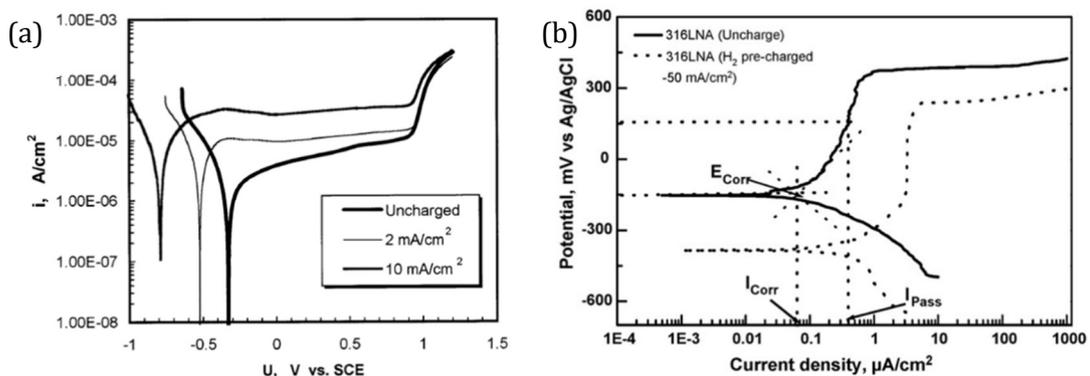


Figure I-42 : Courbe de polarisation avec et sans hydrogène sur des aciers inoxydables austénitiques a) AISI 304 [174], b) AISI 316LN [175].

Les essais d'impédances sont régulièrement pratiqués sur des matériaux passivables. Néanmoins, il existe peu de résultats sur des aciers inoxydables austénitiques après absorption d'hydrogène. Ningshen *et al.* [145, 175] présentent des résultats pour un acier AISI 316L chargé (à -100 et -200 mA.cm⁻² pendant 2h dans 0,1 mol.L⁻¹ NaOH+250 ppm As₂SO₃) et non chargé en

hydrogène dans une solution d'eau de mer artificielle (0.5M NaCl). La Figure I-43 montre que plus la densité de courant de chargement est forte plus l'impédance (transfert de charge ou d'oxyde) est faible. Ici, l'hypothèse est que cette résistance, calculée à l'aide du circuit électrique équivalent présenté sur le diagramme, est considérée comme une résistance de transfert de charge [145]. Elle traduit les processus d'échange de charge à l'interface Film/Electrolyte. Les modifications des propriétés physicochimiques (épaisseur, défauts, composition...) de la couche d'oxyde suite à l'absorption d'hydrogène provoquent une diminution de cette résistance (donc une couche d'oxyde plus réactive). Généralement, une bonne tenue à la corrosion est associée à une impédance élevée.

Les valeurs calculées des capacités (issues de la CPE) ne sont pas données dans la publication mais peuvent être recalculées. En utilisant le modèle de Brug [178] ou celui de Hsu et Mansfeld [179], les résultats tendent tous à une augmentation de la capacité après absorption d'hydrogène. Ils sont justifiés par une inhomogénéité du film passif en présence d'hydrogène, induisant la formation de défauts locaux [145]. Ces défauts induisent un affaiblissement de la liaison chimique et des propriétés du film passif [101, 145].

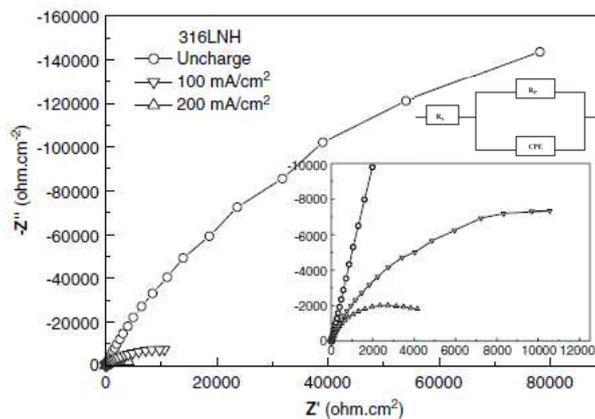


Figure I-43 : Diagramme de Nyquist pour un acier AISI 316L (chargé et non chargé en H) en solution NaCl à 0.5M [145].

Des résultats obtenus sur du fer- α pur par Yu *et al.*, présentés en Figure I-44, pourront nous permettre de compléter la discussion [68, 180]. Les diagrammes de Nyquist montrent une tendance similaire à l'acier AISI 316L, l'hydrogène induit une diminution de l'impédance. La Figure I-44b présentée ci-dessous montre l'évolution de la résistance de polarisation (obtenue via le circuit équivalent présenté sur la figure [181]) en fonction de la densité de courant de chargement (chargement réalisé sous flux dans 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH+150 ppm d'As³⁺ après 30 minutes). La résistance présente une décroissance exponentielle avec l'augmentation du temps de chargement.

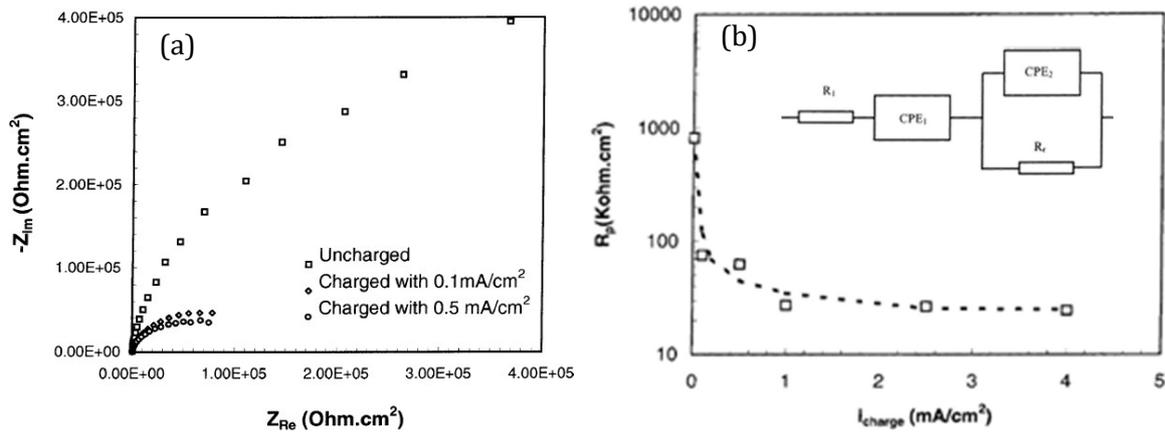


Figure I-44 : (a) Diagramme de Nyquist du film passif de fer pur formé à $-0,2V$ en tampon Borate avec et sans hydrogène (b) Evolution de la résistance de transfert de charge calculée à l'aide du circuit équivalent [180].

Les essais Mott-Schottky sont également utilisés pour caractériser une couche d'oxyde, à partir de ses propriétés semi-conductrices. C'est une forme de mesure d'impédance qui consiste en la mesure de la capacité à haute fréquence en fonction du potentiel imposé. Ces essais permettent d'accéder, sous certaines conditions aux porteurs de charges majoritaires au sein du semi-conducteur [99, 182, 183], qui seraient caractéristiques des défauts dans le film d'oxyde [53, 96, 97, 184, 185]. La Figure I-45 montre deux résultats issus de la littérature d'essais Mott-Schottky sur des aciers inoxydables austénitiques AISI 304 [174] et AISI 316LN [175] chargés ou non en hydrogène. Les deux graphiques montrent une diminution de la pente en fonction de l'intensité du courant appliqué lors du chargement cathodique. Cette diminution de pente est associée à une augmentation de la concentration de défauts. Une concentration plus importante de défauts au sein du film passif peut être reliée à une perte de résistivité, expliquant ainsi les résultats d'impédance présentés au préalable. La pente positive indique des porteurs de charges de type-n, certaines études semblent indiquer que l'hydrogène engendre une réduction des oxydes contenus dans la couche passive [68, 94, 170], pouvant expliquer un tel comportement.

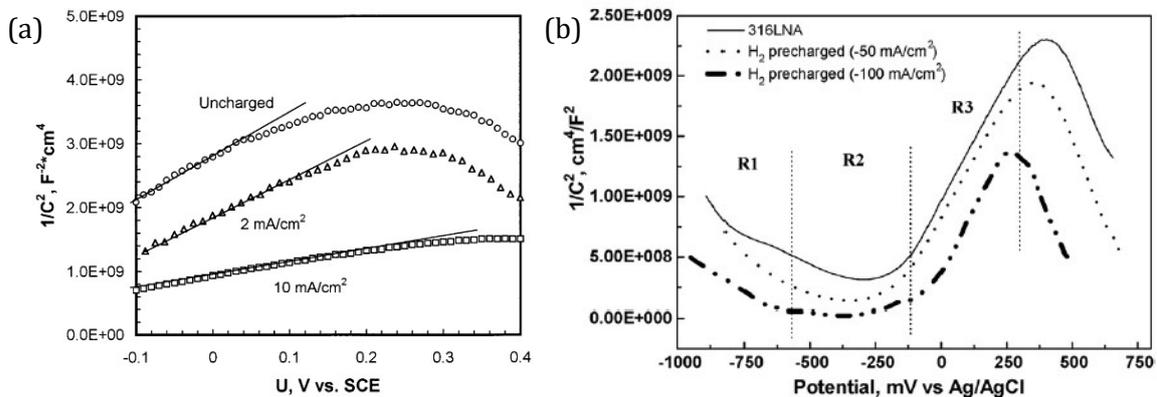


Figure I-45 : Essais Mott-schottky en solution tampon borate avant et après chargement en hydrogène A) sur un acier AISI 310 [174] b) sur un acier AISI 304 [175].

La littérature fait état de plusieurs hypothèses pouvant se coupler afin d'accélérer la dissolution. Une première explication simple, déduite des résultats d'impédance, suggère que l'hydrogène induit la formation d'un film passif de composition et d'épaisseur différentes. Des analyses chimiques peuvent alors être menées pour recueillir des informations et confirmer ces hypothèses. La Figure I-46 présente une analyse XPS des premières couches atomiques d'un acier inoxydable passivé avant et après chargement en hydrogène [89]. Les trois premiers graphiques montrent une diminution du taux de chrome et de nickel sur les 10 nanomètres de la surface de l'échantillon. Or le chrome est un composant essentiel de la couche interne de l'oxyde, principal rempart à la corrosion. De plus, le dernier graphique montre que le ratio FeO/Fe est plus faible après chargement, indiquant que le film passif est moins épais (car le métal sous la couche d'oxyde est plus proche), réduisant la barrière formée par les oxydes.

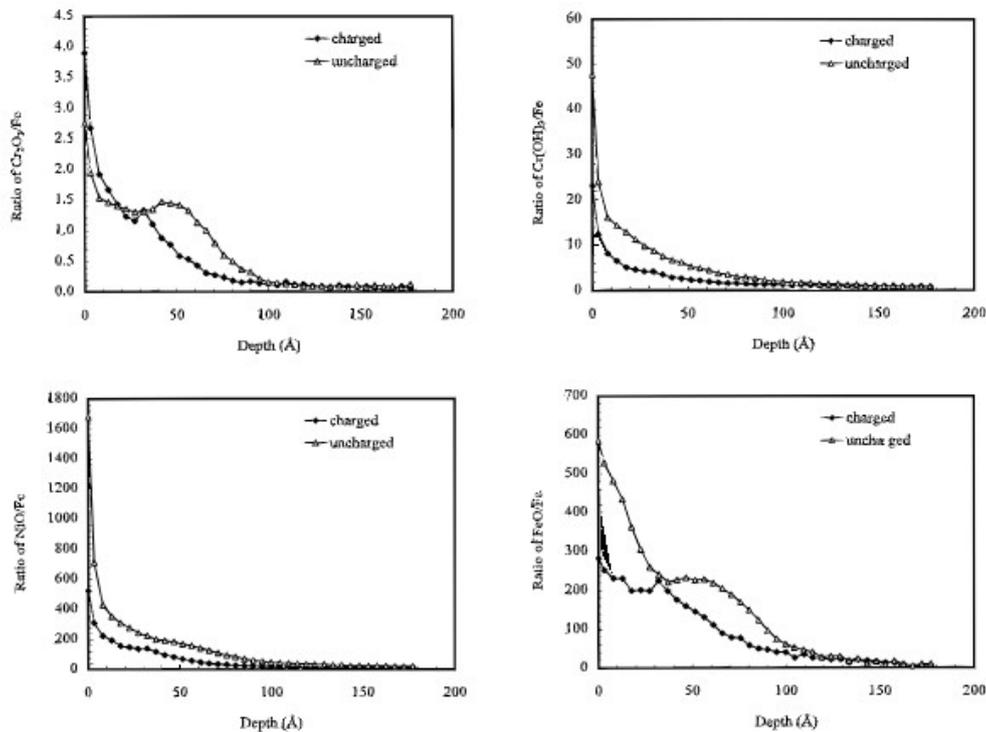


Figure I-46 : Analyse XPS d'un acier inoxydable AISI 316 chargé et non chargé passivé dans une solution de tampon borate en hydrogène [89].

Ce résultat a été confirmé par Yu *et al.* [94] grâce à la Spectroscopie d'électrons Auger sur du fer permettant de montrer un film moins épais et d'une composition chimique différente.

La littérature fait état de quelques hypothèses permettant d'expliquer l'augmentation des cinétiques de dissolution. Elles sont listées ci-dessous :

- Piégeage d'hydrogène sur un défaut, entraîne la formation d'un site actif pour une réaction électrochimique [172, 173, 175], [186],
- augmentation de la surface active induite par l'hydrogène [169, 170, 187],
- acidification locale de la solution lorsque l'hydrogène sort du matériau, ce qui favorise la dissolution [67, 68, 169, 173, 175],

- fragilisation des liaisons métal-métal par modification de la densité d'électrons [101, 145, 169, 188],
- dilatation du réseau cristallin due aux atomes hydrogène interstitiels [146, 172, 173, 188],
- modification de la composition chimique de la couche d'oxyde (réduction de certaines espèces...) et de ces propriétés physiques (épaisseur, porteurs de charges majoritaires...) [68, 89, 94, 145, 169, 173–177, 180, 186, 189, 190],
- formation de défauts dans le film passif, notamment des lacunes [67, 94, 145, 174, 175].
- développement de contraintes internes dues à l'absorption d'hydrogène entraînant un changement de phase métallurgique [125–128],
- forces de répulsion électrique sur les charges positives (Fe^{2+} , Cr^{3+} , lacunes d'oxygène...) dues à la présence d'un gradient de concentration conduisant à une augmentation de leurs diffusions à travers le film [191, 192].

Une combinaison de plusieurs de ces hypothèses semble probable pour expliquer les effets de l'hydrogène sur les processus de dissolution et de passivation. Néanmoins, alors que certaines de ces hypothèses semblent réversibles, d'autres ne le sont probablement pas. Une étude sur la réversibilité des effets de l'hydrogène devrait permettre de déterminer plus facilement les phénomènes prédominants. Aujourd'hui, très peu de résultats peuvent être trouvés dans la littérature concernant l'influence de la désorption de l'hydrogène sur les processus de corrosion. Une désorption engendre la diminution de la concentration d'hydrogène mobile (hydrogène dans les sites interstitiels) dans le matériau. Logiquement, la concentration d'hydrogène piégé ne devrait pas ou peu évoluer avec le temps de désorption (avec la diffusion, une partie de l'hydrogène mobile peut tout de même tomber dans des pièges profonds). Une telle étude permettra donc de distinguer les effets de l'hydrogène piégé de l'hydrogène mobile. Des premiers résultats ont été obtenus par Yashiro *et al.* [190] sur un acier inoxydable AISI 304. Ceux-ci sont présentés en Figure I-47, où une augmentation du potentiel de piqûration au cours de la désorption de l'hydrogène peut être observée. Les effets de l'hydrogène mobile semblent donc en partie réversibles.

Les effets de la désorption de l'hydrogène sur les processus de corrosion restent des phénomènes peu explorés et constituent un des objectifs de cette étude. En effet, ces informations semblent d'un intérêt crucial puisqu'elles peuvent justifier, d'un point de vue industriel, d'une « mise au repos » de certaines pièces, permettant de désorber l'hydrogène absorbé lors de l'utilisation et de recouvrir de bonnes propriétés.

De plus, afin d'établir un lien entre concentration en hydrogène absorbé et corrosion, il est nécessaire de procéder à une quantification de l'hydrogène absorbé et d'établir sa distribution dans le matériau. Peu d'études permettent d'établir ce lien, et cet aspect constituera l'un des objectifs de cette thèse.

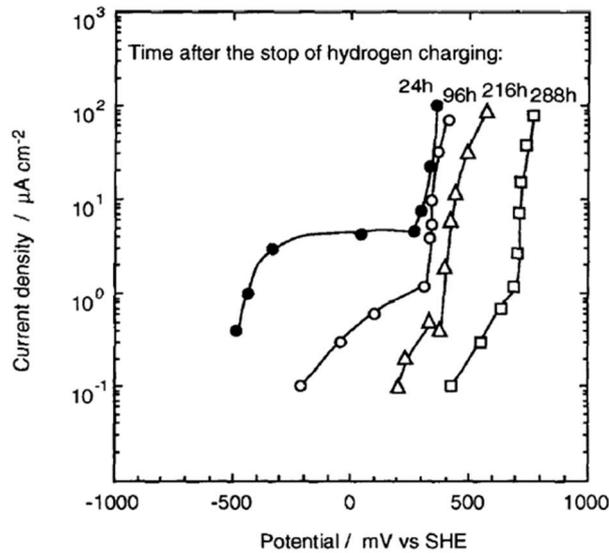


Figure I-47 : Effet de la désorption de l'hydrogène sur le potentiel de piqûration d'un acier inoxydable austénitique AISI 304 en solution 0,5M NaCl + 0,1M Na₂SO₄ [190].

Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons établi un état de l'art des différents processus gouvernant la corrosion des aciers inoxydables austénitiques, du comportement et structure de la couche d'oxyde, du comportement de l'hydrogène en solution solide (mécanismes d'adsorption, absorption et diffusion), du rôle des interactions hydrogène-défauts, et enfin des interactions hydrogène-corrosion.

La résistance des aciers inoxydables à la corrosion est due à la formation d'un film passif dense, stable et adhérent. La formation puis l'entretien de ce film est en constante compétition avec la dissolution, processus de dégradation du matériau.

L'hydrogène est capable de s'absorber en solution solide et se positionne ensuite sur les espaces interstitiels. Cet hydrogène va alors impacter la compétition dissolution/passivation en augmentant fortement les cinétiques de dissolution. La littérature fait état de différentes hypothèses pouvant expliquer ce phénomène. L'une d'elle consiste en la modification de la structure et composition du film passif. L'hydrogène semble avoir un effet réducteur sur les oxydes le composant permettant d'expliquer partiellement une diminution de la protection à la corrosion.

Dans le but de distinguer le rôle de l'hydrogène diffusible, de l'hydrogène piégé, une investigation de l'influence de la désorption de l'hydrogène sur les processus de corrosion est nécessaire. Cette étude s'inscrit dans cet objectif et permettra, en partie de distinguer l'influence des différentes hypothèses posées précédemment.

Chapitre II :

Matériau et Méthodes

Chapitre 2 : Matériau et Méthodes.....	61
1. Matériau et caractérisation métallurgique.....	64
1.1 Composition chimique.....	64
1.2 Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX).....	64
1.3 Caractérisation métallurgique par MEB-EBSD.....	65
1.4 Caractérisation par MET.....	68
2. Méthodes expérimentales	70
2.1 Méthodes de chargement et de quantification de l'hydrogène	70
1.2 Méthodes de caractérisation locale de la distribution de l'hydrogène	73
2.3 Méthodes Electrochimiques : Milieux et montage.....	79
2.4 Méthodes Electrochimiques : Etude de la corrosion	81
2.5 Méthodes de caractérisation locale	89
Synthèse.....	101

Ce chapitre a pour objet d'établir les caractéristiques générales du matériau étudié (composition chimique, microstructure) ainsi que de détailler les procédures expérimentales des différents essais réalisés. La compréhension des interactions hydrogène-corrosion passe par une meilleure connaissance de l'état métallurgique du matériau étudié. D'autre part afin d'assurer une reproductibilité correcte il est nécessaire de définir proprement les paramètres de chargement cathodique et des analyses électrochimiques. La stratégie de l'étude expérimentale et les différents moyens techniques utilisés pour la menée à bien sont résumés par le schéma ci-dessous.

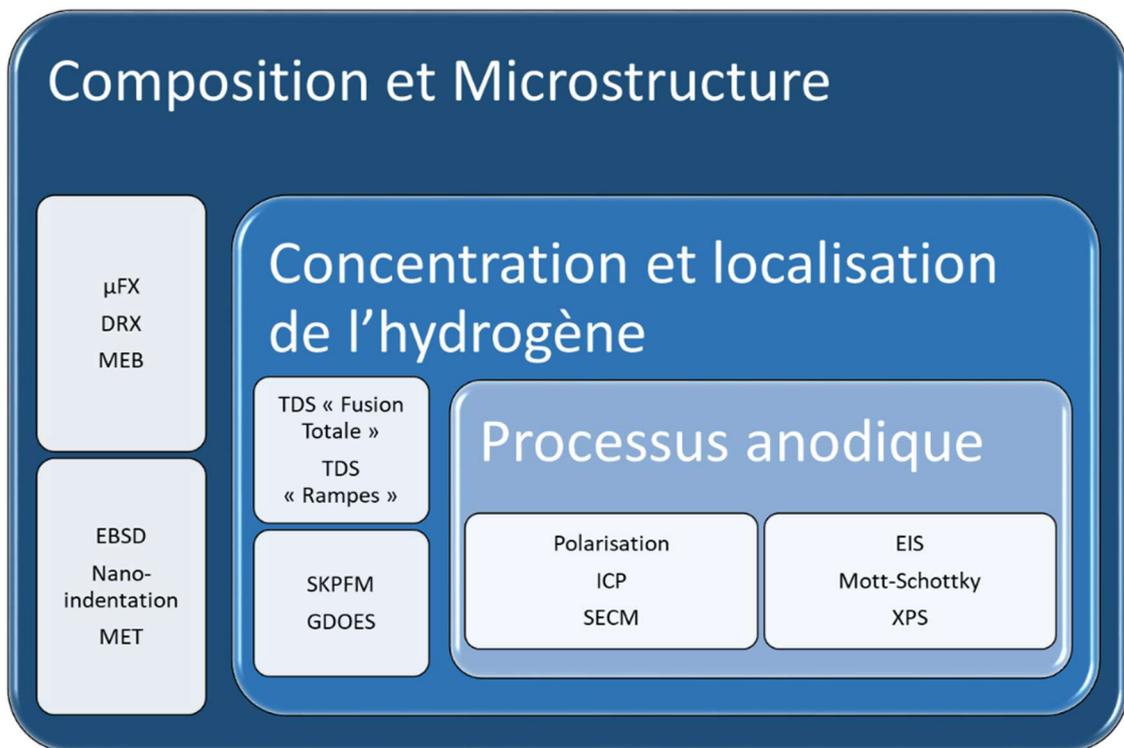


Figure II-1 : Techniques d'analyses associées à la stratégie de l'étude.

1. Matériau et caractérisation métallurgique

1.1 Composition chimique

Les aciers inoxydables sont des alliages à base de fer auxquels sont ajoutés différents éléments chimiques tels que le chrome. La gamme des aciers de la série 300 est alliée avec du nickel pour obtenir une microstructure austénitique (cubique face centrée). L'acier AISI 316 vise une haute résistance à la corrosion en milieu acide et chloruré, d'où l'ajout de molybdène.

Tableau II-1 : Composition chimique moyenne de l'acier AISI 316L étudié issue de la littérature [193] (Théorique) et de Fluorescence-X (Expérimentale)

	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	P	N	C	Mn	Co	Cu
%wt nominale [193]	Balance	17,37	12,38	2,46	0,37	0,02	0,08	0,03	1,86	0,14	0,18
%wt expérimentale	Balance	18,78	12,03	2,35	0,29	0,04	0,08	Non Evaluée	Non Evaluée	Non Evaluée	Non Evaluée

L'acier étudié est un AISI 316L, le L certifiant un taux de carbone faible dont la composition a été déterminée par micro-fluorescence-X et comparée à la composition théorique [193] (Tableau II-1). La teneur en azote a été expérimentalement estimée par spectroscopie de désorption thermique (TDS).

1.2 Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)

La microstructure est une résultante de la composition chimique du matériau ainsi que des différents traitements thermomécaniques qu'il a pu subir. Ici, l'alliage AISI 316L a été traité thermiquement à 1373K pendant 1h30 avant d'être trempé à l'eau [194]. Une microstructure austénitique est obtenue comme le démontre le diagramme de Diffraction des Rayons-X (DRX) sur la Figure II-2, réalisé avec un D8 Advance de Bruker. Les tables de données (fiche JCPDS 00-033-0397), présentées dans le Tableau II-2, permettent d'attribuer les pics observés à un acier austénitique. Les diffractogrammes DRX permettent également, grâce à la position des pics de la structure cubique face centrée, de calculer le paramètre de maille de la structure cristalline par l'intermédiaire des équations (II.1) et (II.2) :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda^{K\alpha_1}}{2 * \sin \theta} \quad (II.1)$$

$$a = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (II.2)$$

avec a le paramètre de maille, θ l'angle d'incidence, h , k et l les indices de Miller, d_{hkl} la distance interréticulaire et $\lambda^{K\alpha_1}$ la longueur d'onde de la raie $K\alpha_1$ du cuivre. Le paramètre de maille obtenu ici est de 3,60 Å, valeur en accord avec la littérature [195, 196].

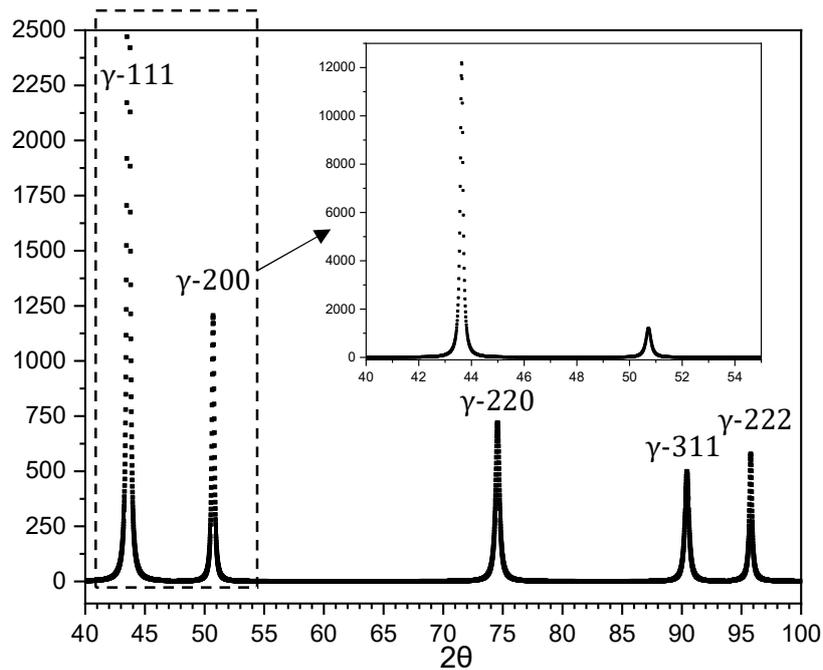


Figure II-2 : Diffractogramme de diffraction des rayons-X d'un acier inoxydable AISI 316L.

Tableau II-2 : Pics de DRX théoriques (fiche JCPDS 00-033-0397) et expérimentaux.

Phase	Paramètre de maille (Å)	Raie	Position 2θ (°) théorique	d (Å)	Position 2θ (°) expérimentale
Austénite (γ)	3,5911	111	43,582	2,075	43,63
		200	50,791	1,796	50,73
		220	74,697	1,270	74,58
		311	90,694	1,083	90,44
		222	95,968	1,037	95,78

1.3 Caractérisation métallurgique par MEB-EBSD

La diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) couplée à un microscope électronique à balayage (MEB) permet d'étudier la diffraction des électrons donnant accès à une cartographie de l'orientation cristallographique des grains du matériau, leurs distributions ainsi que des informations concernant les joints de grains et les dislocations intrinsèques (géométriquement nécessaires GNDs). La technique consiste à placer un échantillon avec une inclinaison de 70° par rapport au canon du faisceau d'électrons. Un écran phosphore, placé à 90° de l'axe du faisceau, permet de collecter les électrons rétrodiffusés. En effet, les électrons issus du faisceau, après avoir percuté l'échantillon, sont diffusés dans un large domaine angulaire. Certains d'entre eux diffusent selon la condition de Bragg formant ainsi deux cônes de diffractions. Lorsque plusieurs plans diffractent, l'intersection des cônes engendre la formation des bandes de Kikuchi pouvant être indexées par des indices de Miller des plans de diffraction qui les ont formées. Plus de détails sont donnés dans des travaux antérieurs issus du laboratoire [22]. L'appareil utilisé dans cette étude

est un Phillips FEI, Quanta 200 opérant à une tension de 20kV. Notons qu'une préparation minutieuse de surface est nécessaire, elle consiste en un polissage mécanique jusqu'au grade SiC 4000, suivi d'un polissage à la pâte diamantée jusqu'au ¼ de micron et une finition en polissage vibrant avec une solution de silice colloïdale de 0,03 µm (*Reflex SPM non cristallising de Presi*).

Quatre cartographies ont été réalisées permettant une approche statistique des caractéristiques du matériau. Celles-ci sont analysées par l'intermédiaire du logiciel OIM-TSL Analysis, dont un exemple de résultats obtenus sur l'une de ces cartographies EBSD est donné en Figure II-3. Après analyse, une taille moyenne de grain de 53 µm sans orientation préférentielle est obtenue. Tous les grains sondés correspondent à une structure austénitique, confirmant ainsi que la structure est purement austénitique.

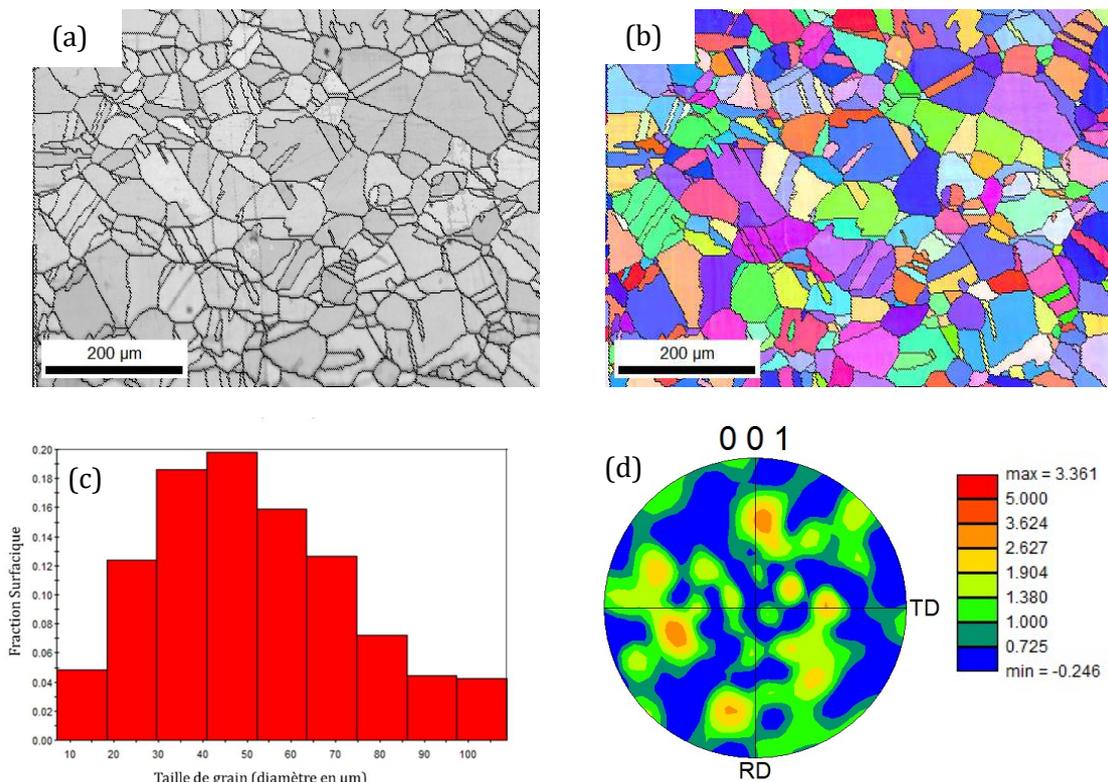


Figure II-3 : Exemple de données obtenues sur une cartographie EBSD : a) Image qualité (IQ), b) Image inverse pole figure, c) Distribution de la taille de grain, d) Analyse de la texture.

Par ailleurs, plusieurs travaux montrent que dans les matériaux de structure c.f.c. tels que les alliages base nickel et austénitiques, la nature des joints de grains joue un rôle déterminant dans les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène ainsi que dans les processus de corrosion intergranulaire. En effet, selon différents paramètres tels que la désorientation entre grains (θ), et l'indice de coïncidence (CSL : Coïncidence Site Lattice), les joints de grains peuvent être classés en deux catégories :

- Les joints de grains spéciaux (Σ) : avec un indice de coïncidence inférieure à $\Sigma 29$ qui sont principalement caractérisés par une faible énergie et faible volume libre et dont la désorientation est accommodée par au moins un réseau de dislocations intrinsèques (GND).

Notons que les joints ($\Sigma 3$) représentent la majeure partie de ces joints de grains. Selon plusieurs travaux, ces joints de grains constituent des zones de piégeage pour l'hydrogène en raison de la présence de réseaux de dislocations,

- Les joints de grains généraux (R) : avec un indice de coïncidence supérieure à $\Sigma 29$, et qui présentent un volume libre et une énergie plus élevée. Selon certains travaux [156], ces joints de grains favorisent la diffusion de l'hydrogène et sont considérés comme des court-circuits de diffusion. Ils sont en revanche sensible à la corrosion intergranulaire [197].

La caractérisation EBSD permet à la fois d'évaluer la désorientation entre grains (Figure II-4-a) et l'identification des indices de coïncidences des joints de grains (Figure II-4- b et c). Ainsi, à l'aide de ces deux paramètres, nous pouvons à la fois évaluer la fraction de chaque famille de joints de grains, et estimer la densité de dislocations intrinsèques (GND).

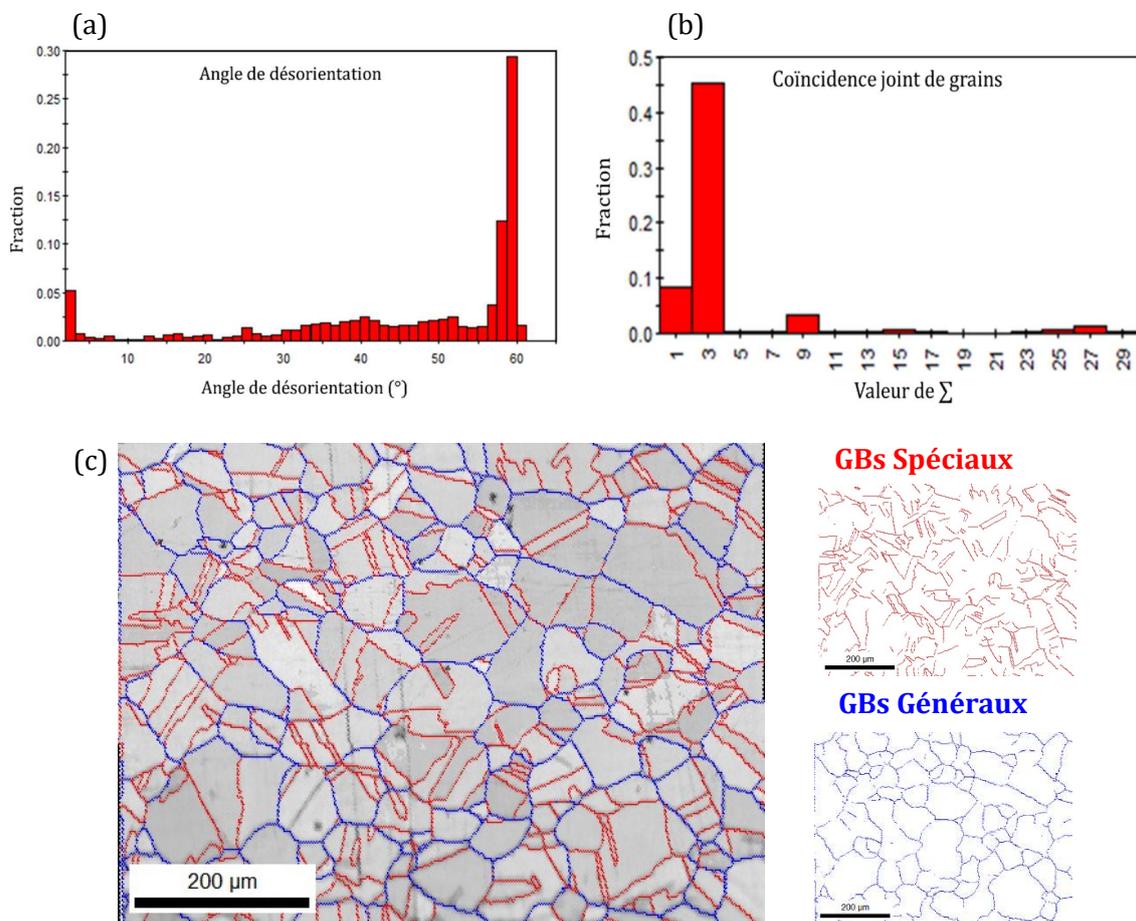


Figure II-4 : a) Angle de désorientation b) Coïncidence des joints de grains c) Réseau des joints de grains généraux et spéciaux.

Nous pouvons constater que la famille des joints de grains spéciaux est majoritairement composée de macles ($\Sigma 3$), de plus, ces joints de grains semblent présenter un faible degré de percolation comme le montre la cartographie sur la Figure II-4-c, alors que les joints de grains généraux (R) semblent présenter une meilleure percolation. Enfin, la répartition des deux familles de joints de grains est de 55% de joints de grains spéciaux et 45% de joints de grains généraux.

D'autre part, à l'aide de la fraction des différents angles de désorientations entre grains (Figure II-4-a), nous pouvons estimer la densité de dislocations intrinsèques (GND) à l'aide de l'équation suivante [156, 198] :

$$\rho_{GND} = \frac{1}{bd} \sum_{i=1}^{n_{GB}} \sin\left(\frac{\theta_i}{2}\right) f_i \quad (II.3)$$

avec n_{GB} le nombre de joints de grains étudiés dans une cartographie, et d la taille de grain moyenne, b vecteur de Burgers ($b \approx 3 \cdot 10^{-10}$ m), et f_i fraction de joints de grains présentant une désorientation θ_i . Dans le cas des matériaux de structure c.f.c., ce modèle géométrique est applicable pour toutes les désorientations inférieures à 15° [199]. Au-delà de ce seuil, l'accommodation de la désorientation peut se faire par d'autres réseaux de dislocations dits secondaires, il devient alors difficile d'estimer la densité à l'aide d'une approche géométrique. Ainsi, à l'aide de l'équation III-3, nous avons évalué une densité de dislocations intrinsèques ou GND moyenne de $4,25 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-2}$.

1.4 Caractérisation par MET

Le microscope électronique en transmission (MET) est un outil couramment utilisé en science des matériaux. Un faisceau d'électrons est focalisé afin de passer à travers un échantillon très fin. Les interactions entre ces électrons et les atomes de l'échantillon permettent d'obtenir des informations sur la structure cristallographique du matériau ainsi que des informations sur les dislocations et joints de grains. Le principe de l'analyse ainsi que le protocole de préparation des échantillons ont déjà été largement détaillés dans des travaux antérieurs issus du laboratoire [22, 113], travaux auxquels le lecteur pourra se référer. Le microscope utilisé dans cette étude est un JEOL JEM 2011 à une tension de 200 kV. Le faisceau électronique est obtenu en chauffant une pointe de LaB_6 . Des échantillons ont été prélevés dans le matériau puis ont été arrondis et amincis (dispositif présenté en Figure II-5-a [113]) par polissage mécanique (jusqu'au grade 4000) pour obtenir des lames de 3 mm de diamètre et d'épaisseur d'environ $100 \mu\text{m}$ (Figure II-5-b [150]). Les lames ont ensuite été percées par attaque électrochimique du cœur vers la surface (TenuPol-5 de Struers Figure II-5-c et d [113, 150]). La méthode consiste à envoyer un jet d'une solution composée de 45% d'acide acétique, 45% d'éthanol et 10% d'acide perchlorique (température : -20°C) en imposant une tension de 20V. Les observations MET s'effectuent alors au bord du trou formé où l'épaisseur est suffisamment faible (environ 150 nm) permettant ainsi la transmission des électrons.

Des clichés MET sur une lame prélevée au cœur d'un échantillon, confirment la structure cristallographique austénitique. De ces clichés, présentés en Figure II-6, peut également être déduite une densité de dislocations intra-grains ou statistiquement stockées (ρ_{SSD}) grâce à la méthode des intersections [22, 150, 200–202].

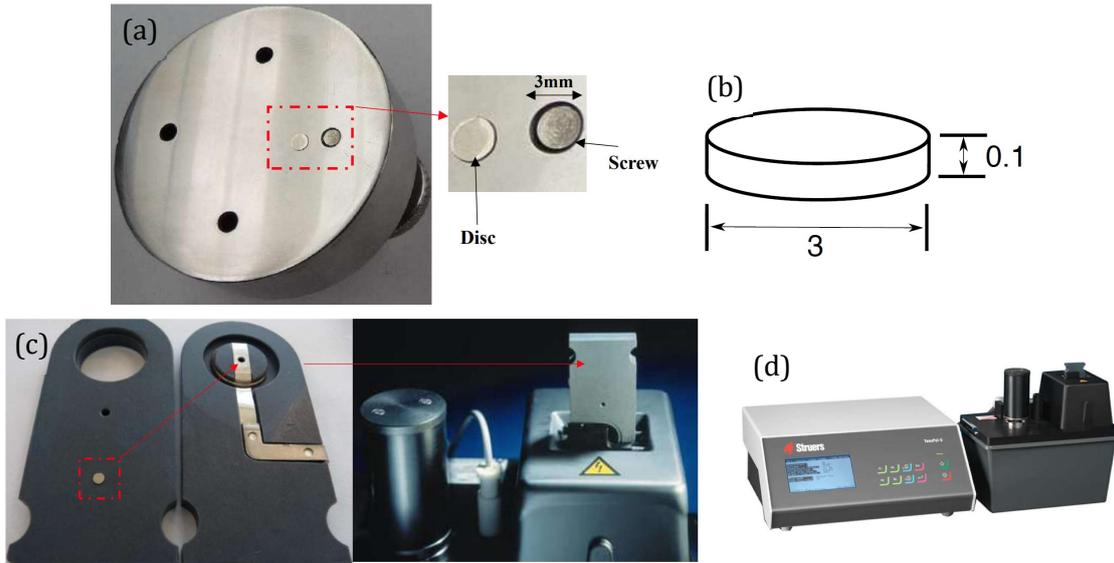


Figure II-5 : Préparation d'une lame MET a) Amincissement de la lame b) Dimension de la lame c et d) TenuPol-5 de Struers [113, 150].

La densité de dislocation correspond à la longueur cumulée de lignes de dislocations l_{cum} par unité de volume V [202]. Une grille de longueur totale L_T est placée sur l'image MET, ainsi le nombre total de dislocations N croisant cette grille peut être déterminé. L'équation (II.3), démontrée dans les travaux de Underwood [203], permet alors de déterminer la longueur totale des dislocations projetée l_{Tp} sur une aire A' de la de la surface observée :

$$l_{Tp} = \left(\frac{\pi N}{2L_T}\right) A' = \left(\frac{\pi N}{2L_T}\right) A \cos \theta \quad (II.4)$$

avec t l'épaisseur de l'échantillon (entre 100 et 200 nm) et θ l'angle d'inclinaison de la lame. En considérant une distribution homogène et isotrope, la longueur cumulée de dislocations peut être exprimée grâce à l'équation (II.5) [203] :

$$l_{cum} = \left(\frac{4}{\pi}\right) L_{Tp} \quad (II.5)$$

En associant les deux dernières équations, la densité de dislocations est obtenue par l'équation (II.6) :

$$\rho = \frac{l_{cum}}{V} = \frac{4}{\pi A t} \times \frac{\pi N}{2L_T} A \cos \theta = \frac{2N \cos \theta}{tL_T} \quad (II.6)$$

Plusieurs grilles d'une longueur totale supérieure à 100 μm ont été placées sur les clichés des échantillons afin d'obtenir les résultats les plus représentatifs possible. Une très faible densité de dislocations statistiquement stockées, d'une valeur d'environ $5 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-2}$ a été obtenue, valeur proche de la valeur de 10^{10} m^{-2} obtenue par Feugas [194] pour le même matériau. De plus, si nous ajoutons à cette densité, la densité de dislocations intrinsèques ou GND évaluée précédemment à l'aide de l'EBSA, nous obtenons une densité de dislocations totale moyenne d'environ $\rho_{tot} \approx 5,4 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-2}$. Cette valeur est également considérée comme très faible, probablement en raison du traitement de recristallisation.

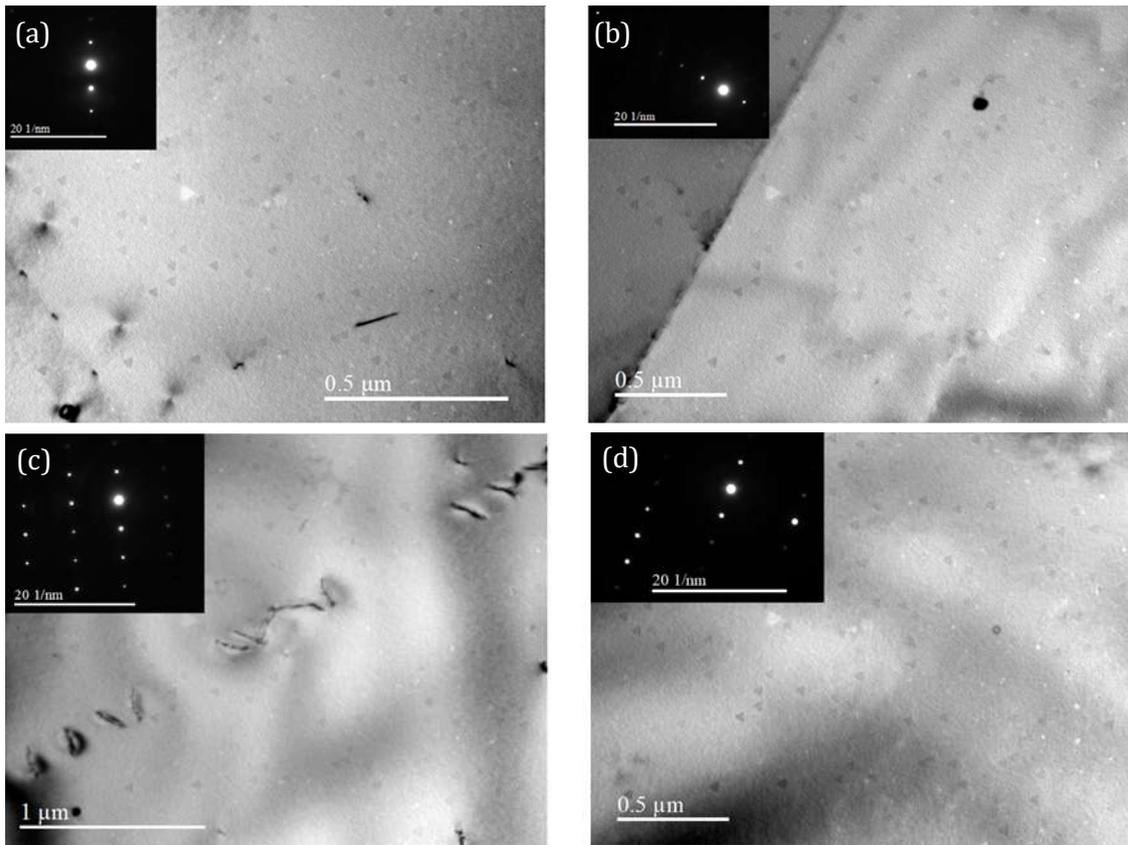


Figure II-6 : Ensemble de clichés MET d'une lame du cœur d'un échantillon d'acier inoxydable austénitique AISI 316L (a) observation au cœur d'un grain selon un $g=(200)$, (b) observation au voisinage d'un joint de grains selon un $g=(111)$, (c) observation de dislocations au cœur d'un grain selon un $g=(111)$, (d) observation au cœur d'un grain selon un $g=(110)$.

2. Méthodes expérimentales

2.1 Méthodes de chargement et de quantification de l'hydrogène

2.1.1) Incorporation d'hydrogène

Les échantillons ont été chargés en hydrogène par voie électrochimique en imposant une polarisation cathodique par l'intermédiaire d'un montage à trois électrodes dans une cellule thermo-staée à double paroi. Ce type de technique est couramment utilisé pour charger un matériau en hydrogène [113, 134–136, 150]. Comme le montre la Figure II-7, la cellule est composée d'une électrode de référence de sulfate saturée (ESS), d'une contre électrode constituée d'une grille de platine (CE) et d'une électrode de travail qui représente l'échantillon d'acier inoxydable AISI 316L à charger. La cellule est reliée à un thermo-cryostat permettant de fixer la température à 50°C (323 K). Les chargements électrochimiques ont été réalisés dans une solution de NaOH à 0,1 mol.L⁻¹. Il est établi que l'hydrogène a une solubilité élevée et un coefficient de diffusion très faible dans les aciers austénitiques [114]. De plus, dans les aciers inoxydables austénitiques, il est difficile expérimentalement d'atteindre la solubilité maximale d'hydrogène par voie électrochimique dans des conditions de température, de densité de courant et de temps raisonnables. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser un promoteur d'absorption type poison

pour accélérer ce processus. Dans cet objectif, nous avons ajouté du thiocyanate d'ammonium (NH_4SCN) à hauteur de 3g.L^{-1} [204, 205].

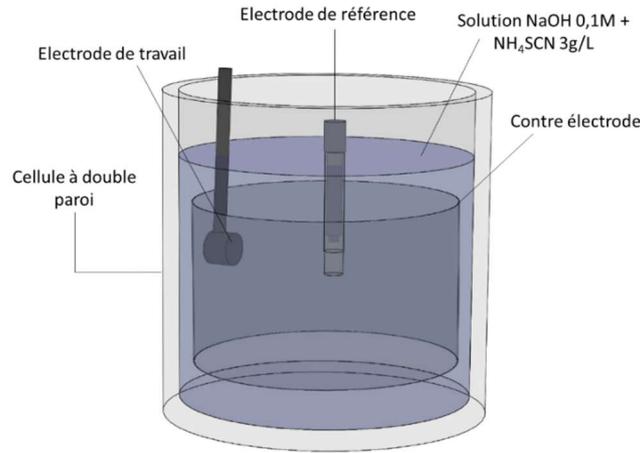
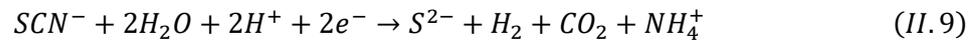


Figure II-7 : Schéma d'une cellule de polarisation cathodique.

Les échantillons sont enrobés dans une résine, la connexion électrique étant assurée par une visse collée (laque d'argent) à l'échantillon. Avant chaque chargement, l'échantillon est poli mécaniquement jusqu'au grade SiC 4000 puis nettoyé à l'éthanol et séché à l'air comprimé. Par ailleurs, le montage est connecté à un potentiostat PARSTAT MC de Ametek permettant d'appliquer une densité de courant de -100 mA.cm^{-2} . Cette densité de courant est fortement cathodique et permet la formation d'une grande quantité d'hydrogène par les réactions de Volmer et Heyrovsky (il est important de noter qu'à une telle densité de courant, la réaction d'Heyrovsky prédomine sur celle de Volmer) :



Ichiba *et al.* propose un double effet permettant d'expliquer l'effet du poison [205]. Après dégradation de ce dernier, des oxydes de sulfure ont été détectés dans la couche passive, facilitant l'absorption d'hydrogène. De plus, d'après l'équation (II.9), le thiocyanate d'ammonium entraînerait la production de dihydrogène en se dégradant :



Martin *et al.* explique plus généralement l'effet d'un poison par l'adsorption d'une espèce jouant ainsi un rôle d'écrantage électronique favorisant l'absorption directe de l'hydrogène sans étape intermédiaire d'adsorption [102]. Notons que des chargements dans un milieu NaOH $0,1\text{M}$ sans thiocyanate d'ammonium ont été réalisés afin d'évaluer la contribution du poison dans le mécanisme d'absorption. De plus, dans chaque milieu, des chargements à différents temps, allant de 3 à 144 heures, ont permis d'évaluer l'évolution de la concentration en hydrogène.

2.1.2) Spectroscopie de désorption thermique (TDS)

La concentration en hydrogène a été évaluée par catharométrie à l'aide de la spectroscopie de désorption thermique (TDS), dont le fonctionnement est décrit dans des travaux antérieurs [156]. L'appareil utilisé dans cette étude est un EMGA-621W de Jobin Yvon Horiba, il est composé

d'un four d'extraction et d'un analyseur d'hydrogène par catharométrie (Figure II-8). La procédure consiste à introduire un échantillon dans le four, suivi d'une montée en température pour extraction des éléments dont l'hydrogène fait partie. Les différents composés des gaz, portés par de l'argon, sont séparés par une série de filtres et une colonne. Un analyseur permet finalement de doser l'hydrogène à l'aide d'une mesure de résistivité donnant un résultat en ppm massique (wppm).

Dans le cadre de ce travail, deux modes d'analyse d'hydrogène ont été utilisés. Un premier mode, appelé ici « fusion totale », consiste à mesurer la concentration totale d'hydrogène en maintenant une température de 2000°C pendant 75 secondes. Le second mode, appelé « rampe », consiste à effectuer une montée linéaire progressive en température, de 84°C à 2000°C, et à suivre l'évolution de la quantité d'hydrogène détectée en fonction de la température. Les spectres obtenus sont généralement composés de plusieurs pics, pouvant être associés à différents processus de piégeage de l'hydrogène [156, 206, 207], cette procédure sera décrite en détail dans le chapitre III afin d'évaluer les différents états de l'hydrogène.

Quel que soit le mode utilisé, la préparation des échantillons est identique. Après chargement électrochimique et avant analyse, les échantillons, de forme parallélépipède 10x4x0,5 mm³ (cf. Figure II-8), sont dés-enrobés et nettoyés aux ultrasons dans un bain d'acétone puis séchés à l'air comprimé. Chaque face est ensuite rapidement (~10 secondes) polie mécaniquement au grade 4000, permettant ainsi d'enlever les espèces de surface telles que les hydroxydes pouvant modifier la mesure réalisée par TDS. Les échantillons sont une nouvelle fois plongés dans de l'acétone jusqu'à analyse.

Dans un premier temps, le mode de fusion totale est utilisé pour établir l'évolution de la concentration en hydrogène en fonction du temps de chargement électrochimique. L'état de référence est établi par dosage d'un échantillon non chargé en hydrogène, dont un exemple est donné en Figure II-8. La concentration en hydrogène obtenue sera soustraite de l'ensemble des concentrations mesurées sur les échantillons chargés en hydrogène. Notons que lors du dosage de l'hydrogène, les différents filtres de la TDS ne permettent pas de découpler l'hydrogène de l'azote. Pour s'affranchir de ce problème, nous avons analysé un échantillon non chargé en hydrogène avec un mode appelé « Hot Oxidizer », qui consiste à chauffer l'un des filtres de gaz contenant un produit oxydant, permettant ainsi de transformer l'hydrogène gazeux en eau. L'eau est ensuite séparée des gaz, permettant ainsi la détection unique de l'azote. Le spectre de désorption de l'azote permettra alors de corriger les dosages de l'hydrogène comme présenté dans la Figure II-8, pour un échantillon d'acier AISI 316L non chargé.

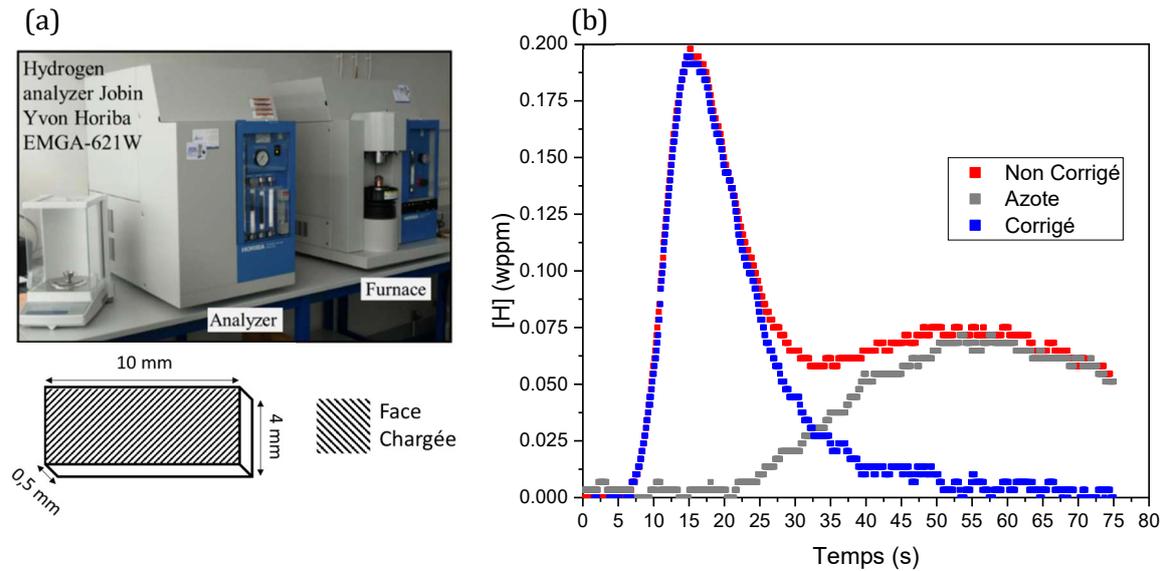


Figure II-8 : (a) Image du dispositif TDS utilisé, (b) Spectre non corrigé de l'hydrogène, de l'azote et corrigé de l'hydrogène d'un échantillon non chargé.

La Figure II-8 précédente montre une concentration en hydrogène non nulle d'un échantillon d'acier AISI 316L non chargé. Certains tests non détaillés ici semblent montrer qu'il s'agit d'espèces de surface (hydroxydes, eau adsorbée...). Pour s'affranchir de ces effets, la concentration en hydrogène obtenue sur un état de référence ($2,9 \pm 0,2$ wppm) sera soustraite de l'ensemble des concentrations mesurées sur les échantillons chargés en hydrogène.

1.2 Méthodes de caractérisation locale de la distribution de l'hydrogène

Ces travaux s'intéressent à l'impact de l'hydrogène sur le comportement en corrosion d'un acier austénitique inoxydable AISI 316L. En raison d'un faible coefficient de diffusion dans ces aciers, la formation d'un gradient de concentration en hydrogène semble probable. La TDS est une technique globale ne permettant pas d'accéder à une mesure surfacique, donc difficilement corrélable aux processus électrochimiques étudiés par la suite. Ces travaux attachent donc une importance particulière à caractériser l'évolution de la concentration d'hydrogène de la surface vers le cœur du matériau à partir de deux techniques : SKPFM et GD-OES.

2.2.1) SKPFM

Afin d'estimer la répartition de l'hydrogène sous la surface chargée et compte tenu des résultats de la bibliographie issue du chapitre I, des profils d'évolution du potentiel de surface ont été tracés sur la coupe transverse d'échantillons chargés à l'aide d'un microscope à sonde de force Kelvin (SKPFM). Il s'agit ici de charger un échantillon pendant un temps défini, d'usiner la coupe transverse, comme présenté en Figure II-9-a, puis de la polir mécaniquement jusqu'au grade 4000.

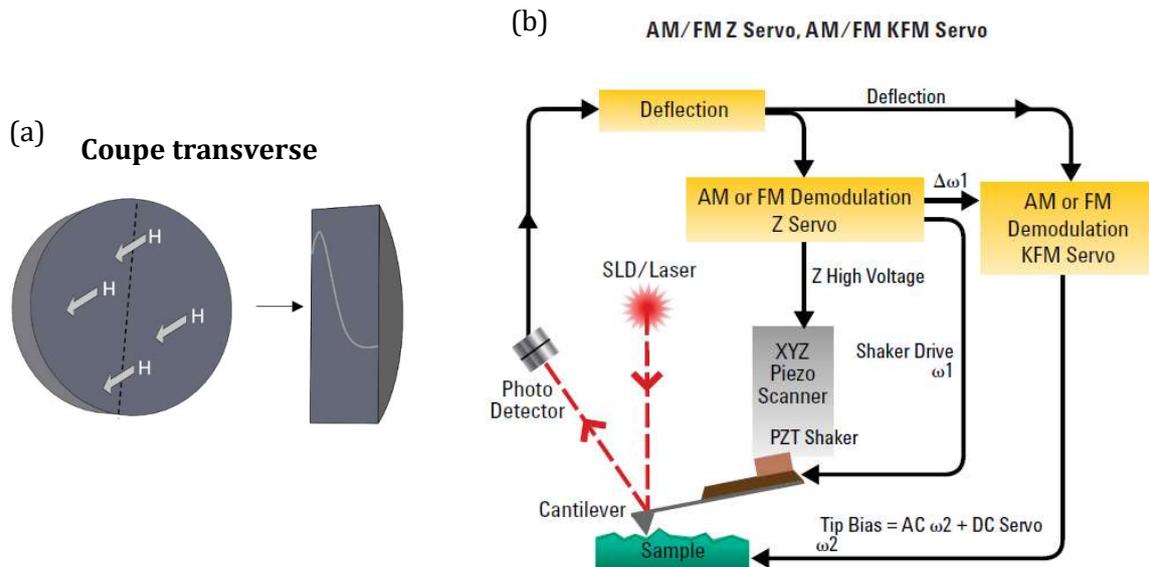


Figure II-9 : (a) Schéma de la coupe transverse pour essai SKPFM. (b) Schéma montrant le principe de fonctionnement du système SKPFM (partie haute) et la topographie AFM (partie basse) [208].

Pour obtenir une surface la plus propre possible, la coupe transverse est polie à la pâte diamantée puis à la polisseuse vibrante (silice colloïdale $0,03 \mu\text{m}$) pendant une nuit. L'échantillon est ensuite nettoyé à l'aide d'eau distillée puis d'éthanol ultra-pur et d'ultra-sons pendant 2 minutes.

La microscopie à sonde de force Kelvin est une technique non destructive et sans contact qui dérive de la microscopie à force atomique (AFM). Le SKPFM permet une caractérisation locale du potentiel de contact entre la surface de l'échantillon et la pointe, et de la topographie avec une haute résolution. L'appareil utilisé est un 5500 LS commercialisé par Keysight, dont le principe de fonctionnement en mode SKPFM est donné en Figure II-9-b.

La sonde utilisée est une pointe conductrice (Si Pt/Ir revêtue de AppNano – ANSCM-Pt). La déflexion du cantilever (levier au bout duquel se trouve la pointe permettant l'analyse de la surface), due aux forces de surface entre la pointe et l'échantillon, est mesurée *via* la réflexion d'un laser sur une photo-diode. Contrairement à de nombreux appareils, ce microscope acquiert le signal de topographie et le signal associé au potentiel de surface en un seul balayage. Un courant alternatif est appliqué au cantilever à une fréquence proche de sa fréquence de résonance mécanique (fréquence de résonance d'environ 61 kHz [209]). Un détecteur synchrone (Lock-in amplifier 1) fonctionnant à cette fréquence permet de mesurer la topographie de la surface par modulation d'amplitude (mode contact intermittent). Simultanément, une autre détection synchrone est utilisée (Lock-in 2) pour les mesures du potentiel de surface. Une différence de potentiel alternative est appliquée à une fréquence de 10 kHz entre l'échantillon et la pointe, ce qui induit une force électrostatique qui provoque une oscillation de pointe à la même fréquence. Une tension continue est superposée à la différence de potentiel alternative afin d'annuler cette oscillation. La tension continue permettant d'annuler cette oscillation, correspond à la différence de potentiel de contact entre l'échantillon et la pointe. Deux images simultanées sont alors

obtenues : l'une représente la topographie de la surface, et l'autre une cartographie des différences de potentiel de contact [210–213]. Cette technique a été largement utilisée pour caractériser la corrosion et les sites de corrosion localisés de certains matériaux [214–217]. Quelques travaux ont été menés permettant de caractériser la localisation ou la désorption de l'hydrogène [91, 218–222], mettant en évidence que la différence de potentiel de contact peut être affectée par la présence d'hydrogène. Le SKPFM est une technique non destructrice sans contact qui dérive du microscope à force atomique (AFM). Le SKPFM permet une mesure de la différence locale de potentiel (CPD) entre une pointe conductrice et un échantillon avec une haute résolution. Le CPD est relié à la différence de travail de sortie entre la pointe et l'échantillon [211] :

$$V_{CPD} = \frac{\phi_{sonde} - \phi_{echantillo}}{e} \quad (II.10)$$

Cependant, les mesures ayant été réalisées à l'air sur une surface recouverte d'un oxyde natif, elle-même recouverte d'une couche d'eau condensée, il paraît difficile dans ces conditions de relier directement les mesures aux travaux de sortie. Plusieurs travaux soulignent que le CPD peut être fortement affecté par la préparation de surface, la température ou encore l'humidité [223]. Pour s'affranchir de ces effets, avant chaque mesure, un échantillon de référence Au-Si-Al (modèle : PFKPFM-SMPL) est systématiquement analysé. Cet échantillon est constitué de bandes d'aluminium et d'or déposées sur du silicium. L'avantage de cet échantillon est que le signal KFM mesuré sur cet échantillon est stable et reproductible, ce qui permet de régler les paramètres d'acquisition du signal KFM. Un exemple de cartographie obtenue est présenté en Figure II-10-a.

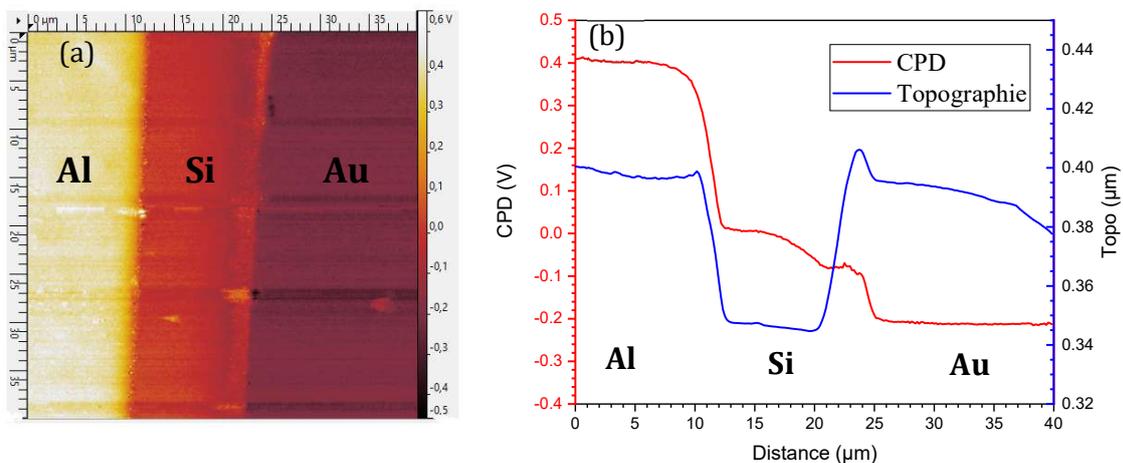


Figure II-10 : Mesure SKPFM réalisée sur un échantillon référence en Au-Si-Al a) Cartographie et microscopie b) évolution du CPD en fonction de la position en x.

Comme le montre la Figure II-10-b, dans nos conditions expérimentales, les différences de potentiel de contact mesurées pour l'or et l'aluminium sont respectivement de $V_{CPD-Au} \approx -0.19 \pm 0.04$ V et $V_{CPD-Al} \approx 0.36 \pm 0.04$ V et semblent indépendantes de la topographie. Même si la relation (II.10) n'est pas rigoureusement valide dans nos conditions, si l'on considère les valeurs de travail d'extraction [104] de l'aluminium (4,2 eV), de l'or (5,47 eV) et du PtIr constituant la pointe (entre 5 et 5,2 eV), il semble cohérent de mesurer une CPD négative pour l'or et positive pour l'aluminium. Ces résultats nous permettent de montrer qu'avec notre système d'acquisition, plus

le travail d'extraction des électrons est faible, plus le CPD est élevé. Pour l'analyse de nos échantillons de AISI 316L, des cartographies de $40 \mu\text{m}^2$, partant de la surface chargée vers le cœur du matériau, seront réalisées sur la coupe transverse préalablement préparée. Une distance de 5 à $10 \mu\text{m}$ se recoupe entre chaque cartographie, permettant ainsi d'obtenir l'ensemble du profil sur une profondeur de plus de $100 \mu\text{m}$. Puis une cartographie au cœur et sur la face de sortie sont réalisées pour comparer avec la zone affectée par l'hydrogène.

2.2.2) GD-OES

La spectroscopie de décharge lumineuse (GD-OES) est une technique de spectrométrie d'émission multi élémentaire. Elle permet une caractérisation simultanée d'une quarantaine d'éléments d'une surface d'un matériau solide. L'application d'une décharge entre l'anode et la surface de l'échantillon (Figure II-11-a), qui constitue la cathode, provoque une érosion de ce dernier permettant ainsi une analyse en fonction de la profondeur atteinte (profils de composition présentée en Figure II-11-b). Les atomes arrachés à la surface lors de l'érosion sont excités à l'aide d'un plasma d'argon, engendrant une émission de photons de longueurs d'onde caractéristiques lors de leur retour à l'état fondamental. Ces photons sont ensuite analysés par spectrométrie optique. Logiquement, le signal détecté est plus intense lorsque la concentration d'atomes présents dans le plasma augmente.

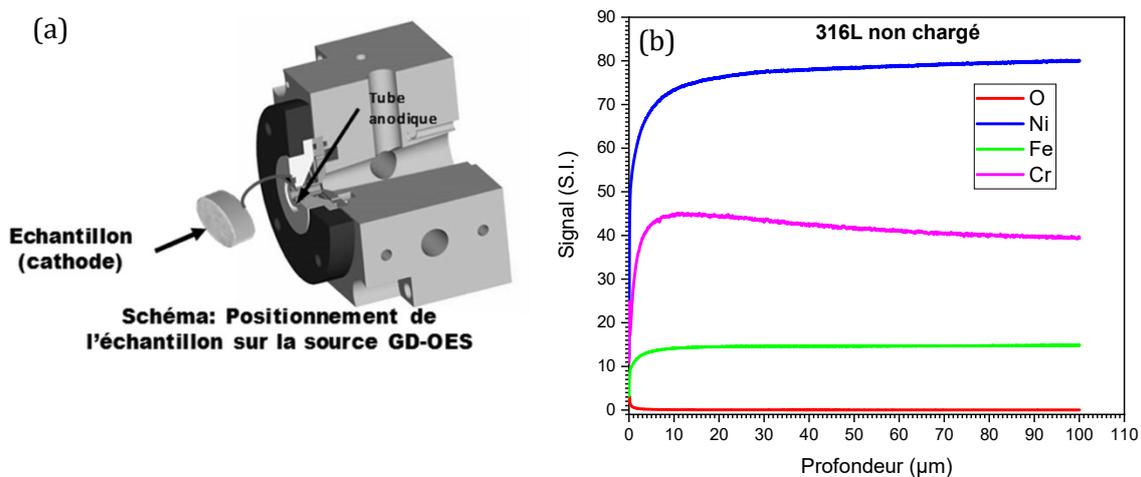


Figure II-11 : a) Principe de fonctionnement de la spectroscopie de décharge lumineuse [224] b) Exemple de profils de concentration de divers éléments issus d'un AISI 316L.

L'un des avantages des techniques à décharge lumineuse est que le système d'abrasion de la surface permet théoriquement d'éviter tout effet matriciel et donc, la génération d'artefacts sur le signal obtenu. La possibilité de régler les paramètres d'abrasion (tension et pression d'argon dans la chambre) combinée à une abrasion rapide (de plusieurs $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$), offrent une érosion relativement homogène évitant ainsi des effets d'abrasion différentielle. L'utilisation d'une gamme étalon d'un élément dans une matrice donnée permet une analyse quantitative. Des études récentes proposent l'utilisation d'une gamme étalon dans le but de séparer les raies optiques du deutérium et de l'hydrogène [225, 226], témoignant ainsi de l'excellente résolution spectrale de

la technique. Néanmoins, aucune gamme étalon n'est pour le moment disponible afin de quantifier une concentration d'hydrogène dans un matériau métallique.

Les profils de localisation de l'hydrogène obtenus par SKPFM ont été vérifiés par GD-OES, permettant une détection directe de l'hydrogène. Cette technique permet donc de détecter et de localiser l'hydrogène sur une profondeur d'abrasion de plus de 100 μm [227, 228]. Les profils des autres éléments (C, O, N, Fe, Cr, Ni, Mn, Mo) ont également été tracés, permettant de vérifier la répartition de ces autres éléments. Pour cette technique les échantillons ont été chargés par polarisation cathodique et polis au grade 4000. Les analyses ont été réalisées dans un premier temps au *CRM Group (Liège, BELGIQUE)* puis dans un second temps, afin d'assurer la reproductibilité, à la *PLateforme Aquitaine de CARactérisation des MATériaux (Université de Bordeaux)*. Dans les deux cas, les appareils utilisés sont des spectromètres Horiba Profiler-2 permettant de fixer une pression de 750 Pa et une puissance d'abrasion de 35 W ou 50 W. La vitesse d'abrasion a ensuite été évaluée par mesure du profil du cratère formé via un *STeP 400* de Anton Paar en mode profilomètre dont un exemple est présenté en Figure II-12. La vitesse d'abrasion obtenue est d'environ 0,03 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

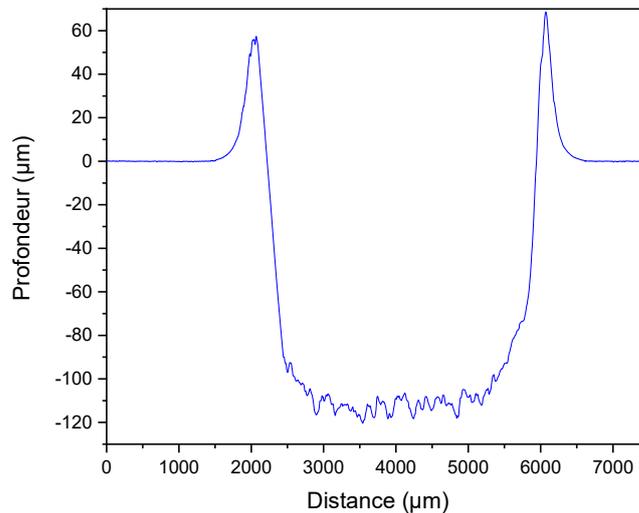


Figure II-12 : Cratère formé par l'abrasion lors d'un essai de GD-OES sur un échantillon non chargé en hydrogène.

2.2.3) Nano-indentation

La nano-indentation instrumentée a été utilisée afin de questionner de potentielles modifications microstructurales induites par le chargement électrochimique. Cette technique permet ici de caractériser l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques de surface de l'acier en identifiant le module élastique ainsi que la dureté à des échelles nanométriques. Un échantillon non chargé en hydrogène sert de référence. Il est comparé à un échantillon ayant subi un chargement cathodique de 72h puis différents temps de désorption (24 heures, 3, 4, 10 et 15 jours). La procédure expérimentale de la nano-indentation instrumentée est largement détaillée dans plusieurs travaux [150, 229, 230], nous n'allons donc que brièvement rappeler le principe de la technique ainsi que la procédure utilisée dans le cadre de ce travail.

La nano-indentation instrumentée est une technique utilisée pour étudier les propriétés mécaniques de petits volumes et de couches minces. De nos jours, cette technique est capable de tester une gamme de propriétés mécaniques telles que le module d'élasticité, le fluage, la fatigue et la résistance aux rayures. Durant un essai de nano-indentation, une pointe (indenteur) est mise en contact avec un échantillon sous une force ou un déplacement contrôlé, comme le montre la Figure II-13-a, qui sont mesurés en continu avec des capteurs et des transducteurs haute résolution. La résolution de la force est de l'ordre du μN et la résolution du déplacement est de l'ordre du nm , les deux sont enregistrés en continu pendant le test et fournissent une courbe charge-déplacement (Figure II-13-b). Cette courbe se compose de trois régions : chargement élastique, chargement élasto-plastique ultérieur, et déchargement élastique. L'analyse de cette courbe, selon différentes méthodes, permet d'accéder à plusieurs grandeurs caractérisant les propriétés mécaniques du matériau étudié telles que le module d'élasticité et la dureté.

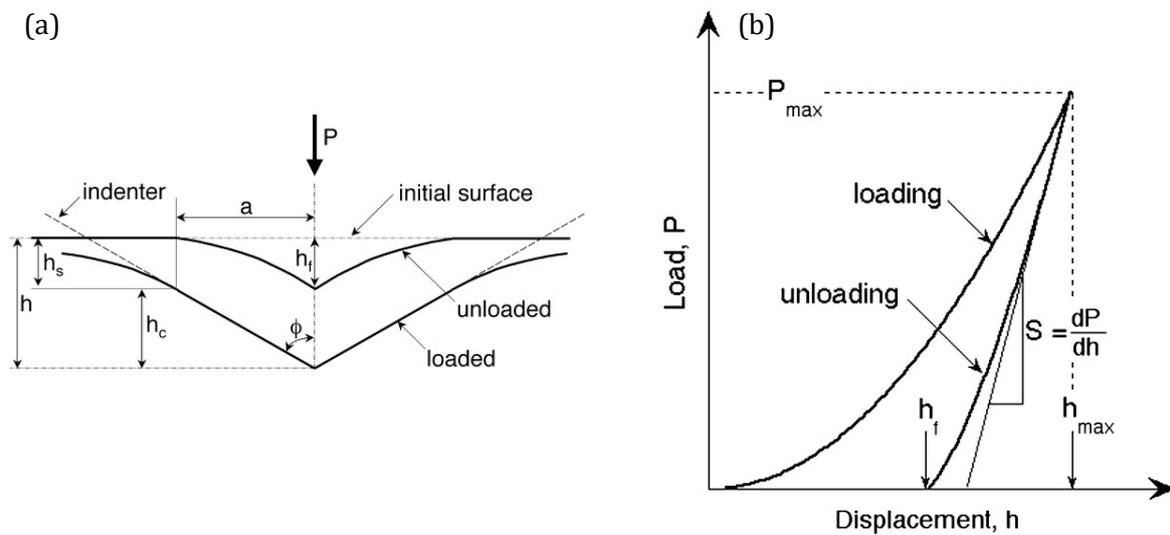


Figure II-13 : a) Schéma descriptif des différentes grandeurs lors d'un essai de nano-indentation b) Schéma d'une courbe force-déplacement avec les différentes grandeurs caractéristiques [231, 232].

Comme indiqué précédemment, à l'aide de cette technique et l'analyse de la courbe force-déplacement, le module d'élasticité dit réduit (E_r) ainsi que la dureté (H_{IT}) peuvent être évalués. L'approche théorique, qui permet la détermination de ces deux grandeurs, est détaillée dans plusieurs études dont les travaux de thèse de Hachet [150]. Dans le cadre de ce travail, la méthode d'Oliver et Pharr [231, 232] est utilisée, celle-ci s'intéresse à la partie décharge, ainsi la dureté et le module réduit peuvent être évalués selon les équations suivantes :

$$H_{IT} = \frac{P_{max}}{A_p} \quad (II.11)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A_p}} \quad (II.12)$$

avec β un facteur géométrique dépendant de la forme de la pointe ou l'indenteur, P_{max} la force maximale atteinte, S la pente de la partie linéaire lors de la décharge (Figure II-13-b), et A_p l'aire

projetée déterminée à l'aide de la profondeur de contact entre l'indenteur et le matériau h_c (Figure II-13-a).

Une phase de calibration est nécessaire afin de tenir compte de l'usure de l'indenteur, permettant de corriger l'aire projetée A_p . Notons que les mesures de nano-indentation instrumentée sont très sensibles à l'état de surface. Pour cette raison, dans le cadre de ce travail, nous avons réalisé un polissage mécanique jusqu'au grade 4000 suivi d'un polissage avec pâte diamantée jusqu'à $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ et une finition par polissage vibrant avec une solution de silice colloïdale $0,03\mu\text{m}$ (*Reflex SPM non cristallising de Presi*).

Le dispositif utilisé est un UNHT³ d'Anton Paar (ancien CSM system) équipé d'un indenteur de type Berkovich couplé à un microscope optique à fort grossissement. Pour chaque état, plusieurs matrices (10×10) de nano-indentation sont réalisées avec une charge maximale de 1 mN et un pas entre indents de $5 \mu\text{m}$. La fonction utilisée (Figure II-14-a) pour chaque indentation consiste en un chargement jusqu'à 1 mN avec une vitesse de 2 mN/min, puis un maintien pendant 10s suivi d'une décharge avec une vitesse de 2 mN/min.

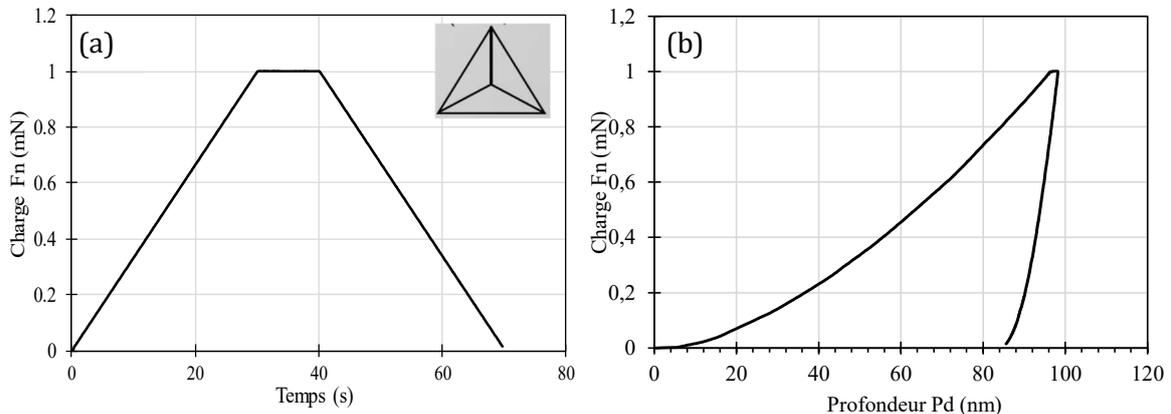


Figure II-14 : a) Fonction utilisée d'un essai de nano-indentation b) Exemple de courbe de force-déplacement.

La Figure II-14-b montre l'exemple d'une courbe force-déplacement (F_n - P_d) obtenue sur l'un des états étudiés. L'analyse de cette courbe à l'aide de la méthode d'Oliver et Pharr [231, 232] permet d'obtenir le module d'élasticité réduit (E_r) et la dureté (H_{IT}).

2.3 Méthodes Electrochimiques : Milieux et montage

2.3.1 Milieux d'études

Comme évoqué dans le chapitre I, les processus de corrosion sont complexes à étudier, et la déconvolution des phénomènes nécessite un choix des milieux et conditions bien précis. Ainsi, dans le cadre de ce travail, nous avons fait le choix d'utiliser deux milieux différents afin de questionner l'influence de l'hydrogène sur les processus de dissolution, passivation, mais également sur le processus de corrosion localisée.

Le premier milieu est une solution de tampon borate désaérée à l'argon de pH 8,4 (soit $12,2 \text{ g.L}^{-1}$ de B(OH)_3 et $19,0 \text{ g.L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Ce milieu est très peu agressif vis-à-vis du film passif et permet la formation d'une couche d'oxyde stable. Il s'agit donc d'un milieu idéal pour étudier la

passivation car les cinétiques de dissolution devraient être limitées. Il a été utilisé dans de nombreux travaux, faisant office de milieu référence pour étudier les couches d'oxyde [52, 70, 99, 170, 181] par différentes techniques électrochimiques comme l'impédance ou les essais Mott-Schottky. Ce milieu permettra donc de questionner nos résultats par rapport à la littérature.

Le second milieu est une solution de chlorure de sodium (35 g.L^{-1} de NaCl) acidifiée. Il a été choisi afin de se rapprocher des conditions d'utilisation des aciers inoxydables en milieu marin, ainsi que dans de nombreuses applications industrielles. La combinaison de chlorure et d'une acidité élevée exacerbe les processus de dissolution et de corrosion localisée. Afin de ne pas modifier la composition chimique de la solution, celle-ci est acidifiée à l'aide d'acide chlorhydrique. Dans un premier temps, plusieurs pH ont été testés, la comparaison des courbes de polarisation dynamique obtenues à ces pH est présentée en Figure II-15. Les essais potentiodynamiques présentés ci-dessous ont été réalisés à la suite d'une polarisation cathodique de 15 minutes à $-500 \mu\text{A.cm}^{-2}$ permettant de réduire l'oxyde natif formé à l'air libre.

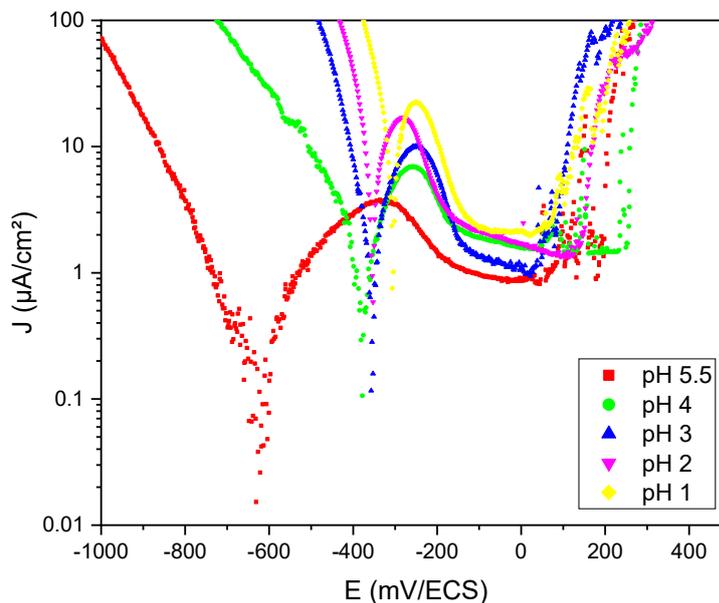


Figure II-15 : Courbe de polarisation anodique d'un acier AISI 316L en milieu NaCl 3.5% acidifié à différents pH et désaéré.

Un pic d'activité important apparaît dès pH 5,5 et s'amplifie avec la diminution du pH. Ce pic témoigne d'une compétition dissolution / passivation. Dans le but de promouvoir la dissolution tout en conservant un film passif relativement stable, un pH de 2 a été sélectionné permettant l'apparition d'un pic d'activité le plus important possible tout en conservant un domaine passif le plus large possible. Le milieu choisi contient donc $3,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NaCl acidifié à pH 2 ($[\text{H}^+] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$). De plus la solution est désaérée avec de l'argon afin d'éliminer les effets de l'oxygène dissous et de faciliter la compréhension des différents phénomènes observés.

2.3.2) Montage électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à partir d'un montage classique à trois électrodes schématisé sur la Figure II-16. Une cellule thermostatée à double paroi de 450 mL a été utilisée pour la majeure partie des essais. Seuls les essais de chrono-ampérométrie destinés aux

analyses par ICP (spectrométrie à plasma à couplage inductif) ont été réalisés dans une cellule de 200 mL. Mis à part le volume, les autres paramètres sont identiques. Un cryostat permet de contrôler la température d'essai qui est fixée à 25°C pour l'ensemble des tests réalisés.

La plupart des essais d'électrochimie ont été réalisés dans les deux milieux d'études décrits préalablement. Pour ces milieux, une électrode de référence au calomel saturé, ECS ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Cl}^-$), dont le potentiel est de $0,241 V_{\text{ENH}}$, a été utilisée. La contre électrode est constituée d'une grille de platine et l'électrode de travail d'un échantillon d'acier inoxydable circulaire de 11,5 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Afin de limiter les effets de l'oxygène dissous en solution, une désaération à l'argon est réalisée pendant 45 minutes avant chaque essai et est maintenue pendant l'essai.

La majeure partie des travaux a été menée sur un potentiostat VSP de Biologic, alors que les essais Mott-Schottky ont été menés sur un Reference 3000 de Gamry instruments, puisque l'appareil propose une meilleure résolution pour ce type d'essais.

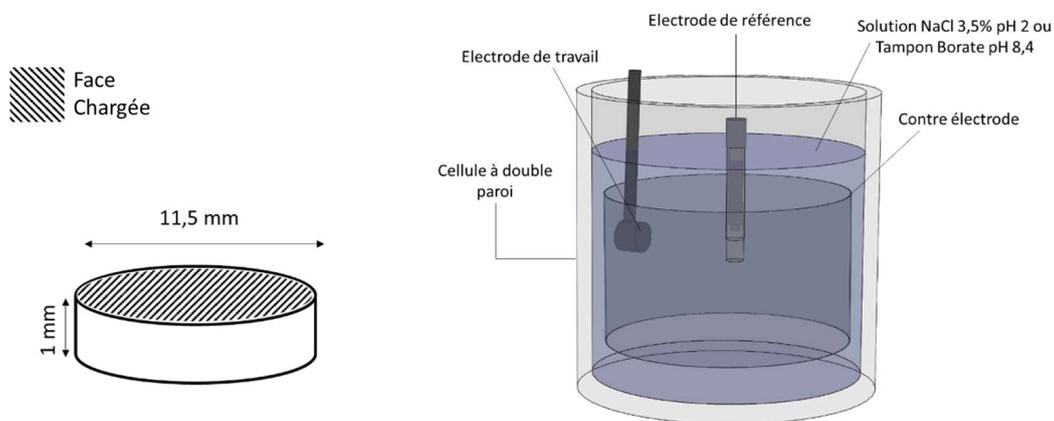


Figure II-16 : Schéma de la dimension des échantillons utilisés dans les tests électrochimiques et de la cellule de tests.

Les protocoles des différentes techniques d'analyses électrochimiques utilisées sont détaillés dans la partie suivante.

2.4 Méthodes Electrochimiques : Etude de la corrosion

2.4.1) Courbes anodiques de Polarisation

Les courbes de polarisation permettent de caractériser le comportement d'un matériau en fonction du potentiel et ainsi de déterminer différents domaines correspondant à une immunité, passivité ou transpassivité, représentés sur le schéma en Figure II-17. Ces domaines permettent d'identifier l'existence de certaines réactions électrochimiques et de caractériser le domaine d'existence du film passif [233].

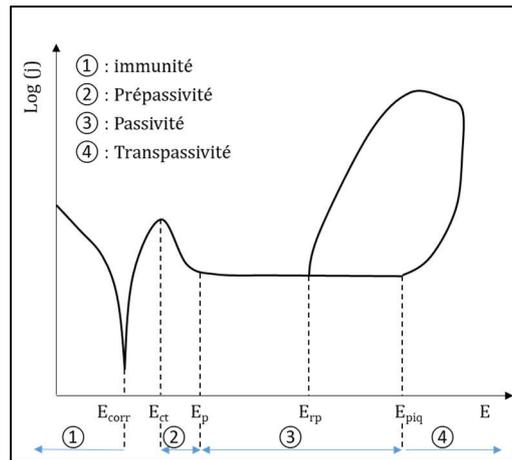


Figure II-17 : Exemple du comportement d'un matériau passivable avec E_{corr} le potentiel de corrosion, E_{CT} le potentiel critique de passivation, E_p le potentiel de passivation, E_{piq} le potentiel de piqûration et E_{rp} le potentiel de repassivation.

Les échantillons ont été polis mécaniquement au grade 4000, puis rincés à l'eau distillée et à l'éthanol et enfin séchés à l'air. Une fois un échantillon plongé dans la solution, une polarisation cathodique à courant imposé (galvanostatique) de $-500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ est maintenue pendant 15 minutes (Figure II-18-a) afin de réduire le film natif d'oxyde formé à l'air [96, 98, 176, 234–242]. La Figure II-18-b montre l'évolution du pic d'activité obtenue par balayage de potentiel après différentes polarisations cathodiques galvanostatiques (allant de $-100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $-700 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) de 15 minutes. Un pic d'activité, témoignant de la compétition entre dissolution et formation d'une couche d'oxyde apparaît après une polarisation à $-100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. La densité de courant de ce pic augmente après une polarisation à $-300 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ puis semble se stabiliser malgré une réduction plus importante, traduisant ainsi une probable disparition de la couche d'oxyde. Afin de ne pas favoriser la formation d'hydrogène à la surface du matériau tout en réduisant l'oxyde natif, une densité de courant de $-500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ est sélectionnée pour réaliser le traitement cathodique pour la suite des essais.

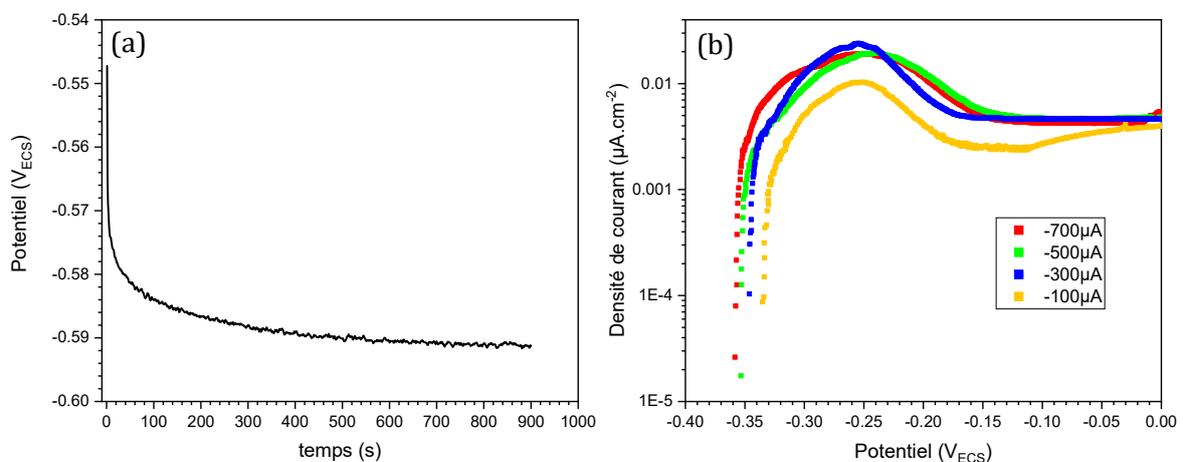


Figure II-18 : a) Polarisation Cathodique à $-500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant 15 minutes. b) Effet sur le pic d'activité de la densité de courant fixé lors d'une polarisation cathodique de 15 minutes avant un balayage en potentiel.

Finalement le balayage vers les potentiels anodiques est réalisé en partant de la dernière mesure en potentiel relevée (à $-500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) à une vitesse de $0,25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Le potentiel de fin de balayage n'est pas fixé mais l'opération est limitée à une densité de courant de $0,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à partir de laquelle un balayage retour est opéré.

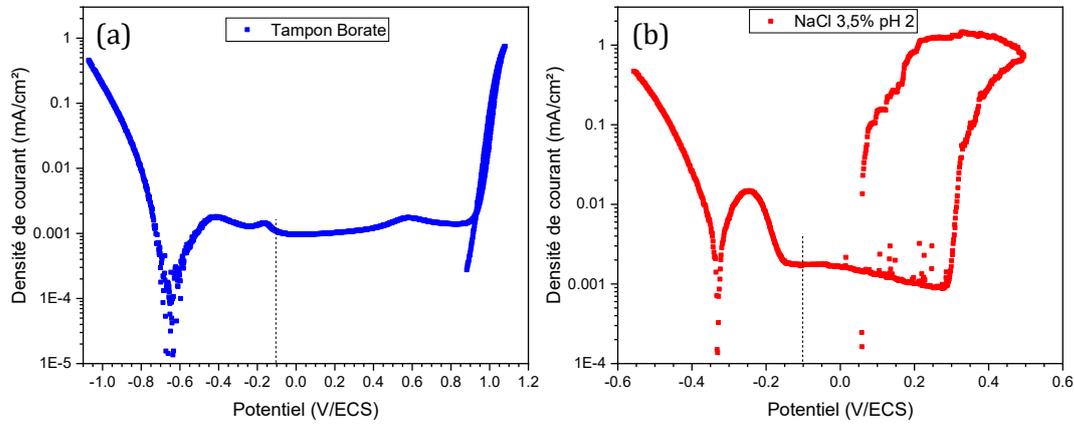


Figure II-19 : Polarisation Anodique d'un acier AISI 316L après une polarisation cathodique (réduction de la couche d'oxyde) : a) en milieu tampon borate et b) NaCl 3.5% pH 2, position de la densité de courant à $-100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

2.4.2) Chrono-Ampérométrie et analyses ICP

La chrono-Ampérométrie est un essai potentiométrique. Il s'agit donc d'imposer un potentiel fixe et d'observer l'évolution du courant jusqu'à l'établissement d'un état stationnaire. Dans le cadre de cette étude, l'objectif est d'observer la formation, la croissance puis l'entretien (état stationnaire) du film passif formé sur un acier inoxydable non chargé et chargé en hydrogène. Après un polissage au grade 4000, suivis de 15 minutes du traitement cathodique préalablement décrit, un potentiel de $-100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ est imposé. Comme le montre Figure II-19, ce potentiel se situe juste à la fin du pic d'activité pour les 2 milieux, au début du palier passif et permet donc la construction d'un film passif stable. Les échantillons arrivent rapidement à un état de stabilité, ce qui permet de relever un courant nécessaire à l'entretien de la couche d'oxyde témoignant de la stabilité du film passif.

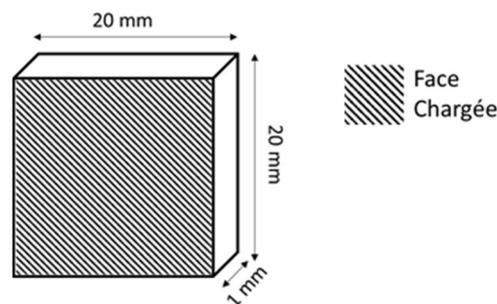


Figure II-20 : Dimension des échantillons analysés par ICP.

Certains échantillons, aux dimensions particulières (carré de 4 cm² de surface, présenté en Figure II-20), ont ainsi été polarisés pendant 4h dans un volume de 150 mL de solution de NaCl 35 g.L⁻¹ à pH 2.

Cette solution a ensuite été analysée par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) permettant de doser les ions en solution. Les analyses ont été effectuées au laboratoire LIENSs de la Rochelle Université, avec l'appareil Vista pro de Varian, couplant le système d'ionisation à un spectromètre d'émission atomique. A la fin des essais électrochimiques, un volume de 50 mL est prélevé de la solution après homogénéisation, celui-ci est dilué par deux avec une solution d'acide chlorhydrique afin de réduire la concentration de NaCl pour descendre sous les seuils tolérés par l'appareil. Les échantillons sont ionisés dans un plasma d'argon puis le retour à l'état fondamental des électrons des atomes excités engendre l'émission d'un photon caractéristique de l'élément. La lumière émise est analysée à l'aide de monochromateurs et d'un réseau polychromateur. L'intensité lumineuse émise par l'élément recherché est alors comparée à celle émise par le même élément dans une solution de concentration connue (issue d'une gamme étalon). Cette gamme étalon est préparée à l'aide de solutions multi-élémentaire contenant, entre autre, du fer, chrome, nickel, molybdène et soufre à différentes concentrations (5 ; 10 ; 50 ; 500 ; 1000 ; 5000 µg.L⁻¹). Par la suite, les éléments analysés sont le fer, chrome, nickel, molybdène et le manganèse. L'intégration de l'aire sous la courbe potentiostatique permet de remonter à la quantité d'électrons échangés pendant la polarisation. Cette charge est composée d'une contribution de la dissolution et d'une contribution de la passivation. L'équation de Faraday permet de remonter, à partir des concentrations en éléments métalliques obtenues par ICP, à une charge de dissolution et de comparer ces valeurs à celles obtenues via l'intégration précédente :

$$\sum m(i) = \sum \frac{Q \cdot M(i)}{F \cdot z(i)} \quad (II.13)$$

avec $m(i)$ la masse d'un produit i détecté en solution, M sa masse molaire, z son degré d'oxydation, F la constante de Faraday et Q la charge.

La chrono-ampérométrie a été couramment utilisée dans ces travaux de thèse, et plus particulièrement avant les essais d'impédance, de Mott-Schottky ou encore de XPS afin d'évaluer la formation et la stabilité du film passif.

2.4.3) Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS)

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS) est un outil d'analyse électrochimique utilisé dans de nombreux champs d'application. Dans le cadre de ce travail, nous l'avons choisi afin de caractériser l'interface Matériau/Electrolyte ainsi que le film passif. Notons que cette technique trouve également des applications dans des études concernant capteurs, sciences biologiques, énergies ou d'autres champs de recherches variés [243]. Elle consiste en l'application d'un signal sinusoïdal de faible amplitude autour d'un potentiel fixe tel que :

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (II.14)$$

avec E_0 le potentiel fixe appliqué au système, ω la pulsation (égale à $2\pi f$, où f est la fréquence associée). La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique reposant sur la mesure d'une fonction

de transfert issue de la perturbation sinusoïdale du potentiel appliqué au système, la réponse du courant prend la forme suivante :

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (II. 15)$$

avec φ le déphasage entre le potentiel et le courant, témoignant de phénomènes plus ou moins rapides. Le balayage en fréquence permet donc de distinguer les phénomènes en fonction de leurs constantes de temps. D'une façon générale, les hautes fréquences correspondent principalement à des phénomènes capacitifs (accumulation de charge sur une interface), les moyennes fréquences à des transferts de charges (réactions dites faradiques) et les basses fréquences à des processus diffusionnels.

Les spectres d'impédance électrochimique sont couramment analysés par association à un circuit électrique équivalent. En effet, les différentes propriétés du système peuvent être décrites par l'intermédiaire d'analogues électriques dont les principaux sont :

- La résistance (R), traduisant des phénomènes bloquants rencontrés par les porteurs de charges,
- l'inductance ($Z = jL\omega$), représente le stockage d'énergie sous forme cinétique, souvent associée à la disposition de couches de surface (adsorption...),
- la capacité ($Z = \frac{-j}{c\omega}$), traduisant une capacité à accumuler les charges au niveau des interfaces ou dans le film passif semi-conducteur.

Cette capacité est souvent considérée imparfaite ce qui se traduit par une distribution de constante de temps sur le diagramme d'impédance dont l'origine est une inhomogénéité de la capacité et donc une dispersion surfacique et/ou normale. Un outil appelé « Constant Phase Element » (CPE) peut alors être utilisé pour simuler au mieux le comportement capacitif du matériau étudié. La CPE peut être exprimée de la façon suivante :

$$Z = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (II. 16)$$

Lorsque α est égal à 1, Q a les dimensions d'une capacité ($F \cdot cm^{-2}$). Cependant, si α est compris entre 0 et 1, Q est exprimé en $F \cdot s^{(\alpha-1)} \cdot cm^{-2}$ avec α étant un paramètre adimensionnel. Cet exposant correcteur permet de traduire le comportement plus ou moins capacitif du système.

La littérature fait état de plusieurs circuits électriques permettant de modéliser le comportement électrochimique des matériaux passifs [34, 66, 87, 145, 175, 181, 215, 234, 244–248]. Les plus couramment utilisés sont présentés en Figure II-21 a) [145, 234, 244, 246] b) [215, 244, 245, 249, 250] c) [244, 245, 247, 248, 251]. L'intérêt de chacun de ces circuits et les choix réalisés dans cette étude seront débattus plus tard.

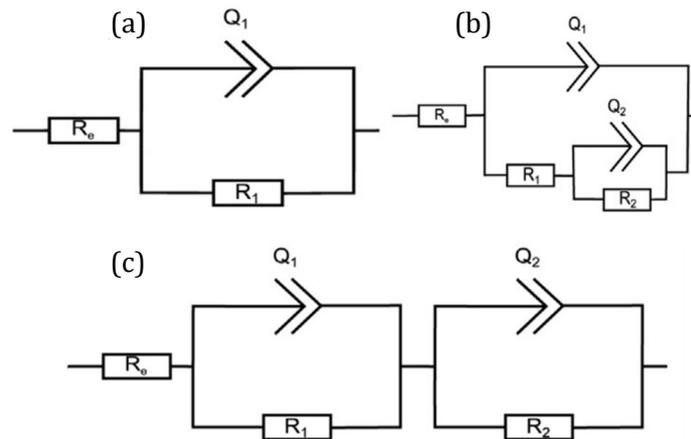


Figure II-21 : Circuits électriques équivalents les plus couramment utilisés dans la littérature a) [145, 234, 244, 246], b) [215, 244, 245, 249, 250], c) [244, 245, 247, 248, 251].

Ici, l'objectif est d'étudier le comportement du film passif avant et après absorption d'hydrogène. Pour obtenir un film passif stable de la façon la plus reproductible possible, l'oxyde natif est réduit par maintien galvanostatique ($-500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant 15 minutes) puis une couche d'oxyde est formée en imposant un potentiel de $-100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ pendant 1h. Les essais EIS ont ensuite été menés en maintenant ce potentiel afin d'étudier la couche d'oxyde formée. Les paramètres expérimentaux permettant de réaliser ces essais sont décrits par la suite.

L'amplitude de variation du potentiel imposé doit être bien choisie puisqu'un potentiel trop élevé entraîne un comportement non linéaire du système étudié alors qu'un potentiel trop faible donnera un mauvais rapport signal bruit. Ici, un courant sinusoïdal d'amplitude de 10 mV a été utilisé.

Le choix de la gamme de fréquences étudiée est très important car elle permet d'englober la majeure partie des phénomènes se déroulant à la surface de l'échantillon. Des fréquences trop élevées donneront des résultats bruités et des fréquences trop basses augmenteront sensiblement le temps d'analyse or les échantillons chargés en hydrogène pouvant désorber, il est nécessaire de rester sur des durées d'analyse contenues. Une fois ces contraintes connues, une gamme de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz a été choisie avec une prise de 10 points par décade.

Dans le but de réduire au maximum le bruit (surtout dans les hautes fréquences), il peut être nécessaire d'ajuster le nombre de périodes de mesure par fréquence (une donnée moyennée sur un plus grand nombre de périodes sera plus précise). Au vue de la vitesse rapide d'acquisition aux hautes fréquences et de premiers résultats particulièrement bruités, une moyenne sur 50 périodes est réalisée sur la gamme allant de 100 kHz à 1 Hz. A cause des temps relativement longs d'analyse des basses fréquences et de résultats bien moins bruités, ce nombre de périodes a été réduit à 6 sur la gamme allant de 1Hz à 10 mHz. Il en découle un temps total d'analyse d'environ 67 minutes (en excluant le temps nécessaire à la formation d'une couche d'oxyde stable), ce qui semble suffisamment rapide vis-à-vis des vitesses de désorption.

2.4.4) Essais Mott-Schottky

Un film d'oxyde contient en général des oxydes et hydroxydes métalliques plus ou moins hydratés et plus ou moins cristallisés. Il peut présenter de nombreux défauts tels que des défauts chimiques (stœchiométrie, éléments de la solution...), des défauts ponctuels (lacunes, éléments interstitiels ou en substitution...), des défauts linéaires (dislocations vis et coin) ainsi que différents défauts cristallins ou volumiques (joints de grains, défauts d'empilement, porosités, précipités...). Peu d'outils permettent une caractérisation fine des défauts présents sur une couche aussi mince. Les défauts dans les couches d'oxyde engendrent la présence de niveaux d'énergie dans la bande interdite modifiant ainsi les propriétés semi-conductrices de l'oxyde. Les analyses Mott-Schottky, cas particuliers de la spectroscopie d'impédance électrochimique, ont été utilisées pour caractériser la densité et le type de dopants (donneurs ou accepteurs) au sein d'un film passif. Ils permettent de mettre en évidence un comportement semi-conducteur d'un matériau et sont donc applicables aux films d'oxyde formés sur les aciers inoxydables. Il s'agit d'étudier la variation de la capacité d'interface en fonction du potentiel appliqué. Les résultats représentent l'inverse du carré de la capacité ($1/C^2$) en fonction de la différence de potentiel entre l'échantillon et l'électrolyte, obtenu par mesure d'impédance à fréquence fixe et potentiel variable [252]. Comme indiqué dans la bibliographie, le modèle des défauts ponctuels, développé par Macdonald [45–48], prédit le transport de charge au travers du film par les lacunes cationiques et anioniques. Les analyses Mott-Schottky sont ici utilisées pour évaluer les effets de l'hydrogène sur les défauts ponctuels présents dans le film passif.

La densité de dopants est un paramètre clef des propriétés conductrices d'un matériau permettant de caractériser un semi-conducteur. Un comportement semi-conducteur de type-n (donneurs d'électrons) peut être causé par des lacunes d'oxygène (considérées comme chargées positivement) ou des éléments métalliques interstitiels (augmentant la concentration d'électrons dans la bande de conduction) [44, 71, 244]. Au contraire, un comportement semi-conducteur de type-p (accepteurs d'électrons) peut être dû à la présence de lacunes métalliques induisant des trous d'électrons [44, 72, 236]. Le comportement respectif d'un semi-conducteur de type-n ou de type-p peut être décrit grâce aux équations (I.19) et (I.20) présentées dans le chapitre précédent [92, 253, 254]. Ces équations sont valables sous plusieurs hypothèses [236, 255]:

- Loin de l'interface, le semi-conducteur et l'électrolyte ont une résistance nulle permettant de s'affranchir des effets de chute ohmique,
- la couche étudiée est parfaitement bloquante,
- la capacité de charge d'espace est bien plus faible que la capacité de la couche d'Helmoltz et toute autre capacité qui deviennent alors négligeables,
- aucun état électronique de surface n'est considéré,
- la constante diélectrique du semi-conducteur est indépendante de la fréquence,
- la conduction électrique est uniquement due à un type de porteur de charge (celui-ci est donc considéré comme largement majoritaire vis-à-vis de l'autre),
- ces porteurs de charge sont répartis de façon homogène dans l'épaisseur,
- l'interface est plane et de surface suffisamment grande, considérée comme infinie.

Afin d'établir le protocole d'essai, il est nécessaire de fixer une gamme de potentiels étudiés et de fixer une fréquence. L'interprétation des résultats nécessite de supposer qu'aucune réaction de corrosion ne se produit lors de l'essai. Pour cela, la gamme de potentiel sélectionnée doit correspondre à des valeurs de très faibles courants (ici le plateau passif). Dans ce but, les essais ont été uniquement menés en solution de tampon borate car le film passif y est supposé bien plus stable. La majorité des études issues de la littérature utilise une fréquence de 1 kHz [9, 66, 96, 174, 191, 235, 237, 241, 242, 256]. Cette fréquence d'oscillation doit être supérieure aux fréquences des réactions des couples redox présents en solution [44]. Cette fréquence peut être sélectionnée, grâce à la Figure II-22-a, en traçant l'évolution de la capacité obtenue lors d'un essai d'impédance en fonction de la fréquence appliquée. Celle-ci est calculée pour le cas d'une électrode bloquante, ce qui revient à considérer une impédance majoritairement capacitive [44, 236, 257, 258] :

$$C = -\frac{1}{2\pi f \text{Im}(Z)} \quad (\text{II. 17})$$

avec f la fréquence et $\text{Im}(Z)$ la partie imaginaire de l'impédance. Le domaine de fréquences applicables aux essais Mott-Schottky correspond alors à de faibles variations capacitives sur une gamme de fréquences. La diminution de la capacité calculée dans le domaine de faibles fréquences est attribuée à la part ionique de la charge d'espace [44, 257, 258]. En effet, la faible mobilité ionique entraînant des variations capacitives uniquement aux basses fréquences car considéré comme un processus lent n'intervenant plus à de plus hautes fréquences. Une capacité stable signifie une absence de contribution de la part ionique de la charge d'espace [258]. La Figure II-22-a témoigne que cette capacité varie de moins de 10 μF par décade autour de cette valeur. La fréquence choisie pour les essais Mott-Schottky est donc de 1000 Hz ce qui permettra une comparaison plus objective avec la littérature [9, 66, 96, 235, 237, 241, 242, 256].

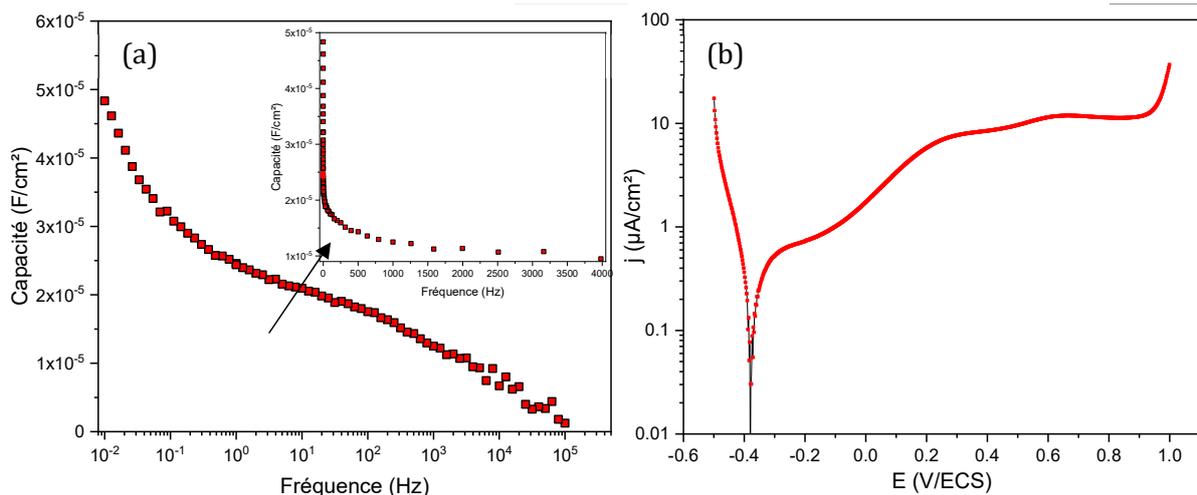


Figure II-22 : Évolution de A) la capacité en fonction de la fréquence (en échelle logarithmique ou non) B) l'intensité en fonction du potentiel.

La fréquence choisie est considérée comme suffisamment haute pour supposer un comportement presque exclusivement capacitif. De plus, la capacité de la couche d'Helmutz est ici

bien plus importante que la couche de charge d'espace, d'où une capacité générale déterminée par la couche de charge d'espace. Les résultats obtenus sont tracés sous la forme de $\frac{1}{C^2} = f(E)$, conformément aux relations (II-17) et (II-18) la pente de la droite permet d'obtenir une concentration de porteur de charge après avoir fixé la constante diélectrique de la couche d'oxyde étudiée. Dans la littérature, cette constante prend des valeurs assez larges allant de 10 à 54 (voir plus) [100, 175, 238, 245, 257, 259, 260], la majeure partie de la littérature récente utilise une valeur de 12 [52, 71, 183, 184, 235, 261] ou 15,6 [40, 87, 96, 98, 191, 257, 262, 263]. Cette seconde valeur est celle sélectionnée dans cette étude.

Le sujet portant sur l'étude des dopants au sein du film passif, celui-ci est réduit par galvanostatique (-500 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant 15 minutes) puis une couche d'oxyde stable est formée en imposant un potentiel de -100 mV_{ECS} pendant 1h avant les essais de Mott-Schottky. Ces derniers ont alors été réalisés à une fréquence de 1000 Hz sur une plage de potentiel allant de -380 mV_{ECS} à 900 mV_{ECS} avec une vitesse de balayage de 2 mV.s⁻¹. La Figure II-22-b, représente un balayage potentiométrique effectué à 2 mV.s⁻¹ après 1h de passivation à -100mV_{ECS} (même vitesse de balayage qu'un essai Mott-Schottky classique). La plage de potentiel choisie pour les essais Mott-Schottky (-380 mV_{ECS} à 900 mV_{ECS}) correspond à une plage de potentiel pour lesquels les courants sont inférieurs à 11 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

2.5 Méthodes de caractérisation locale

2.5.1) Microscopie Electrochimique à Balayage

La SECM (Scanning ElectroChemical Microscope) est souvent utilisée pour caractériser une réactivité interfaciale ou des modifications locales de surface à l'aide d'une microélectrode. La SECM utilise un système à deux potentiostats indépendants l'un de l'autre partageant une même électrode de référence ainsi qu'une même contre-électrode, le système est schématisé en Figure II-23. Un appareil M470 de Biologic est utilisé dans cette étude. Le premier potentiostat permet de contrôler un système classique à trois électrodes composé d'un fil de platine (contre-électrode), d'une électrode au chlorure d'argent (électrode de référence), ainsi que de l'échantillon d'acier AISI 316L (électrode de travail). Le second potentiostat permet de contrôler la sonde micrométrique. Le système est composé d'une microsonde en platine (électrode de travail), un fil de platine (contre-électrode), une électrode au chlorure d'argent (électrode de référence).

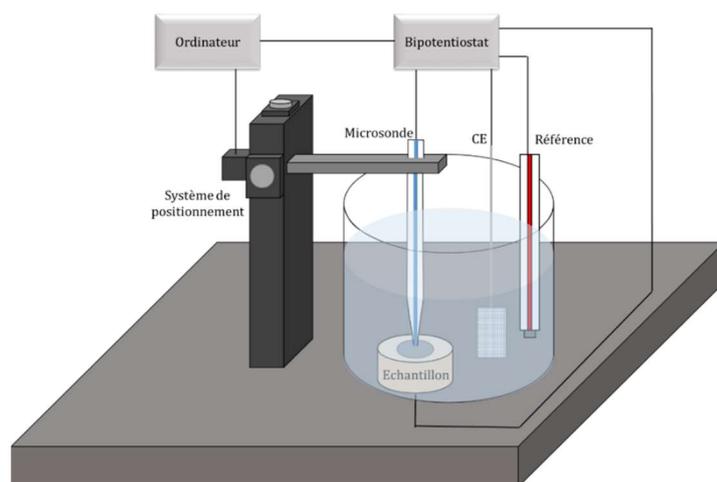


Figure II-23 : Schéma simplifié du dispositif SECM.

La sonde est polarisée afin d'obtenir une réponse stationnaire en courant dont la valeur sera dépendante du coefficient de diffusion et de la concentration de l'espèce électro-active ainsi que du rayon de la sonde utilisée. La résolution des données dépend notamment de la taille de la sonde utilisée et de la distance de positionnement entre la sonde et le substrat (positionnement qui constitue l'une des grandes difficultés de la SECM). Deux modes d'analyse sont régulièrement utilisés en SECM : le mode « Feedback » et le mode « générateur / collecteur » (cf. Figure II-24) [264, 265].

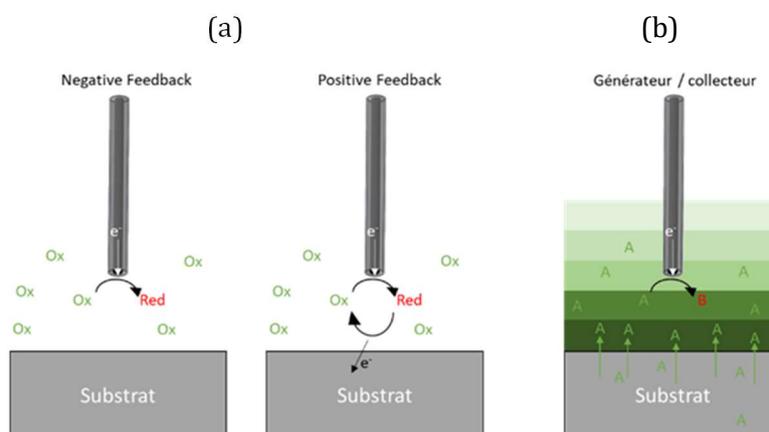
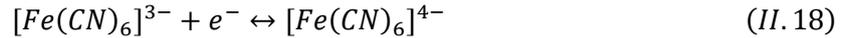


Figure II-24 : Représentation a) des modes « feedback » et b) du mode « générateur / collecteur ».

Si la surface du substrat n'est pas active, l'espèce électro-active est simplement réduite par l'apport d'électrons *via* la microsonde (ou réaction inverse). C'est ce que l'on appelle un feedback négatif. Dans le cas d'un substrat électrochimiquement actif, l'espèce réduite sur la sonde peut être ré-oxidée à la surface du substrat (permettant de témoigner d'une activité oxydante ou réductrice du substrat). C'est le mode feedback positif. Une majeure partie de la littérature utilise le couple ferricyanure / ferrocyanure comme agent médiateur [265, 266]. Ce couple suit la réaction de réduction présentée en équation (II.18) :



Le second mode « générateur / collecteur » (cf. *Figure II-24-b*) consiste à produire une espèce sur l'une des électrodes (par exemple le substrat) et à réaliser la détection sur l'autre électrode (la microsonde). Le système utilisé dans cette étude peut être associé à un mode « générateur / collecteur » puisque l'espèce oxydée proviendra en partie du substrat lors de la désorption d'hydrogène.

En effet, l'objectif de cette étude est d'observer si lors des essais chrono-ampérométrique, une quantité suffisante d'hydrogène est oxydée en surface afin d'être détectée par SECM. Lorsqu'un potentiel cathodique est appliqué sur la microsonde les cations d'hydrogène (H^+) peuvent être réduits en hydrogène gazeux (H_2). L'idée est donc d'utiliser l'hydrogène comme agent médiateur [267-269] :



La *Figure II-25*, montre des résultats obtenus par AC-SECM sur des alliages d'aluminium chargé en H et non chargé [270]. L'essai consiste ici à appliquer une modulation fréquentielle de 100 mV autour du potentiel de corrosion. La réponse relevée correspond à une amplitude de courant qui par la suite est normalisée. Ces essais témoignent que plus la concentration en H^+ à proximité de la sonde est importante, plus le courant normalisé induit est élevé. Une augmentation du courant normalisé est détectée sur la face chargée vis-à-vis du cœur du matériau. Le courant est d'autant plus important que la sonde est proche de la face de chargement. La profondeur de localisation de l'hydrogène semble correspondre aux résultats obtenus par SKPFM, eux-mêmes confirmés par des analyses SIMS [270]. Ces résultats confirment la possibilité d'utiliser la SECM comme un moyen de détecter l'hydrogène même si la procédure et les processus mis en jeu ici sont différents de ceux envisagés dans notre étude.

Par la suite, cette étude présentera les signaux obtenus par SECM sur des échantillons chargés et non chargés en hydrogène. Une cellule de 30 mm de diamètre (pouvant contenir un volume allant de 20 mL à 50 mL), est utilisée dans le cadre de cette étude. L'échantillon est installé dans la cellule avec une solution de chlorure de sodium à 3.5% à pH 2 (acidifiée par HCl) en milieu aéré. Les essais sont conduits à température ambiante. Dans un premier temps, l'échantillon est polarisé à -100 mV_{ECS} ($-61 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$), potentiel correspondant au palier passif (partie anodique de la courbe de polarisation). La sonde est constituée d'un fil de platine d'environ $5 \mu\text{m}$ de diamètre et la distance sonde-échantillon est réglée à $3 \mu\text{m}$ de la surface de l'échantillon. Pour cela, une courbe d'approche est réalisée en suivant l'évolution du courant et en maintenant le potentiel à $-1000 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$. Cette étape consiste en une probable détection de la réduction des ions H^+ et de la réduction de l'oxygène. Les espèces formées ne sont probablement pas ré-oxydées à la surface du matériau traduisant un mode feedback négatif. Un exemple de courbe d'approche est présenté ci-dessous en *Figure II-26*.

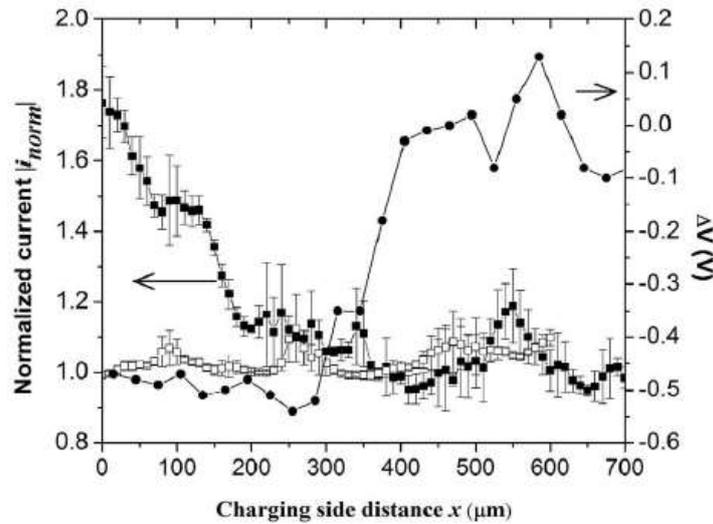


Figure II-25 : Moyenne en y de l'AC-courant normalisé en fonction de la distance x depuis la surface chargée en hydrogène pour un échantillon non chargé (□) et chargé 48h (■) d'un échantillon de AA 2024. Pour comparaison, il est aussi présenté la différence de potentiel SKPFM ($\Delta V = V_{\infty} - V_x$) d'un échantillon de AA 2024 chargé 48h (●) [270].

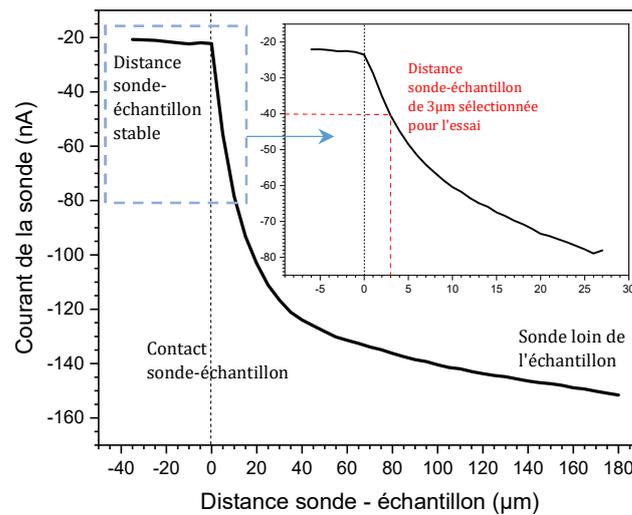


Figure II-26 : Exemple de courbe d'approche de la sonde sur un échantillon non chargé en milieu de chlorure acidifié (pH 2) pour notre alliage.

Le courant se rapproche d'un courant nul au fur et à mesure que la sonde est approchée de l'échantillon jusqu'à atteindre un palier de courant d'environ -20 nA. Celui-ci témoigne du contact entre la sonde et l'échantillon. Le courant n'atteint pas une valeur de 0, valeur attendue dans le cadre d'un feedback négatif [265]. Nous supposons ici que ceci est due à une planéité imparfaite de la sonde dont le contact avec l'échantillon se faisant probablement sur une interface échantillon / verre. La sonde est alors placée à une distance de 3 μm vis-à-vis du début de ce palier.

Alors que l'échantillon est continuellement polarisé à $-61 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (soit $-100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$), le potentiel de la sonde est balayé par voltamétrie cyclique, à une vitesse de balayage de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, en partant de $0 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ à $-1200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ puis un balayage retour est effectué jusqu'à $0 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Le balayage permet de nettoyer la sonde et de passer rapidement dans le domaine cathodique pour

éviter de réduire de grandes quantités d'hydrogène (ce qui modifierait le pH de la solution). La voltamétrie dure 10 minutes et une courbe voltamétrique est réalisée toutes les 30 minutes. Les échantillons non chargés et chargés ont été testés pendant environ 200 h. L'évolution du courant de réduction de H^+ à $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en fonction du temps d'immersion est ensuite tracée.

2.5.2) Spectrométrie photo-électronique X (XPS)

La spectroscopie de photo-électrons induits par rayons X (XPS) est un outil couramment utilisé pour étudier et caractériser les fines couches d'oxyde formées sur une surface métallique par passivation. La résolution en énergie de cette technique nous offre la possibilité de renseigner l'état chimique des espèces étudiées [271–274]. Une analyse fine des spectres conduit à déconvoluer les pics selon les états de valence d'un élément et donc de son énergie de liaison (Binding Energy – BE), permettant par exemple de distinguer l'état métallique de différents états oxydés du fer, du chrome ou encore du nickel. Les spectres XPS peuvent également être un moyen de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde analysée. Pour cela, il est possible d'utiliser une méthode mathématique ne nécessitant pas une variation de l'angle d'incidence. Cette dernière est basée sur les ratios d'intensité entre pics métalliques et pics d'oxyde [273, 275–277]. Une seconde méthode consiste à reconstituer les profils de concentrations des différents éléments chimiques par alternances successives de cycles d'analyse et d'abrasion de couches grâce à un bombardement d'ions argon [40, 66, 275, 278]. Afin de déterminer avec précision la vitesse de décapage, il est nécessaire d'effectuer une calibration et de mesurer la profondeur du cratère d'abrasion.

L'appareil utilisé dans cette étude est un spectromètre Thermo Scientific K-Alpha équipé d'une source de rayons X Aluminium $K\alpha$ mono-chromatisée et les essais ont été réalisés à la Plateforme Aquitaine de Caractérisation des MATériaux (*Université de Bordeaux*). Le spot d'analyse est de $150 \mu\text{m}$ et la surface de l'échantillon et l'analyseur des photo-électrons forment un angle θ de 90° . Chaque échantillon est analysé en surface puis en profondeur par décapages successifs de 1 seconde par une source d'ions Ar^+ . Ce temps de décapage devrait théoriquement permettre de retirer $0,3 \text{ nm}$ de matière (soit environ une couche atomique). Afin d'évaluer la vitesse d'abrasion, un échantillon a subi un bombardement de 5000 s permettant ainsi, d'obtenir le cratère présenté en Figure II-27 grâce à un profilomètre mécanique Anton Paar STeP E400.

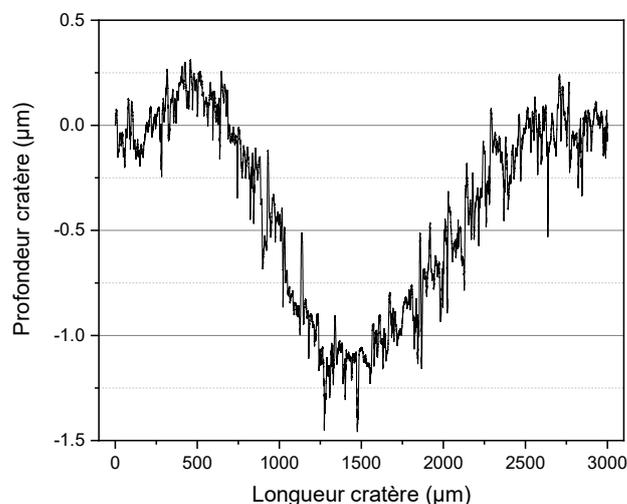


Figure II-27 : Profil du cratère obtenu après 5000 secondes de bombardement aux ions argon.

La profondeur du cratère est estimée à 1,11 μm correspondant à une vitesse d'abrasion moyenne de 0,22 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Afin d'estimer la vitesse d'abrasion de la couche d'oxyde, nous supposons que celle-ci soit égale à celle de l'alliage.

La XPS est une technique ayant une grande sensibilité de surface. Seuls les premiers nanomètres sous la surface permettent une photo-émission sans perte d'énergie. Les photons générés par un canon à rayons X à anode en aluminium ont une énergie caractéristique de 1486,6 eV et engendrent 95% des émissions d'électrons à des profondeurs inférieures à 10 nm. La profondeur d'analyse est fonction de l'énergie de liaison d'un atome d'où provient la photo-émission et peut être bien inférieure à 10 nm. Chaque élément peut présenter une gamme d'états électroniques sensible à une excitation par rayon-X, par exemple, le phosphore peut être utilisé dans ces états de transition 2s et 2p pour une quantification. Le plus propice sera celui dont l'aire est la plus importante s'il n'est pas parasité par les signaux d'autres éléments.

Un spectre électronique est obtenu en enregistrant un signal représentant le nombre d'électrons émis depuis un échantillon sur une plage d'énergie cinétique donnée. L'énergie de ces électrons, excités à l'aide de photons d'une énergie particulière, dépend de la différence entre un état électronique initial et un état final du système (lorsqu'ils sont bien définis, un unique pic apparaît). Pour un élément, l'état initial du système électronique a un niveau d'énergie commun quel que soit l'état final auquel il accède. L'absorption d'un photon engendre l'émission d'un électron depuis l'état initial avec une énergie cinétique caractéristique de l'un des états finaux disponibles pour le système électronique. Ces états finaux sont influencés par les sous-états électroniques, et la séparation d'énergie résultant du couplage spin-orbite. Il en résulte l'apparition de doubles pics sur les spectres XPS.

Les échantillons analysés ont été préalablement chargés (à $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 50°C pendant 72h dans $\text{NaOH } 0,1\text{M} + \text{NH}_4\text{SCN } 3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) ou non en hydrogène. Puis l'oxyde natif a été réduit par chrono-potentiométrie (15 minutes à -500 mV vis-à-vis de l'OCP) et enfin un oxyde stable a été formé par chrono-ampérométrie (1h à $-100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ et 25°C) dans les deux milieux d'études. Le film d'oxyde natif d'un échantillon poli et non passivé a également été caractérisé. Les échantillons sont ensuite nettoyés à l'eau milli-Q avant d'être séchés et enfermés dans des sachets de gaz inerte (argon) pour ne pas altérer les films passifs formés.

Pour chaque échantillon, un nettoyage par bombardement d'ions Ar^+ est initialement réalisé afin de retirer la couche importante de pollution (notamment du carbone comme en témoigne plus loin la Figure II-29-c) en surface de l'échantillon. Un premier spectre est acquis avant abrasion puis un spectre est acquis toutes les secondes pour un total de 8 secondes d'abrasion, enfin une abrasion de 10 secondes supplémentaires suivie de l'acquisition d'un spectre, permet une analyse du « cœur » du matériau. Pour chaque analyse, un balayage rapide en énergie avec un pas de 1,0 eV (appelé « Survey ») permet d'identifier les éléments présents sur une gamme d'énergie de liaison comprise entre 0 et 1200 eV. Une analyse plus précise de certains éléments peut être faite par l'intermédiaire de spectres haute résolution. Les régions du Fe2p, Cr2p et O1s sont acquises par 3 scans chacune avec un pas de 0,15 eV. Les régions du C1s, Mo3d, Ni2p, B1s, Cl2p sont acquises par 2 scans chacune avec un pas de 0,2 eV.

Les spectres des différentes régions sont analysés indépendamment les uns des autres après soustraction du bruit de fond par la méthode de Shirley. La modélisation par l'intermédiaire de courbes Gaussiennes-Lorentziennes permet de différencier les états de valence de chaque

élément. De plus, les modèles tiennent compte de l'asymétrie prononcée des éléments métalliques. Ces modélisations ont été réalisées à l'aide du logiciel XPSPEAK41.

Dans un premier temps, pour chaque élément et chaque échantillon, le spectre présentant le temps d'abrasion le plus long (18 secondes soit 4,18 nm d'abrasion) a été analysé afin d'ajuster les paramètres correspondant aux asymétries des pics des métaux. Puis les différents temps d'abrasion ont été analysés permettant ainsi de reconstituer les profils de concentration des différents éléments à différents états d'oxydation.

En tant qu'exemple, nous présentons ci-dessous les modèles utilisés pour modéliser les spectres des différentes régions d'un acier inoxydable austénitique AISI 316L non chargé en hydrogène et passivé 1h à $-0.1 V_{ECS}$ en milieu tampon borate. La Figure II-28 relate les spectres après 1 et 18 secondes d'abrasion de l'échantillon sur une gamme d'énergie de liaison allant de 0 eV à 1200 eV. Ces spectres généraux permettent de déterminer les différents éléments présents à la surface repérés par leurs niveaux de cœur C 1s, O 1s, Fe 2p, Cr 2p, Ni 2p et Mo 3d. Ici une diminution du pic de l'oxygène et une augmentation du pic du fer et du nickel peuvent déjà être constatées après 18 secondes d'abrasion. Les spectres des différentes régions correspondantes aux éléments identifiés ainsi que les modèles appliqués sont présentés sur les Figure II-29 à 34. Premièrement, la Figure II-29 (a, b, c) présente le signal obtenu dans la région d'énergie de liaison allant de 290 à 280 eV, attribué à une pollution au carbone (C 1s). La pollution est particulièrement importante sur le spectre réalisé avant toute abrasion (Figure II-29-c), justifiant ainsi le premier décapage au ions Ar^+ . Cette dernière est déconvoluée de la manière suivante [272, 275, 279, 280] : un pic vers 285,0 eV attribué à des liaisons de type alkyle (C-C, C-H) issues de polluants de surface, un second pic vers 286,3 eV, attribué aux éthers ou alcool (C-O-C, C-OH), également issus de polluants de surface. Les analyses réalisées avant bombardement d'ions argon présentent toutes, deux pics supplémentaires vers 287,5 eV et 289,1 eV attribués respectivement à des doubles liaisons carbone-oxygène (C=O) ou à des groupements oxygène-carbone-oxygène (O-C-O) ou carboxyliques (O-C=O). Il s'agit également de pollution de surface.

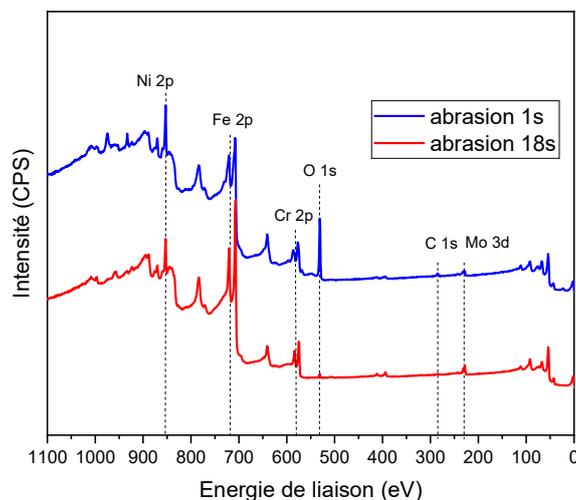


Figure II-28 : Spectres généraux XPS d'un acier AISI 316L passivé 1h à $-0.1 V_{ECS}$ en solution tampon borate après 1 et 18 secondes d'abrasion.

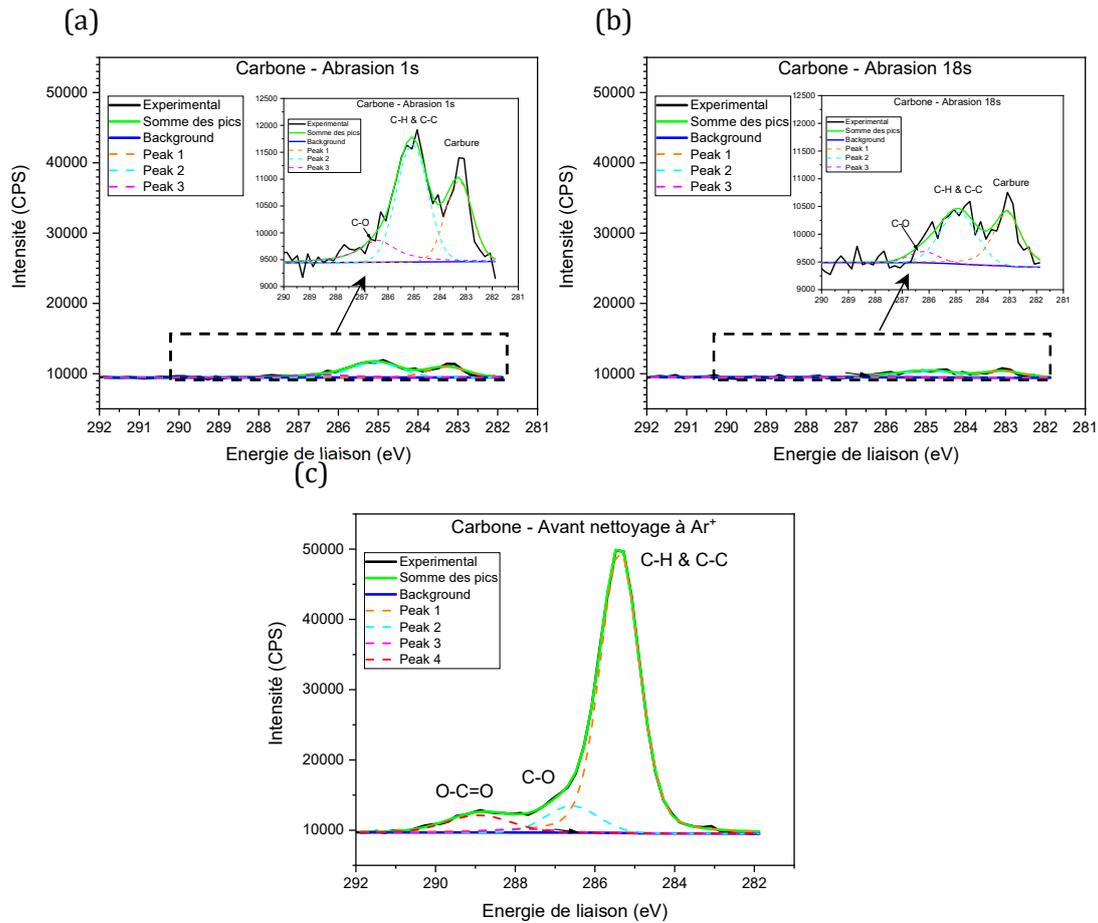


Figure II-29 : Spectres XPS d'un acier AISI 316L passivé 1h à $-0.1V_{ECS}$ en milieu tampon borate avec déconvolution des pics par minimisation de la différence entre la somme des pics théoriques et les valeurs expérimentales du carbone 1s après a) 1 seconde, b) 18 secondes d'abrasion et c) avant le premier nettoyage au ions Ar^+ .

L'ensemble de ces pics diminue sensiblement après 18s d'abrasion sans disparaître complètement, ce qui peut être dû à des effets de rugosité. Enfin, après bombardement d'ions argon, une contribution vers 283,2 eV apparaît. Celle-ci correspond probablement à des carbures [275]. Les analyses microscopiques, DRX et MET n'ayant pas montrées la présence de tels composés dans la structure de l'échantillon et ceux-ci n'apparaissant qu'après un premier temps d'abrasion, il peut être supposé que l'apport d'énergie par bombardement d'ions Ar^+ engendrerait la formation de carbures en surface [281].

La région comprise entre 536 à 526 eV, présentée en Figure II-30 (a, b) ci-dessous, est attribuée à la contribution de l'oxygène (O 1s). Cette contribution est divisée en 3 pics. Les deux premiers pics, situés respectivement vers 530,3 eV et 531,8 eV, sont attribués aux oxydes métalliques (O^{2-}) et aux hydroxydes (HO^-) [40, 271, 276, 279, 282–284]. Le troisième pic situé vers 533,2 eV est occasionnellement attribué à la contribution de l'eau [40, 282, 283], mais la présence de polluants associés au carbone incite ici à attribuer cette contribution à des liaisons covalentes carbone-oxygène [274, 280, 285]. L'abrasion induit une importante diminution de l'intensité du signal.

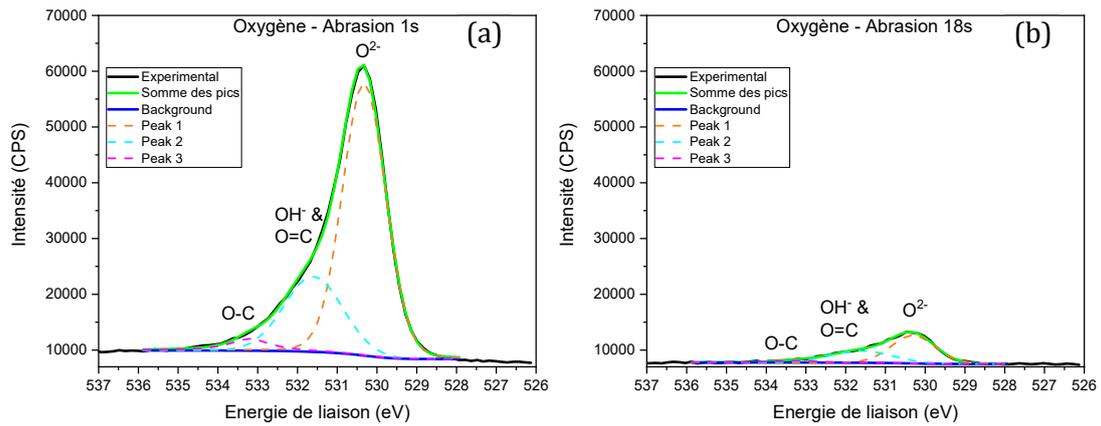


Figure II-30 : Spectres XPS d'un acier AISI 316L passivé 1h à $-0.1V_{ECS}$ en milieu tampon borate avec déconvolution des pics par minimisation de la différence entre la somme des pics théoriques et les valeurs expérimentales de l'oxygène 1s après a) 1 seconde et b) 18 secondes d'abrasion.

La contribution du fer (Fe 2p), présentée en Figure II-31 (a, b), se situe pour des énergies de liaison entre 700 et 730 eV permettant de mettre en évidence plusieurs états d'oxydation. Le premier pic, situé vers 707,0 eV, est de forme asymétrique et correspond au fer à l'état métallique ($Fe^0 2p_{3/2}$) présent sous la couche d'oxyde [40, 144, 278, 279, 283, 284]. Les pics observés vers 709,1 et 711,5 eV sont attribués respectivement aux états oxydés du fer 2+ ($Fe^{2+} 2p_{3/2}$) et 3+ ($Fe^{3+} 2p_{3/2}$) [40, 144, 274, 278, 279, 283–286]. Les deux pics suivants vers 714,2 et 718,5 eV sont attribués à des pics satellites des oxydes de fer [40, 274, 285–287]. Les pics situés entre 730 et 719 eV correspondent aux contributions $2p_{1/2}$ des différents états d'oxydation mentionnés précédemment. Le spectre montré en Figure II-31 (b) est obtenu après 18 secondes d'abrasion et correspond donc à la contribution du fer sans couche passive. Néanmoins, les simulations présentent des pics attribués aux oxydes dont la présence est nécessaire pour obtenir une modélisation correcte. Ils ne témoignent probablement pas de la présence d'oxyde mais plutôt du compromis nécessaire sur la ligne de base afin de tenir compte du chevauchement de pic $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ dans le cadre de l'étude d'oxyde de fer.

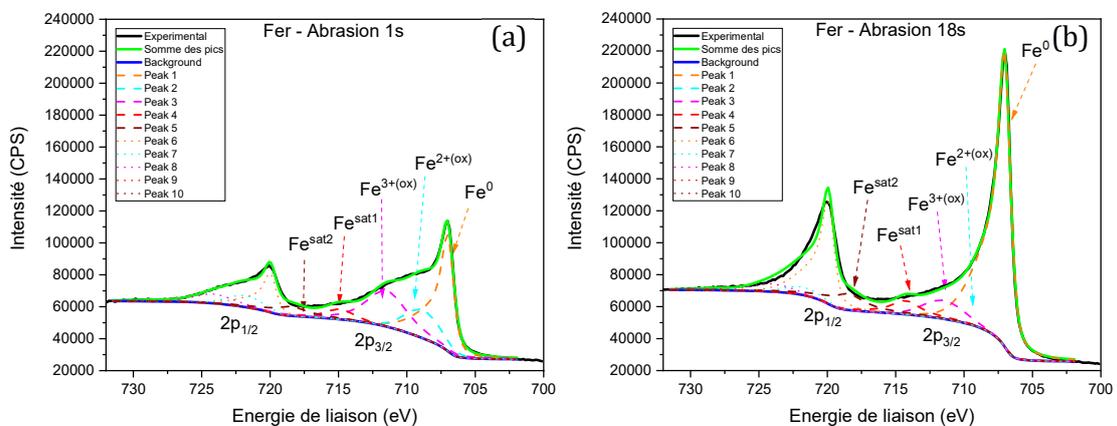


Figure II-31 : Spectres XPS d'un acier AISI 316L passivé 1h à $-0.1V_{ECS}$ en milieu tampon borate avec déconvolution des pics par minimisation de la différence entre la somme des pics théoriques et les valeurs expérimentales du fer 2p après a) 1 seconde et b) 18 secondes d'abrasion.

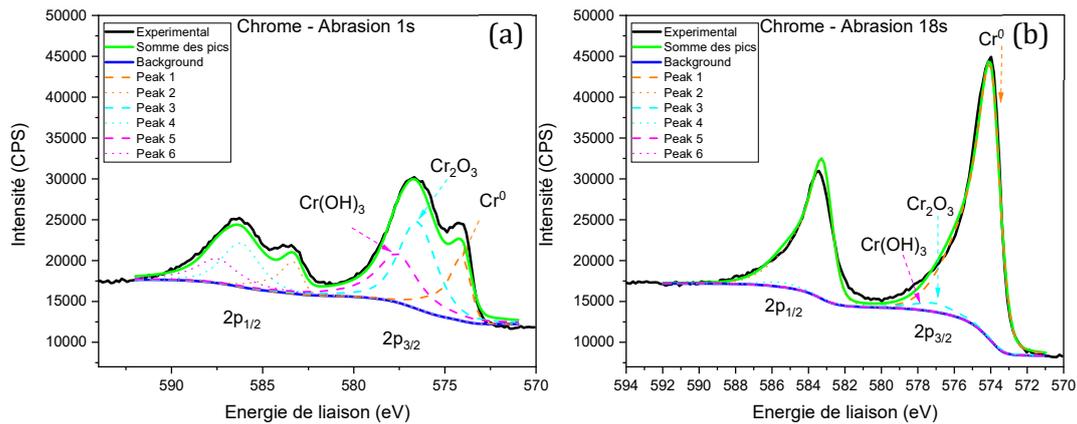


Figure II-32 : Spectres XPS d'un acier AISI 316L passivé 1h à $-0.1V_{ECS}$ en milieu tampon borate avec déconvolution des pics par minimisation de la différence entre la somme des pics théoriques et les valeurs expérimentales du chrome 2p après a) 1 seconde et b) 18 secondes d'abrasion.

La Figure II-32 (a, b) montre la région de contribution du chrome située entre 595 et 570 eV. Comme pour la contribution du fer, plusieurs états d'oxydation peuvent être mis en évidence. Le pic asymétrique vers 574,1 eV correspond à la contribution du chrome métallique (Cr^0 $2p_{3/2}$) présent sous la couche d'oxyde. Les pics situés vers 576,5 et 577,6 eV sont attribués respectivement au chrome 3+ (Cr^{3+} $2p_{3/2}$) sous sa forme oxyde Cr_2O_3 et sous sa forme hydroxyde $Cr(OH)_3$ [40, 271, 276, 278, 279, 282–284, 288–290]. Les 3 pics suivants (entre 588 et 583 eV) représentent les contributions $2p_{1/2}$ des différents états d'oxydation du chrome. Ici aussi, une légère contribution des oxydes après 18 secondes d'abrasion est nécessaire pour que la modélisation s'accorde avec les résultats expérimentaux. Néanmoins, comme dans le cas du fer, ces contributions ne témoignent probablement pas de la présence d'oxyde après ces durées d'abrasion.

La région comprise entre 880 à 850 eV, présentée en Figure II-33 (a, b), est attribuée à la contribution du nickel (Ni 2p). Contrairement au chrome et au fer, les oxydes de nickel sont présents en quantité très faible à peine détectable par XPS. Par conséquent, le pic asymétrique situé à 852,9 eV est attribué au nickel métallique et le pic à 859,0 son satellite [144, 278, 279, 282, 283, 290]. Un petit pic vers 855,7 eV est attribué à Ni^{2+} sans distinguer les oxydes des hydroxydes mais sa contribution est particulièrement faible [144, 278, 284, 290, 291]. Mis à part une légère augmentation de l'intensité du pic métallique, le temps d'abrasion influence peu le spectre du nickel, laissant penser que celui-ci est peu présent sous forme d'oxyde dans le film passif, en accord avec la littérature [73, 90, 144, 278, 282, 283, 292, 293].

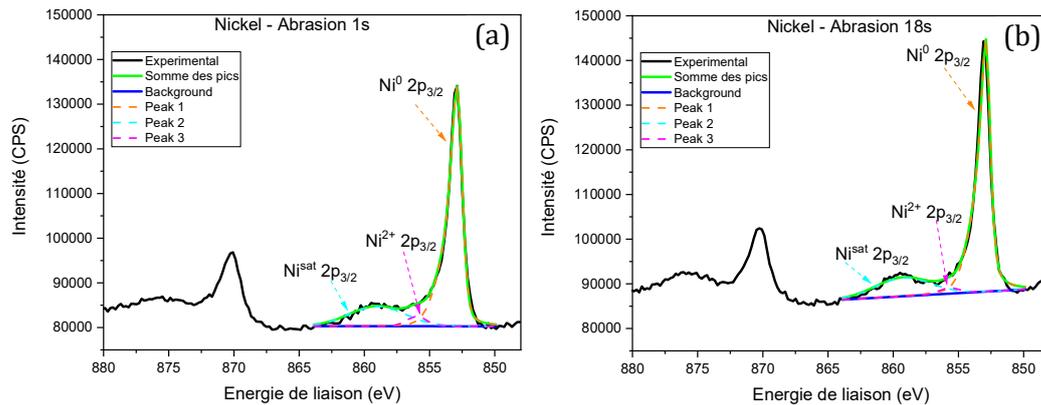


Figure II-33 : Spectres XPS d'un acier AISI 316L passivé 1h à $-0.1V_{ECS}$ en milieu tampon borate avec déconvolution des pics par minimisation de la différence entre la somme des pics théoriques et les valeurs expérimentales du nickel 2p après a) 1 seconde et b) 18 secondes d'abrasion.

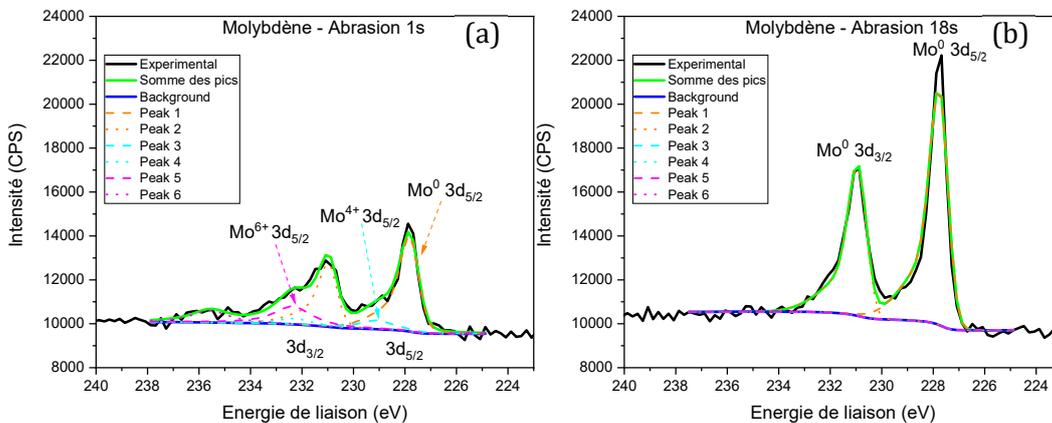


Figure II-34 : Spectres XPS d'un acier AISI 316L passivé 1h à $-0.1V_{ECS}$ en milieu tampon borate avec déconvolution des pics par minimisation de la différence entre la somme des pics théoriques et les valeurs expérimentales du molybdène 3d après a) 1 seconde et b) 18 secondes d'abrasion.

La contribution du molybdène (Mo 3d), présentée en Figure II-34 (a, b), se situe dans la région d'énergie de liaison allant de 238 à 224 eV. Cette contribution est représentée par un premier pic situé vers 227,8 eV, correspondant à l'orbitale Mo $3d_{5/2}$ et un second pic situé vers 230,9 eV à Mo $3d_{3/2}$ [276, 278, 279, 282, 283]. La forte atténuation du signal due à la présence de la couche d'oxyde semble indiquer que le signal du molybdène est majoritairement issu du métal sous-jacent. Cependant, pour les spectres après 1 seconde d'abrasion, deux petits pics situés vers 229,1 et 232,5 eV peuvent être distingués. Ces deux contributions semblent correspondre aux orbitales $3d_{5/2}$ respectives de deux états d'oxydation du Mo : Mo IV (MoO_2) et Mo VI (MoO_3) [276, 278, 279, 282, 283].

La probabilité d'émission et diffusion d'un photon-électron quittant la configuration électronique d'un atome en laissant un trou dépend de l'état final du niveau de cœur. Les intensités relatives des pics XPS dépendent donc de la probabilité d'atteindre ces états finaux. L'utilisation d'un facteur de sensibilité, prenant en compte la section efficace de photo-émission,

des effets de matrices ou encore des dérives expérimentales de l'appareil, a pour objectif de corriger les différences d'intensité de pic résultant du processus de photo-émission.

Afin de quantifier les différents éléments chimiques d'un alliage, il est nécessaire de mettre à l'échelle l'ensemble des pics mesurés en utilisant un facteur de sensibilité (SF). Le facteur de sensibilité utilisé ici et celui correspondant à l'utilisation du pic le plus intense. Dans cette étude, les facteurs de sensibilité de Scofield ont été utilisés, ceux-ci sont calibrés par rapport au carbone 1s. L'intensité corrigée des pics est alors obtenue grâce au calcul suivant :

$$I_c = \frac{I_{exp}}{SF} \quad (II. 20)$$

La concentration atomique C_i pour un élément est calculée à partir de n pics corrigés $\{I_k : k = 1, n\}$ en utilisant la formule :

$$C_i = 100 \times \frac{I_{ci}}{\sum_1^n I_{ck}} \quad (II. 21)$$

Pour un matériau homogène, si les données brutes sont corrigées avec précision, la valeur C_i donne une estimation de la quantité de matière i dans les premières couches de surface. Dans le cas des échantillons inhomogènes, la concentration rapportée n'est pas une véritable concentration atomique de surface car celle-ci reflétera également l'influence de variation de concentration sur l'épaisseur d'analyse (gradient, couche de contamination...). Par exemple, la présence d'une couche de pollution engendrera une atténuation du signal des électrons émis par le matériau à travers cette couche. Pour toutes les quantifications présentées par la suite, le carbone et l'oxygène associés à la contamination ne sont pas pris en compte.

Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé l'état métallurgique de l'alliage AISI 316L utilisé dans cette thèse. Cet alliage présente une microstructure cubique faces centrées, sans orientation préférentielle marquée, avec une taille de grain de 53 μm ainsi qu'une densité de dislocation totale relativement faible (de l'ordre de $5 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-2}$). Ce chapitre a également permis de présenter un milieu optimal pour réaliser les chargements en hydrogène par polarisation cathodique : une solution de NaOH à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de thiocyanate d'ammonium (3 g.L^{-1}).

Peu d'éléments de la littérature apportent une corrélation entre processus anodique et concentration d'hydrogène absorbé. Pour cela, la combinaison de techniques de quantification totale (TDS) et détection locale (SKPFM, GD-OES), présentées dans ce chapitre, seront utilisées dans le chapitre III, nous permettant ainsi d'accéder ainsi à une concentration locale d'hydrogène. De plus, le chapitre III utilise diverses techniques de caractérisations (DRX, nano-indentation, MET), présentées dans le chapitre II, permettent de déterminer les modifications structurales induites par l'absorption d'hydrogène.

Les nombreuses techniques électrochimiques (polarisation potentiodynamique et potentiostatique, spectroscopie d'impédance électrochimique, essais Mott-Schottky) présentées dans ce chapitre permettront de caractériser l'influence de l'hydrogène sur les processus anodiques à la surface du métal. Pour cela, les chapitres IV et V présenteront les résultats obtenus dans les deux milieux d'étude décrits préalablement, une solution de tampon borate et une solution de NaCl à 3.5% acidifiée à pH 2. Finalement, la SECM, dont le protocole est relaté dans ce chapitre, permettra, dans le chapitre V, d'évaluer de potentielle modification locale de l'électrolyte.

Chapitre III :

Etat de l'Hydrogène

Chapitre III : Etat de l'Hydrogène.....	103
1. Absorption / Désorption de l'hydrogène.....	105
1.1 Absorption : identification des conditions optimales de chargement.....	105
1.2 Désorption : évolution de concentration en fonction du temps	107
2. Caractérisation du piégeage de l'hydrogène.....	108
2.1 Analyses et Résultats	108
2.2 Discussion.....	111
3. Localisation et diffusion de l'hydrogène.....	113
3.1 Distribution de l'hydrogène au sein du solide.....	113
3.2 Coefficient de diffusion	116
4. Effet de l'hydrogène sur la microstructure	122
4.1 Caractérisation par DRX.....	122
4.2 Caractérisation par nano-indentation	124
4.3 Caractérisation par MET des défauts induits par l'hydrogène	127
Synthèse.....	133

Dans l'objectif d'étudier l'impact de l'hydrogène sur le comportement électrochimique de l'alliage AISI 316L, les conditions optimales de chargement en hydrogène doivent être déterminées. Cette démarche passe par une meilleure compréhension des mécanismes de diffusion et de piégeage dans l'acier inoxydable de cette étude. La nature du piégeage de l'hydrogène dans l'acier étudié peut être analysée par spectroscopie de désorption thermique. D'autre part, le faible coefficient de l'hydrogène dans ce matériau ($\sim 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, cf. p.44 chapitre I) et l'intérêt porté aux phénomènes surfaciques dans cette étude, nous poussent à établir le profil de concentration d'hydrogène de la surface de chargement jusqu'au cœur. Les éventuels effets de l'hydrogène sur les mécanismes de dissolution et de passivation doivent donc être corrélés avec une concentration locale en hydrogène. Les techniques de SKPFM et GD-OES sont particulièrement bien adaptées afin d'établir le profil de concentration de l'hydrogène au sein du matériau. Un modèle mathématique utilisant les lois de Fick permet alors d'estimer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la matrice à partir de la description de ces profils. D'autre part, il est admis que l'absorption d'hydrogène peut conduire à des changements microstructuraux qui se traduisent par la formation de défauts tels que des lacunes ou/et dislocations, et par des transformations de phase (cf. p.51 chapitre I). Enfin, à l'aide de différentes techniques telles que la diffraction des rayons X, la nano-indentation instrumentée et la microscopie électronique en transmission, il est possible d'investiguer l'impact de l'hydrogène sur la microstructure en extrême surface.

1. Absorption / Désorption de l'hydrogène

1.1 Absorption : identification des conditions optimales de chargement

Les processus d'absorption de l'hydrogène sont régis par divers paramètres comme la solubilité de l'hydrogène dans la matrice ou son coefficient de diffusion mais aussi par divers paramètres thermodynamiques régissant les échanges milieu/solide. L'hydrogène peut être incorporé dans un métal par voie gazeuse ou cathodique. Nous avons retenu ici la deuxième solution. Le courant appliqué, la température et la nature de l'électrolyte sont autant de paramètres pouvant influencer la cinétique d'absorption pour ce milieu. Le chargement d'hydrogène dans des aciers inoxydables austénitiques peut être rendu difficile par un coefficient de diffusion faible (cf. Chapitre I p44 et Annexe I.1). Néanmoins, à l'aide de cette partie bibliographique, le milieu 0,1M NaOH a été identifié comme optimal avec une densité de courant variant de -50 à -100 mA/cm² et une température relativement élevée, favorisant ainsi le mécanisme d'absorption d'hydrogène. De plus, certains travaux utilisent des promoteurs tels que le thiocyanate d'ammonium ou l'arsenic permettant d'accéder à d'importantes teneurs en hydrogène. Ainsi, dans le cadre de cette étude, nous avons choisi d'appliquer à 50°C une densité de courant de -100 mA.cm⁻² dans une solution de NaOH à 0,1 mol.L⁻¹ avec et sans promoteur (dans le présent travail 3 g.L⁻¹ de thiocyanate d'ammonium NH₄SCN). Comme indiqué dans le chapitre II, les chargements en hydrogène ont été réalisés selon différents temps allant de 6 à 144 heures, puis les échantillons (d'une épaisseur d'environ 500 μm) ont été dosés par spectroscopie de désorption thermique (TDS) pour quantifier l'hydrogène absorbé.

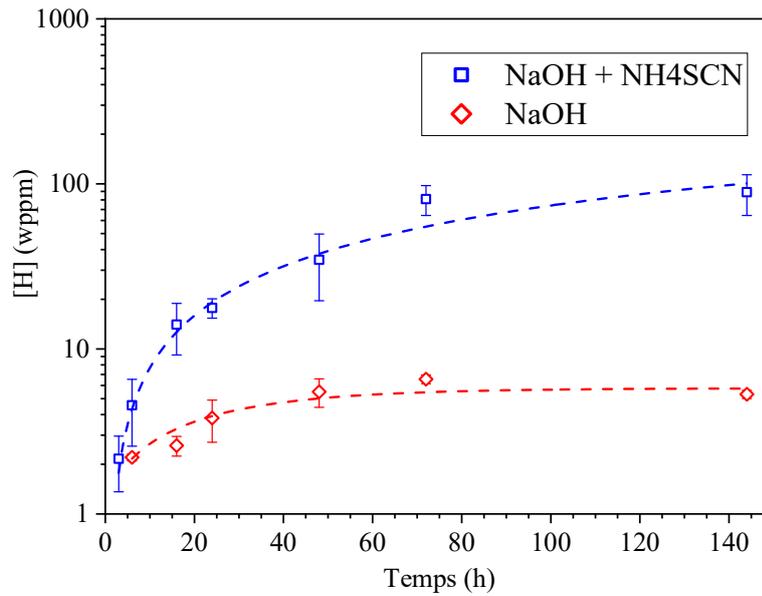


Figure III-1 : Evolution de la concentration en hydrogène (wppm) en fonction du temps de chargement avec et sans poison (NH_4SCN).

La Figure III-1 présente l'évolution de la concentration en hydrogène en fonction du temps de chargement avec et sans promoteur. Cette figure montre une forte augmentation de la concentration avec l'utilisation d'un promoteur. Après 72 heures de chargement, la concentration en hydrogène semble se stabiliser et atteint un plateau. Celle-ci est de 81 ± 17 wppm, et sera la concentration choisie pour effectuer les caractérisations électrochimiques. Les résultats présentés dans cette étude, obtenus après 72h de chargement, sont comparés avec différentes données de la littérature dans le Tableau III-1. Nous constatons qu'en plus des conditions expérimentales, l'état métallurgique et plus particulièrement la taille de grain jouent également un rôle déterminant dans le chargement en hydrogène pour ce type de matériau. Ce constat, indique que ces interfaces (joints de grains) peuvent aussi bien jouer le rôle de pièges pour l'hydrogène que de court-circuit de diffusion affectant ainsi la concentration d'hydrogène absorbé. Les concentrations atteintes dans notre étude restent tout de même plutôt généralement en-dessous de celles données dans le tableau ci-dessous, ce qui peut provenir des différences des paramètres expérimentaux (température, densité de courant, durée du chargement, milieu...), ou de petites différences métallurgiques (impuretés, microstructures).

Tableau III-1 : Comparaison de la concentration d'hydrogène absorbé dans des aciers inoxydables AISI 316L obtenue expérimentalement et du protocole associé avec des résultats issus de la littérature.

Milieu de chargement	Procédure de chargement	T(°C)	Temps de chargement	Epaisseur (mm)	Taille de grain (μm)	Concentration d'hydrogène (wppm)	Référence
0,1M NaOH	100 mA/cm ²	50	72 h	0,5	54	18 ± 3	Présente étude
0,1M NaOH + 3g/l NH ₄ SCN					54	81 ± 17	
0,1M NaOH	50 mA/cm ²	95	72 h	0,5	140	28 ± 5	[123]
					300	40 ± 9	
0,1M NaOH	100 mA/cm ²		0,5	72 h	140	95 ± 6	
					300	135 ± 5	
0,5M H ₂ SO ₄	50 mA/cm ²	50 h	0,5	140	54		
				300	61 ± 6		
1 N H ₂ SO ₄ + 0,25g/l NaAsO ₂	50 mA/cm ²	20	24h	4	20	150	[294]
1N H ₂ SO ₄ + 1.4 g/l (NH ₂) ₂ SC	10 mA/cm ²	20	48h	0,5	-	100 ± 10	[295]

1.2 Désorption : évolution de concentration en fonction du temps

Cette étude porte sur l'impact de la concentration en hydrogène sur les processus de dissolution et de passivation d'un acier inoxydable AISI 316L. Il existe plusieurs méthodes pour faire varier la concentration en hydrogène absorbé par un matériau. La première consiste à varier les conditions de chargements décrites préalablement. La seconde à absorber toujours la même concentration en hydrogène puis à laisser l'échantillon désorber. Nous avons opté pour cette seconde approche qui permet également d'étudier la réversibilité des effets de l'hydrogène sur les processus de corrosion. Des échantillons chargés 24h et 72h ont été laissés à désorber à température ambiante puis dosés par catharométrie. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-2.

D'après la Figure III-2, la désorption de l'hydrogène absorbé est rapide. En effet, la concentration en hydrogène semble atteindre un palier après 48h de désorption. Ce palier se situe respectivement vers 16 ± 7 wppm et $5,8 \pm 0,8$ wppm après respectivement 72h et 24h de chargement cathodique. Cet hydrogène « résiduel » ne semble pas désorber à température ambiante, il peut donc être piégé par divers éléments de la microstructure. Une caractérisation des mécanismes de piégeage de l'hydrogène dans ce matériau en regard de la présence de défauts cristallins présents avant et après chargement, puis désorption, est donc nécessaire.

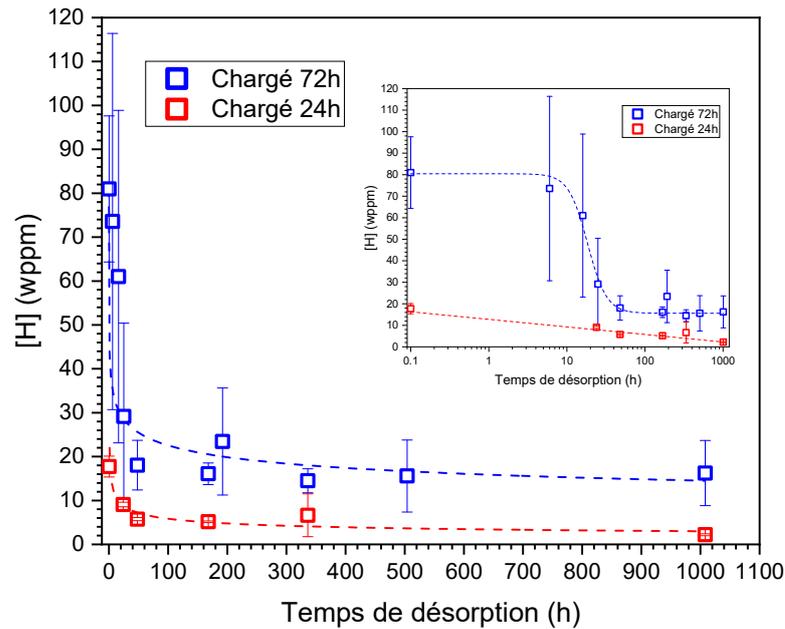


Figure III-2 : Courbe de désorption de l'hydrogène à température ambiante après 24h et 72h de chargement.

2. Caractérisation du piégeage de l'hydrogène

L'étude du piégeage de l'hydrogène dans un matériau peut être réalisée expérimentalement à l'aide de différentes techniques telles que la perméation électrochimique ou encore la spectroscopie de désorption thermique [102, 224]. Dans l'acier AISI 316L étudié ici, la diffusion semble relativement faible. Les essais de perméation électrochimique ne permettent alors pas de détecter le flux d'hydrogène dans des temps raisonnables tout en respectant les conditions géométriques (échantillon d'une épaisseur de plusieurs grains) et expérimentales (stabilité du milieu...). La méthode utilisée est basée sur des essais de spectroscopie de désorption thermique avec différentes vitesses de rampe en température, préalablement décrite dans le chapitre II. Rappelons seulement que des échantillons ont été pré-chargés en hydrogène durant 72h dans un milieu NaOH avec promoteur, puis ont été immédiatement analysés par TDS en rampe.

2.1 Analyses et Résultats

Des procédures de spectroscopie de désorption thermique utilisant des montées progressives en température permettent de caractériser les énergies des différents types de pièges présents dans le matériau pré-chargé en hydrogène. Comme indiqué dans le chapitre II, les échantillons sont dosés juste après chargement. Ceux-ci sont chauffés jusqu'à atteindre une température de 2000°C avec des vitesses de chauffe de 131, 183, 230, 277 et 300 °C.min⁻¹. Les filtres de la spectroscopie de désorption thermique ne permettent pas de séparer complètement l'hydrogène de l'azote. Afin d'éviter que le spectre de l'hydrogène soit affecté par l'azote, une séparation est réalisée dans une colonne (chromatographie). Dans un premier temps nous présentons, sur la Figure III-3-a, une comparaison d'un spectre de désorption à 230 °C.min⁻¹

réalisé sur un échantillon non chargé (état de référence) à un échantillon chargé 72h en hydrogène. Cette figure témoigne d'une nette augmentation du signal entre 500 K et 1250 K. Un petit pic peut être relevé vers 1100 K pour l'acier non chargé. Pour les deux essais, une augmentation du signal est relevée vers 1600 K dont l'interprétation n'est possible qu'à partir de la Figure III-3-b. Cette dernière représente les spectres de désorption obtenus à 183 °C.min⁻¹ d'un acier AISI 316L chargé en hydrogène obtenu selon le mode « classique » et d'un échantillon non chargé, dont l'hydrogène gazeux est oxydé en H₂O avant de passer dans les différents filtres (mode « Hot Oxidizer » de la TDS), ne représentant ainsi que la contribution de l'azote. Cette dernière figure suggère que la contribution observée vers 1600 K est attribuable à un signal correspondant uniquement à l'azote, en accord avec des travaux antérieurs [296]. L'intégration du dernier pic donne une concentration d'azote d'environ 3,5 wppm, bien plus faible que la composition du matériau (0,08% massique soit 800 wppm), ce qui est probablement due aux différents filtres et colonne de séparation, ici prévu pour le dosage de l'hydrogène.

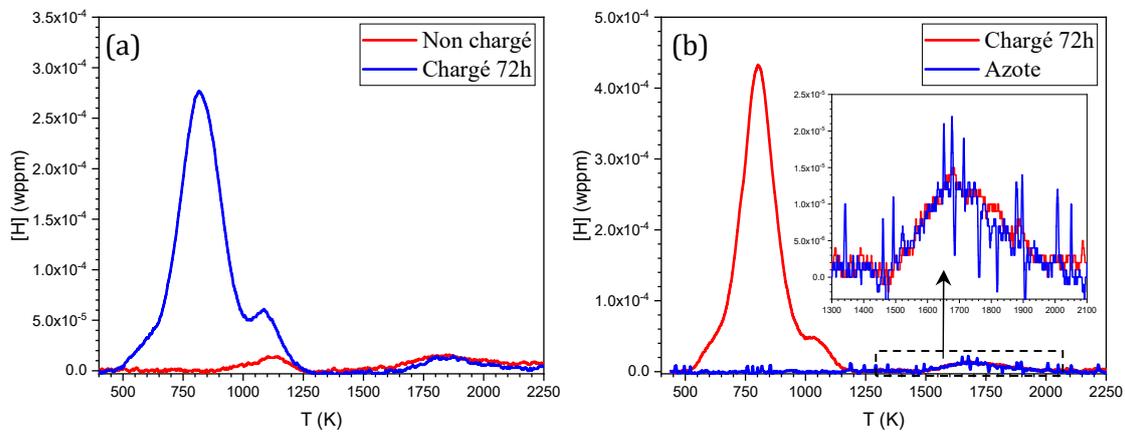


Figure III-3 : Comparaison de spectres de désorption thermique a) à 230K.min⁻¹ d'un acier non chargé avec un acier chargé 72h en hydrogène et b) à 183K.min⁻¹ d'un acier chargé 72h en hydrogène et de l'azote d'un acier non chargé.

Le signal de l'hydrogène, pris ici entre 400 K et 1400 K peut être modélisé par plusieurs pics présentant une évolution gaussienne. Ces pics, représentés en Figure III-4-a, sont attribuables à différents états de l'hydrogène désorbé. Ainsi le profil de désorption de l'hydrogène peut être simulé par la somme de trois gaussiennes.

La température de chaque pic est dépendante des énergies d'activation de dé-piégeage. Il est possible d'accéder à cette énergie par variation des vitesses de chauffe Figure III-4-b par l'intermédiaire de l'équation suivante [22, 207]:

$$\frac{d(\ln(\frac{\varphi}{T_{Pi}^2}))}{d(\frac{1}{T_{Pi}})} = -\frac{\Delta E_{TL}}{R} \quad (III.1)$$

avec ΔE_{TL} l'énergie d'activation de dé-piégeage, φ la vitesse de chauffe (K.s⁻¹), T_{Pi} la température du pic (K), et R la constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹). Pour déterminer ΔE_{TL} , il suffit de

représenter l'évolution de $\ln(\phi/T_p^2)$ en fonction de l'inverse de la température de chaque pic, comme indiqué sur la Figure III-5. La pente de la droite permet ainsi de remonter aux énergies.

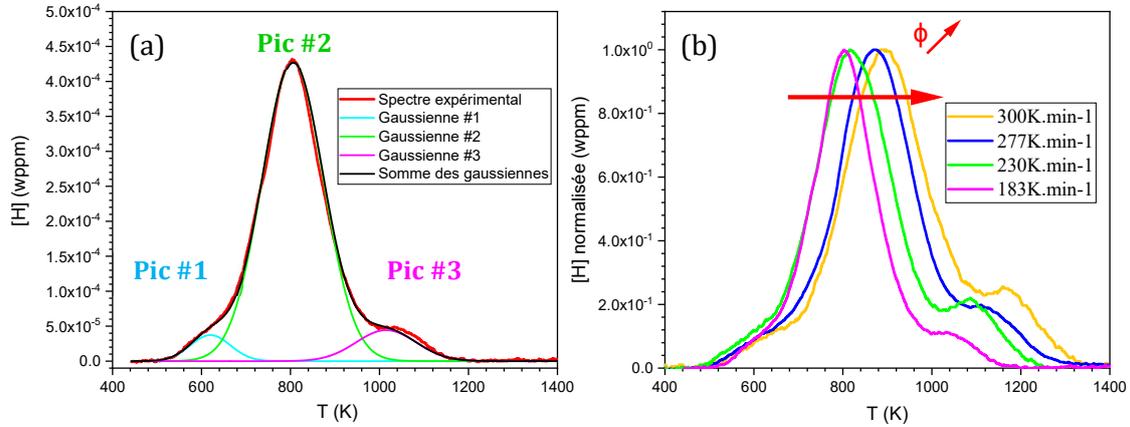


Figure III-4 : (a) Spectre de désorption de l'hydrogène de l'alliage AISI 316L avec une vitesse de 183 °C.min⁻¹, (b) évolution des spectres en fonction de la vitesse de rampe (les spectres sont normalisés par la valeur maximale pour la figure b).

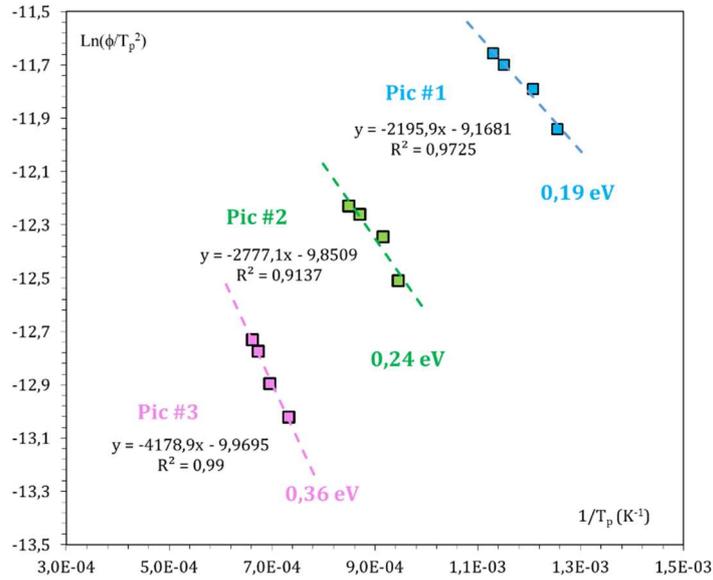


Figure III-5 : Evolution de la position des pics en fonction de la vitesse de chauffe.

Les énergies obtenues grâce aux pentes de la Figure III-5 sont présentées et comparées dans le Tableau III-2 aux énergies obtenues dans la littérature, déjà répertoriées dans le chapitre I pour des matériaux similaires.

Tableau III-2 : Energies d'activation de dépiégeage obtenues par Spectroscopie de Désorption Thermique pour différents alliages c.f.c. et leurs possibles interprétations.

Pics	ΔE_{TL-TDS} (eV)				Sites
	AISI 316L	316L [294]	Ni polycristallin [156]	IN718 FA [297]	
Pic #1	0,19	0,21	0,18	0,21	Sites interstitiels (O, T)
Pic #2	0,24	0,23	-	0,22	Solutés, joints de grains, phases
Pic #3	0,36	0,41	0,29	0,31	Champ élastique des dislocations, précipités

2.2 Discussion

La connaissance de la métallurgie du matériau étudié et les compilations de données bibliographiques établies dans le chapitre I permettent de poser des hypothèses concernant l'attribution des pièges détectés. Le premier pic, correspondant à une énergie de 0,19 eV, peut être attribué à de l'hydrogène diffusible (en position interstitielle). Le deuxième, dont l'énergie correspondante est de 0,24 eV, est attribué à de l'hydrogène faiblement piégé ou réversible. Il est difficile d'attribuer des pièges dans cette gamme d'énergie au vu des nombreuses possibilités. Néanmoins, nous pouvons soulever plusieurs hypothèses suite à la caractérisation métallurgique (*cf. Chapitre II*). Pour ce pic, en l'absence d'un état de précipitation, les principales possibilités sont des pièges associés à la présence d'éléments d'alliage en insertion en solution solide induisant un champ élastique qui constitue un piège dit « réversible » pour l'hydrogène [224]. Les joints de grains sont également susceptibles d'être responsable d'une telle énergie de piégeage [159]. Le troisième pic, d'énergie 0,36 eV, est généralement associé au champ élastique induit par les dislocations coins [224], ou encore à des interfaces de type austénitique / martensitique [151].

L'attribution de ces pics reste évidemment discutable. En effet, les faibles cinétiques de désorption et le palier de concentration, observés précédemment, suggèrent la présence d'hydrogène profondément piégé (dont les énergies sont supérieures à celles estimées préalablement). Ces types de piège, d'énergie supérieure à 0,5 eV, sont régulièrement attribués à des défauts (dislocations et / ou lacunes) [152–154] ou à des joints de grains [155, 157, 158, 161]. Les énergies correspondantes sont très importantes ce qui suppose, qu'une fois piégé sur ces sites, l'hydrogène ne pourra pas en sortir à des températures voisines de 300K. D'autre part, l'hydrogène vient interagir avec d'autres solutés au sein des joints de grains. Ainsi, l'énergie de ségrégation de l'azote et du carbone pour les joints de grains étudiés par Matsumoto *et al.* est de l'ordre de 0,85 eV [298]. De plus, ces travaux tendent à montrer que la présence d'une concentration importante de carbone et/ou d'azote au sein du joint de grains réduit considérablement l'énergie de ségrégation 0,0038 eV et donc de dépiégeage, qui avoisine celle de migration.

Plusieurs hypothèses peuvent alors être proposées afin d'expliquer l'absence de signature de l'hydrogène profondément piégé lors des rampes en température. La première hypothèse est que l'énergie de piégeage de cet hydrogène est telle que les vitesses de rampe utilisées expérimentalement ne permettent pas l'apparition du pic correspondant, nécessitant ainsi de

diminuer fortement ces vitesses. Une seconde hypothèse, qui s'appuie sur les travaux de Matsumoto *et al.* [298], suggère une importante diminution de l'énergie de dépiégeage de l'hydrogène dans les joints de grains pour des concentrations d'azote et de carbone importantes, ces derniers occupants alors la majorité des pièges les plus profonds. Une dernière hypothèse est que ce pic d'hydrogène apparaît pour des températures similaires à celui attribué à l'azote. En effet, la Figure III-3-b témoigne que l'azote est majoritairement responsable de l'apparition d'un pic à de hautes températures. Néanmoins, la caractérisation microstructurale par MEB-EBSD et par microscopie électronique en transmission (MET) montre la présence de dislocations géométriquement nécessaires (GND) qui accommodent les désorientations entre grains, et de dislocations statistiquement stockées (intra-grains) résiduelles en faible concentration. Comme souligné par Oudriss *et al.* [156] dans le cas du nickel polycristallin présentant diverses tailles de grains, la présence de défauts est principalement liée aux joints de grains de faible CSL. Dans notre cas, la fraction de ces joints est supérieure à 50% ce qui laisse supposer une hétérogénéité de distribution de l'hydrogène piégé importante. La présence de ces dislocations supposent un probable état de piégeage de l'hydrogène à des énergies d'environ 0,52 eV, correspondant selon différentes études aux pièges de type irréversible tels que le cœur des dislocations coin et les lacunes [152–154, 224]. Il est alors possible que le pic attribué à l'azote masque celui d'un hydrogène plus fortement piégé.

L'ensemble de ces pièges permet d'expliquer la concentration résiduelle en hydrogène après des temps de désorption longs (Figure III-2). En effet, les courbes de désorption montrent qu'une partie de l'hydrogène ne semble pas être en mesure de désorber du matériau à température ambiante (concentration résiduelle en hydrogène d'environ 16 wppm après un chargement de 72h et un temps de désorption long supérieur à une semaine). Les courbes de désorption suggèrent que l'apport en énergie à température ambiante n'est pas suffisant pour permettre le dépiégeage de cet hydrogène. Pour évaluer l'impact de la désorption sur les différents états de l'hydrogène, nous avons réalisé des essais de TDS en rampes de température ($183\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sur des échantillons après un chargement de 72h suivis d'une semaine de désorption à température ambiante, présentés en Figure III-6-a. Après désorption, le signal chute drastiquement par rapport à l'échantillon non désorbé avec une disparition du premier pic, une diminution importante du second pic et une faible évolution du dernier pic. Ce constat traduit le fait que seul l'hydrogène interstitiel et l'hydrogène très faiblement piégé désorbent à température ambiante. D'un point de vue qualitatif, nous avons tenté d'évaluer la concentration d'hydrogène correspondant à chaque type de piège à partir de l'aire des gaussiennes, puis représenté ces concentrations pour l'état désorbé et non désorbé sur la Figure III-6-b. Le premier pic, correspondant à l'hydrogène diffusible en position interstitielle, a presque entièrement disparu, et le second pic, attribué à de l'hydrogène faiblement piégé (solutés, joints de grains...), a diminué d'un facteur 6. Au contraire, le dernier pic, attribué au piégeage par les champs élastiques, semble être peu impacté. Enfin, nous relevons que la grande majorité de l'hydrogène introduit dans le matériau après chargement correspond à l'hydrogène très faiblement piégé (environ 80%). Le fait que le second pic est dissociable du troisième nous amène à penser que les énergies calculées correspondent à deux mécanismes différents. Il semble alors probable que les éléments d'alliage en insertion en solution solide soient en grande partie responsables d'un « piégeage faible » de l'hydrogène (pic 2).

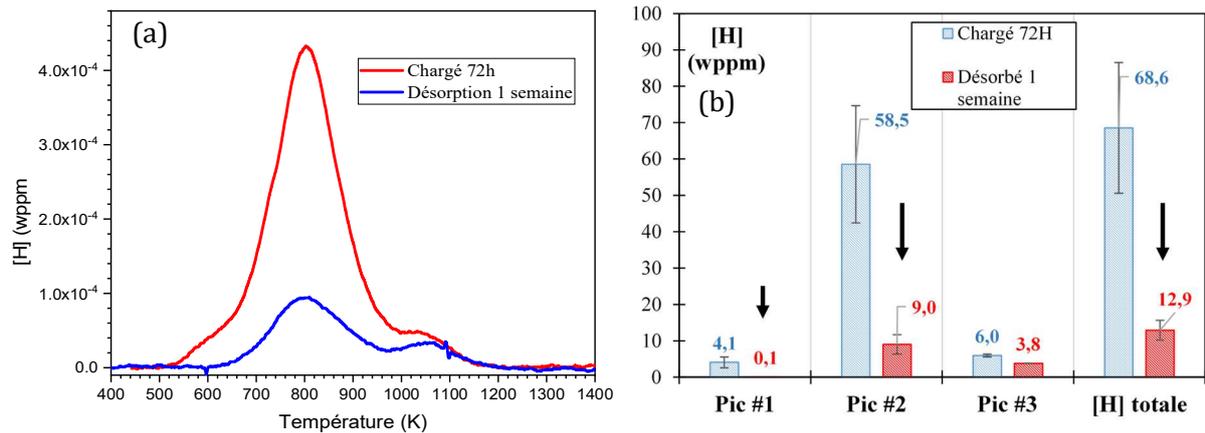


Figure III-6 : a) Spectre de désorption de l'hydrogène de l'alliage AISI 316L avec une vitesse de $183 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ après une semaine de désorption à température ambiante et spectre d'un échantillon non désorbé, b) évolution de la concentration des différents états de l'hydrogène après une semaine de désorption.

Les faibles coefficients de diffusion de l'hydrogène dans les aciers austénitiques suggèrent une répartition inhomogène des concentrations d'hydrogène mesurées par TDS. Afin d'établir une concentration locale et de pouvoir relier cette concentration avec des résultats électrochimiques, il est nécessaire d'établir le profil de distribution de l'hydrogène dans le matériau, ce qui fait l'objet de la partie suivante.

3. Localisation et diffusion de l'hydrogène

3.1 Distribution de l'hydrogène au sein du solide

Les profils de distribution de l'hydrogène au sein du matériau ont été étudiés par microscopie à force Kelvin (SKPFM) et par spectroscopie à décharge lumineuse (GD-OES) suivant les protocoles établis dans le chapitre II. Les premières parties de ce chapitre ont permis d'évaluer la concentration totale en hydrogène en fonction du temps de chargement et du temps de désorption. L'existence d'un gradient de concentration en hydrogène depuis la surface de chargement vers le cœur du matériau a été clairement établie [131] et démontrée à plusieurs reprises [133, 224, 270]. Des études récentes suggèrent l'utilisation du SKPFM comme un outil prometteur pour l'étude de la distribution de l'hydrogène dans un métal grâce à sa capacité à mesurer une différence de potentiel de contact qui serait sensible à l'absorption d'hydrogène [91, 218, 220–222, 299]. En effet, il a été montré que le travail d'extraction de la surface du matériau est modifié suite à l'absorption d'hydrogène [300]. Par exemple, la distribution de l'hydrogène peut être étudiée par dépôt d'une couche de palladium sur le matériau. L'hydrogène s'accumule dans cette couche provoquant une chute du travail d'extraction [219]. Le SKPFM a également permis de montrer que pour un acier duplex inoxydable, l'hydrogène a une plus grande solubilité et un plus faible coefficient de diffusion dans l'austénite que dans la ferrite [301]. Des travaux récents ont montré que le coefficient de diffusion de l'hydrogène est dépendant de l'orientation cristallographique [302]. Larignon *et al.* ont combiné le SKPFM et un spectromètre de masse (SIMS) pour déterminer le gradient de concentration en hydrogène d'un alliage d'aluminium après chargement électrochimique [221, 222], le SIMS apportant une preuve tangible de la

détection d'hydrogène dans des couches d'oxyde. Peu d'études corrélient une diminution du travail d'extraction sur des aciers inoxydables austénitiques ou du nickel avec la présence d'hydrogène [220, 303]. Une réversibilité partielle des modifications du CPD avec la désorption de l'hydrogène a même été montrée par Ma *et al.* [303].

Comme expliqué au chapitre II, la pointe conductrice est calibrée grâce à un échantillon de référence Au-Si-Al, puis les cartographies SKPFM ont été réalisées en coupe transverse sur des échantillons non chargé et chargé après découpe et polissage de la surface. Le temps de préparation nécessaire est d'environ 48h, l'échantillon se situe alors sur le palier de désorption de la Figure III-2.

La différence du potentiel de contact pour l'acier AISI 316L non chargé est d'environ $0,30 \pm 0,06$ V. Les résultats sont présentés avec une correction du potentiel pour ramener le potentiel des échantillons non chargés au même niveau, soit 0,3 V. La Figure III-7-a,b montre l'évolution du CPD obtenu par SKPFM sur la coupe transverse depuis la face d'absorption de l'hydrogène vers la face de sortie sur un AISI 316L chargé 24h et 72h après au minimum 48h de désorption. Le CPD d'un échantillon non chargé est également donné en guise de référence. Le profil CPD présente une importante augmentation de potentiel sur la surface chargée. Après 72h de chargement, le profil CPD atteint des valeurs de cœur à une profondeur d'environ $70 \mu\text{m}$ sous la surface chargée. Pour comparaison, après 24h de chargement, le profil CPD atteint des valeurs de cœur à une distance de $40 \mu\text{m}$ sous la surface chargée.

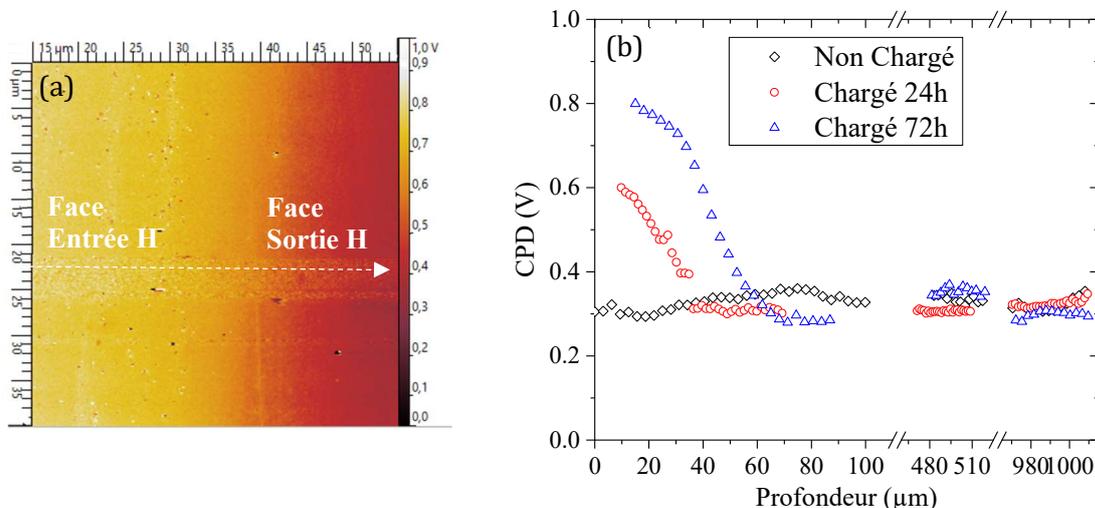


Figure III-7 : Profils de CPD obtenus par SKPFM en fonction de la distance depuis la surface chargée en hydrogène d'un acier AISI 316L. A) Exemple de cartographie B) profil d'évolution de la différence de potentiel de contact.

Certains auteurs ont suggéré que le chargement en hydrogène entraîne une diminution du travail d'extraction, d'où une augmentation du CPD [186, 220, 300]. Ceci semble en accord avec les résultats que nous obtenons, puisque, comme cela l'a été démontré dans le chapitre II grâce à l'utilisation de l'échantillon de référence, avec notre système d'acquisition, une augmentation de la différence de potentiel de contact est bien associée à une diminution du travail de sortie du métal. Ces résultats impliquent que les profils CPD reflètent la distribution de l'hydrogène absorbé sous la surface chargée du métal [221]. Une interrogation persiste sur la détection de l'hydrogène sur les surfaces d'oxydes métalliques que sont les films passifs natifs. Peu d'études donnent une

interprétation physique de la chute en CPD occasionnée par la présence d'hydrogène lors des essais SKPFM [68, 91, 94, 170, 219]. L'une des hypothèses est que l'hydrogène entraîne une réduction des oxydes présents dans le film passif de Fe^{3+} en Fe^{2+} [68, 94]. Cette hypothèse est confortée par les résultats de deux études menées par SKP sur des échantillons d'aciers [214] et de fer pur [299] concluant que le travail d'extraction du fer est déterminé par le ratio de Fe^{2+}/Fe^{3+} dans la couche d'oxyde. En effet, ce ratio pourrait occasionner des modifications de la structure de bande des oxydes et donc de la position du niveau de Fermi. Cependant de nombreux facteurs peuvent interagir avec la différence de potentiel de contact comme la formation de lacunes et de défauts de structure des oxydes [304]. Des analyses par spectroscopie de décharge lumineuse (GD-OES) ont été menées dans le but de confirmer les résultats obtenus par SKPFM. La GD-OES permet une détection qualitative multiéléments. L'intensité des signaux obtenus peut être corrélée à des évolutions de concentrations. Néanmoins des gammes étalons sont nécessaires afin d'établir de tels liens.

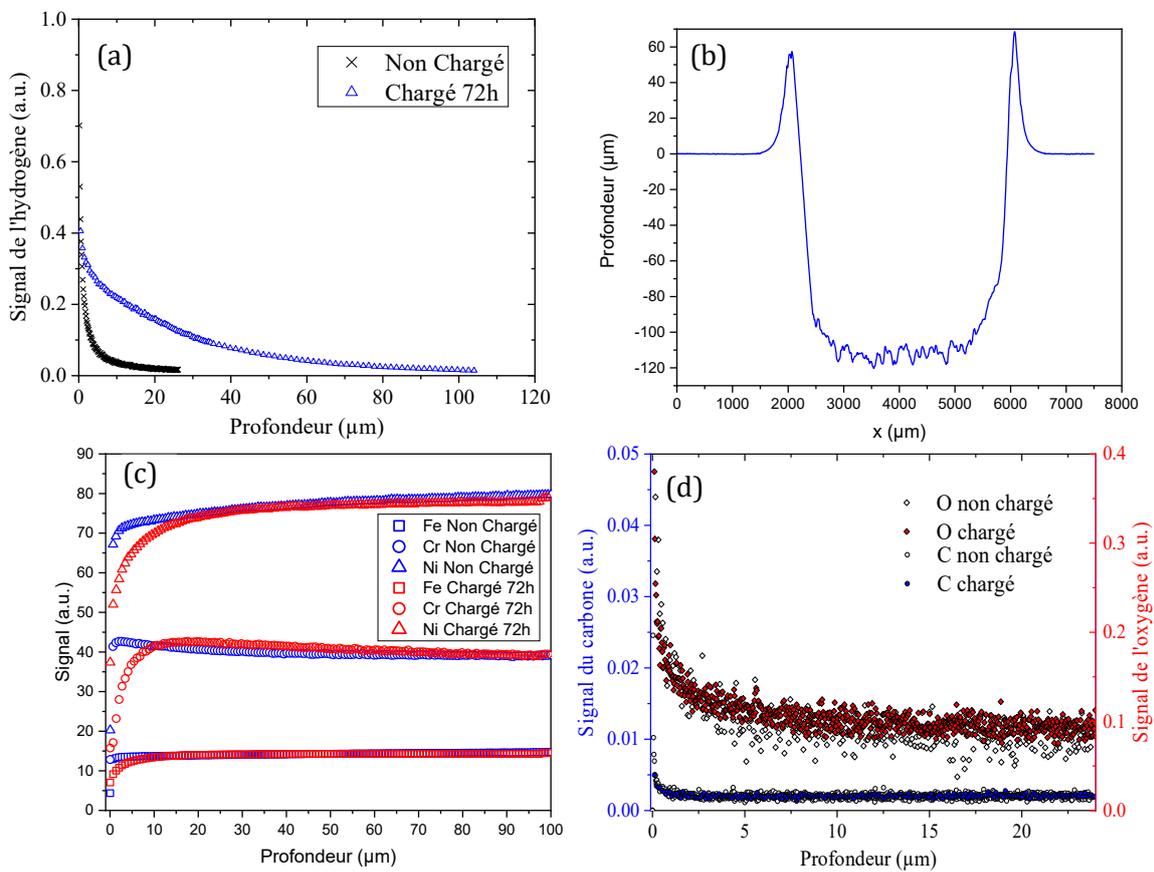


Figure III-8 : Profil GD-OES pour un échantillon non chargé et chargé en hydrogène de a) l'hydrogène ; b) le cratère ; c) fer, chrome et nickel ; d) oxygène et carbone.

Le Figure III-8-a, b montre respectivement le profil d'intensité correspondant à l'hydrogène en fonction de la profondeur d'abrasion pour un échantillon non chargé et un échantillon chargé désorbé 11 jours ainsi que le cratère obtenu par scratch test. La Figure III-8-c,d montre les profils de différents éléments (carbone, oxygène, fer, nickel, chrome).

Il est incontestable que le signal de l'hydrogène est bien plus intense après chargement sur la Figure III-8-a. La Figure III-8-c,d permet de vérifier, qu'après chargement en hydrogène, les profils GD-OES des différents éléments métalliques et « polluants » non-métalliques ne présentent pas de modification significative. De plus, pour l'échantillon non chargé, le signal de l'hydrogène décroît rapidement tout comme les signaux du carbone et de l'oxygène ces derniers sont donc vraisemblablement liés à la contamination de surface.

Au contraire, l'échantillon chargé présente une diminution du signal de l'hydrogène moins drastique alors que les signaux des autres éléments suivent les mêmes tendances que l'échantillon non chargé. Ces résultats prouvent qu'après chargement en hydrogène et désorption à température ambiante, l'hydrogène est détecté jusqu'à des profondeurs de 60 à 90 μm sous la surface chargée, bien en dessous des couches de contamination. De plus, l'épaisseur de la couche contenant de l'hydrogène d'un échantillon chargé 72h est en bon accord avec l'évolution des profils CPD obtenus par SKPFM sur la Figure III-7-b.

3.2 Coefficient de diffusion

Les résultats obtenus par GD-OES ont permis d'appuyer les analyses SKPFM, confirmant que la chute en CPD peut être corrélée à la présence d'hydrogène. L'influence du temps de chargement (24h ou 72h) sur les profils de CPD est en bon accord avec les données TDS puisqu'une augmentation du temps de chargement mène à une augmentation de la concentration en hydrogène. La modification de la différence de potentiel de contact sur un échantillon d'acier inoxydable austénitique après 72h de chargement semble importante (environ 500 mV) vis-à-vis de celle obtenue par Larignon *et al.* [221] qui était inférieure à 160 mV sur des alliages d'aluminium. Cette différence peut s'expliquer par des différences d'éléments chimiques, de propriétés d'oxydes et de concentration en hydrogène qui diffèrent entre ces deux alliages. La profondeur d'absorption de l'hydrogène obtenue par SKPFM dans un acier AISI 316L n'est pas aussi importante que pour les alliages d'aluminium [221]. En effet, ces matériaux présentent des coefficients de diffusion sensiblement différents (entre 10^{-11} et 10^{-14} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ pour l'alliage d'aluminium [221] et 10^{-13} à 10^{-15} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ pour les aciers inoxydables austénitiques [133, 134, 186]). De plus les conditions de chargement et plus précisément la température peuvent fortement influencer le chargement en hydrogène. Ici, les échantillons d'acier ont été chargés à 50°C alors que l'alliage d'aluminium a été chargé à 150°C dans l'étude mentionnée précédemment [221].

La description analytique d'un gradient de concentration $C(x)$ dans une direction x perpendiculaire à la surface chargée en hydrogène peut permettre de calculer un coefficient de diffusion ainsi qu'une concentration de subsurface C_s [11, 130, 131]. Ces données peuvent alors être évaluées à partir des profils SKPFM et GD-OES. En supposant que la concentration en hydrogène absorbé à la surface du métal reste constante lors de l'étape de chargement, que la désorption de l'hydrogène suive les lois de diffusion de Fick dans un solide semi-infini pour un matériau sans piège, alors le profil de concentration de l'hydrogène évolue en fonction du temps de chargement (t_{c1} , t_{c2} , t_{c3}), comme indiqué dans la Figure III-9 [131].

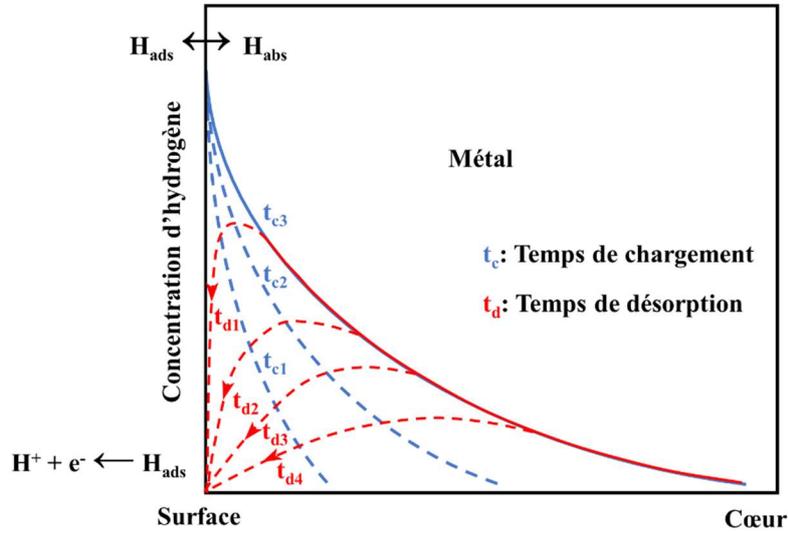


Figure III-9 Profil de concentration de l'hydrogène dans le métal durant le chargement ($0 < t_{c1} < t_{c2} < t_{c3}$) et durant le déchargement ($t_{d1} < t_{d2} < t_{d3} < t_{d4}$) [131].

La distance moyenne (\bar{x}) de diffusion de l'hydrogène dans un métal (dans le cadre d'un contrôle purement diffusionnel, sans autre interférence) peut être estimée par [11, 131] :

$$\bar{x} = \sqrt{2 \cdot D_{eff} \cdot t_c} \quad (III.2)$$

avec D_{eff} le coefficient de diffusion effectif des atomes d'hydrogène dans le métal et t_c le temps de chargement. La Figure III-9, d'après McKibben *et al.* [131], montre que lorsque le chargement en hydrogène est stoppé, le taux de recouvrement θ et la concentration subsurfacique c_s (concentration à $x = 0$) tombent instantanément à zéro.

Le profil d'hydrogène présente alors un maximum induisant un gradient de concentration important. Ce gradient provoque la diffusion des atomes d'hydrogène dans le « sens inverse » (du cœur vers la surface du métal) du chargement [11, 131]. Afin de faciliter le développement des lois de Fick, nous pouvons définir :

$$T = \frac{t}{t_c} ; C = \frac{c}{c_s} ; X = \frac{x}{\sqrt{D_{eff} \cdot t_c}} \quad (III.3)$$

La seconde loi de Fick devient alors :

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \theta \quad (III.4)$$

Avec θ une constante qui, dans le cadre d'un processus purement diffusionnel sans interférence avec des pièges, vaut 0 [130]. Les conditions aux limites deviennent alors :

$$et \text{ pour } 0 \leq T \leq 1 \text{ on a : } \left. \begin{array}{l} C(X, 0) = 0 \\ C(0, T) = 1 \\ |C| \rightarrow 0 \text{ quand } X \rightarrow \infty \end{array} \right\} \quad (III.5)$$

En prenant la transformée de Laplace par rapport à T , $C(X, T) \rightarrow \bar{C}(X, s)$, avec s une variable de transformation de Laplace [131] et la seconde loi de Fick (équation III.4), les conditions aux limites deviennent :

$$s\bar{C} = \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial X^2} \quad (III.6)$$

avec

$$\left. \begin{array}{l} \bar{C}(0, s) = \frac{1}{s} \\ |\bar{C}| \rightarrow 0 \text{ quand } X \rightarrow \infty \end{array} \right\} \quad (III.7)$$

La solution de l'équation (III.6) en utilisant les conditions (III.7) est :

$$\bar{C}(X, s) = \frac{1}{s} \cdot e^{-\sqrt{s} \cdot X} \quad (III.8)$$

L'inverse de la transformée de Laplace (développée par Lekbir [11]) donne pour l'équation (III.8) :

$$C(X, T) = \text{erfc}\left(\frac{1}{2} \cdot X \cdot T^{-\frac{1}{2}}\right) = 1 - \text{erf}\left(\frac{1}{2} \cdot X \cdot T^{-\frac{1}{2}}\right) \quad (III.9)$$

A la fin du chargement, $t=t_c$ donc $T=1$, on obtient :

$$C(X, T) = C(X, 1) = 1 - \text{erf}\left(\frac{1}{2} \cdot X\right) \quad (III.10)$$

Sachant que :

$$C = \frac{c}{c_s} \text{ et } X = \frac{x}{\sqrt{D_{eff} \cdot t_c}} \quad (III.11)$$

En combinant (III.11) avec (III.10) :

$$\frac{c(x)}{c_s} = 1 - \text{erf}\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{x}{\sqrt{D_{eff} \cdot t_c}}\right) \quad (III.12)$$

La concentration à une distance x de la face chargée peut alors s'exprimer en fonction de la concentration de subsurface (c_s), du coefficient de diffusion effectif et du temps de chargement :

$$c(x) = c_s \left(1 - \text{erf}\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{x}{\sqrt{D_{eff} \cdot t_c}}\right)\right) \quad (III.13)$$

Plus la concentration en hydrogène est élevée, plus les signaux obtenus par SKPFM et GD-OES sont élevés. En supposant linéaire, la relation liant la concentration (c) en hydrogène aux signaux (S), celle-ci peut s'écrire de la façon suivante [133, 305, 306] :

$$S(x) = c(x) \cdot k \quad (III.14)$$

avec $S(x)$ le signal SKPFM ou GD-OES et k la constante de correction pour passer du signal à la concentration et $c(x)$ la concentration en hydrogène (wppm).

Les conditions aux limites permettent d'écrire :

$$\left. \begin{array}{l} x = 0 \\ c(0) = c_s \end{array} \right\} \quad (III. 15)$$

Alors

$$S(0) = c_s \cdot k \quad (III. 16)$$

La concentration totale en hydrogène (c_H) équivaut à l'aire sous la courbe présentant l'évolution de la concentration $c(x)$ en fonction de la profondeur de pénétration de l'hydrogène (e_c) :

$$c_H = \frac{1}{e_c} \int_0^{e_c} c(x) \cdot dx \quad (III. 17)$$

En combinant l'équation (III.14) à l'équation (III.17), la concentration totale en hydrogène c_H , sur une profondeur de pénétration de l'hydrogène e_c , peut être obtenue en fonction de l'aire sous les signaux SKPFM ou GD-OES ($\int_0^{e_c} S(x) \cdot dx$) :

$$c_H = \frac{1}{e_c} \int_0^{e_c} \frac{S(x)}{k} \cdot dx = \frac{1}{k \cdot e_c} \int_0^{e_c} S(x) \cdot dx \quad (III. 18)$$

L'équation (III.18) permet de calculer le coefficient de conversion de la concentration en hydrogène en signal :

$$k = \frac{\int_0^{e_c} S(x) \cdot dx}{e_c \cdot c_H} \quad (III. 19)$$

avec c_H , la concentration totale d'hydrogène obtenue par TDS après 72h de chargement, e_c la profondeur de pénétration de l'hydrogène estimée par SKPFM ou GD-OES et $\int_0^{e_c} S(x) \cdot dx$ l'aire sous les courbes SKPFM ou GD-OES ($V \cdot wppm^{-1}$).

Après intégration des courbes présentées en Figure III-7 et Figure III-8 de 0 μm à 76 μm (profondeur de pénétration estimée de l'hydrogène), les constantes de corrections obtenues pour le SKPFM (k_{SKPFM}) et pour la GD-OES (k_{GD-OES}) ont pour valeurs :

$$\begin{aligned} k_{SKPFM} &= 1,24 \cdot 10^{-3} V \cdot wppm^{-1} \\ k_{GD-OES} &= 1,69 \cdot 10^{-4} (a. u.) \cdot wppm^{-1} \end{aligned}$$

La Figure III-10-a et b est obtenue en appliquant ces constantes à l'équation (III.14) :

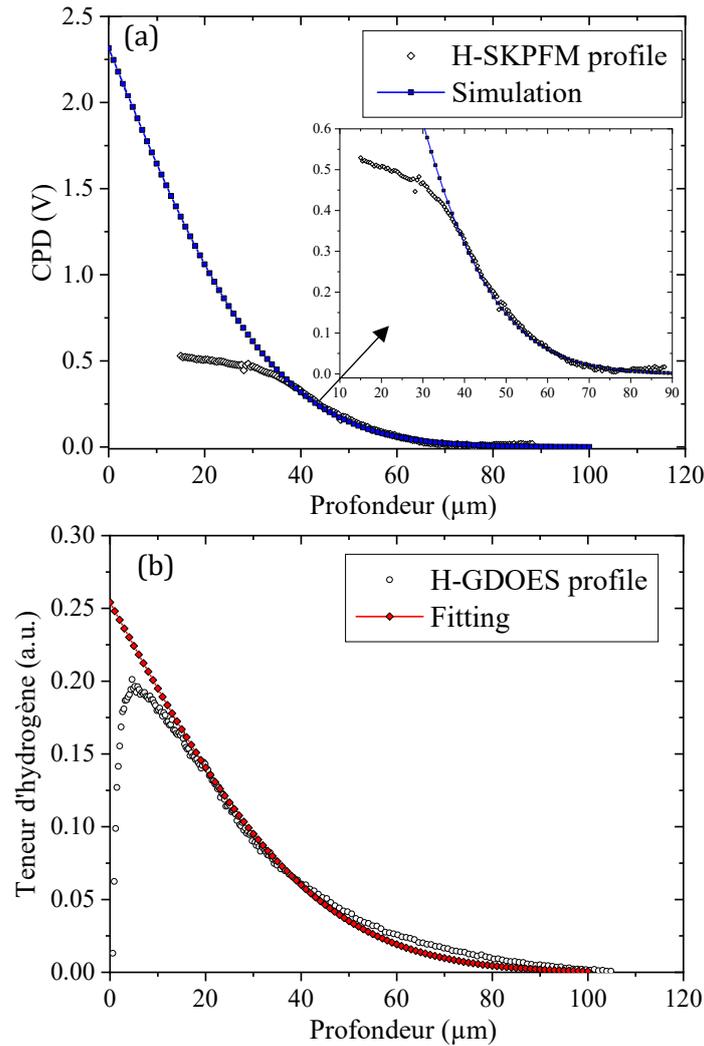


Figure III-10 : Profils expérimentaux (corrigés par les profils des signaux d'échantillons non chargés) et calculés des signaux de SKPFM (a) et GD-OES (b) d'un échantillon chargé en hydrogène 72h après quelques jours de désorption.

La Figure III-10-a et b présente respectivement les profils expérimentaux et calculés à partir des mesures SKPFM et GD-OES. Les profils des signaux non chargés ont été soustraits afin d'isoler l'influence de l'hydrogène sur ces signaux. Comme expliqué précédemment, lorsque le profil d'hydrogène est uniquement contrôlé par la diffusion, d'après McKibben *et al.* [131], la concentration de surface tombe à zéro et le profil montre un maximum. Par conséquent, seuls les signaux après ces pics, supposé être de l'hydrogène diffusible, ont été simulés avec l'équation (III.14).

Deux informations majeures peuvent être déduites de ces profils simulés : le coefficient de diffusion ainsi que la concentration de subsurface (c_s). La concentration totale d'hydrogène obtenue par TDS sur des échantillons de 500 μm d'épaisseur est de 81 ± 17 wppm. D'après les profils obtenus, l'hydrogène semble localisé à 76 μm sous la surface chargée. En considérant que la totalité de l'hydrogène est localisée dans ces 76 μm , une concentration locale de 533 wppm après 72 heures de chargement peut être estimée. La Figure III-11 présente la concentration

locale moyenne d'hydrogène au voisinage de la surface (c.a.d. sur 76 μm) au cours de la désorption ainsi que la différence entre les termes de concentration locale et concentration totale.

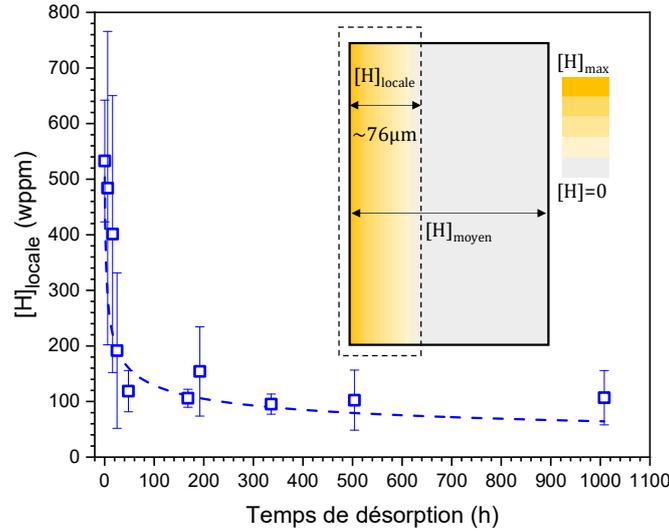


Figure III-11 : Evolution de la concentration locale au cours de la désorption estimée par SKPFM et TDS.

Dans un premier temps, la courbure des profils calculés a été ajustée en évaluant le coefficient de diffusion (équations III.13 et III.14). Puis la concentration de surface a été déterminée grâce à l'intersection avec l'axe des ordonnées. Le profil SKPFM permet d'estimer cette concentration de surface à 1863 wppm. Une telle concentration correspond à l'occupation de 10,4 % des sites octaédriques totaux. Les concentrations de surface obtenues par SKPFM et GD-OES sont en accord puisque des concentrations respectives de 1863 et 1680 wppm sont obtenues. Ces concentrations de surface atteintes lors du chargement peuvent être converties en pressions équivalentes (P_{H_2}) en utilisant une loi de Sievert déterminée par Brass et Chêne [123] :

$$c_s = 33,1 \cdot \sqrt{P_{H_2}} \cdot \exp\left(\frac{-11080}{R \cdot T}\right) \quad (III. 20)$$

Avec R la constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$), T la température de chargement (K) et P_{H_2} la pression d'hydrogène équivalente (atm.) [123]. Cette loi permet de déduire une pression équivalente en hydrogène d'environ $9,7 \cdot 10^5$ atm associée à nos conditions de chargement. La pression équivalente obtenue ici est bien supérieure à celles trouvées dans la littérature pour des chargements gazeux. Murakami *et al.* [307] obtiennent, pour un acier AISI 316L à 25 MPa, une concentration de 46,5 wppm. Néanmoins la température (245 °C) et le temps de chargement (416h) sont bien supérieurs à ceux pratiqués dans notre étude. Cependant, les travaux de Liu *et al.* [308, 309] proposent une estimation de la pression équivalente en fonction de la surtension lors du chargement de fer pur en milieu NaOH d'ordre de grandeur similaire à celle obtenue ici.

Les simulations des profils SKPFM et GD-OES permettent respectivement d'obtenir des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans un acier austénitique inoxydable AISI 316L de $1,4 \cdot 10^{-15} m^2.s^{-1}$ et $2,2 \cdot 10^{-15} m^2.s^{-1}$. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature, dont une compilation est présentée dans le chapitre I et en Annexe I.1. Les lois d'Arrhenius, développées par Hua *et al.* [220] et Brass et Chêne [123], pour des aciers inoxydables austénitiques AISI 304 et AISI 316L, donnent respectivement, à 50°C, des coefficients de diffusion de $1,7 \cdot 10^{-15} m^2.s^{-1}$ et

$1,3 \cdot 10^{-15} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Chen *et al.* [134] ont réalisé des essais de perméation électrochimique à l'aide de cellules de Devanathan-Stachurski sur des aciers inoxydables austénitiques à une température de 100°C . Ils ont obtenu des coefficients de diffusion compris entre $1,0$ et $3,2 \cdot 10^{-15} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour des aciers de composition similaire à l'acier utilisé dans cette thèse, confortant ainsi les résultats obtenus par SKPFM et GD-OES.

4. Effet de l'hydrogène sur la microstructure

4.1 Caractérisation par DRX

Bien que différents travaux aient démontré une modification des paramètres de maille suite à l'absorption d'hydrogène [58, 310–313], il est difficile d'en estimer les conséquences sur la diffusion et solubilité de l'hydrogène au sein du matériau (quelques résultats sont présentés par Wimmer *et al.* [106]). Fukai a rapporté une expansion de $2,2 \pm 0,3 \text{ \AA}^3$ par atome d'hydrogène en position octaédrique pour de nombreux matériaux c.f.c. [58], Thomas et Drotning ont obtenu dans du nickel une expansion de $1,4 \text{ \AA}^3$ par atome d'hydrogène [310] et finalement Peisl a évalué cette expansion dans de nombreux métaux à $2,9 \text{ \AA}^3$ par atome d'hydrogène [313]. Différentes études expliquent [58, 311, 312] que les phénomènes, tels que la formation de clusters de lacunes [150], induisent une validité des valeurs précédentes sur la gamme de concentrations en hydrogène inférieures à $0,7 \text{ H/M}$, indépendamment du métal de base. Dans notre cas, la concentration locale maximum en hydrogène d'après les analyses SKPFM, atteinte en extrême surface, est de 1863 wppm soit $0,1 \text{ H/M}$. En considérant un paramètre de maille de $3,60 \text{ \AA}$, donné dans le chapitre précédent et en accord avec la littérature pour les aciers inoxydables austénitiques [195, 196], le volume d'une maille cristallographique est de $46,66 \text{ \AA}^3$. D'après Fukai [58], le paramètre de maille devrait alors atteindre un volume de $48,86 \text{ \AA}^3$ en présence d'un atome d'hydrogène octaédrique. Lors du chargement, en extrême surface, la concentration en hydrogène (estimée à 1863 wppm) induit une occupation de $10,4\%$ des sites octaédriques, une maille c.f.c. comportant 4 sites, $41,6\%$ des mailles contiennent un hydrogène octaédrique interstitiel. Par conséquent, toujours d'après Fukai [58], le volume moyen d'une maille est de $47,69 \text{ \AA}^3$ soit un paramètre de maille de $3,626 \text{ \AA}$ et par conséquent une déformation de $0,72\%$. Par comparaison, avec une quantité similaire d'azote absorbé, différentes études donnent d'importantes modifications du paramètre de maille qui passe de $3,6$ à $3,7\text{--}3,9 \text{ \AA}$ soit une déformation maximum de $8,3\%$ [314–318]. Cette différence de l'hydrogène avec l'azote ou le carbone interstitiel est probablement due aux petites dimensions de l'hydrogène et à ses propriétés électroniques.

Certaines études ont montré que le chargement d'hydrogène peut provoquer une modification de la microstructure par transformation de la phase austénitique en martensite [125–128]. Teus *et al.* ont en particulier observé que les éléments d'alliage affectent l'intensité de la transformation $\gamma \rightarrow \epsilon$ par modification de l'énergie de défaut d'empilement [125]. Afin d'étudier une possible transformation de phase et/ou une augmentation du paramètre de maille suite au chargement en hydrogène, des analyses DRX ont été conduites avec des angles symétriques et des angles rasants sur un échantillon chargé cathodiquement 72h . Les comparaisons des diffractogrammes, non chargé et chargé, avec 2θ compris entre 40° et 100° (angles symétriques) et celle des diffractogrammes avec un angle rasant de 10° sont présentées en Figure III-12.

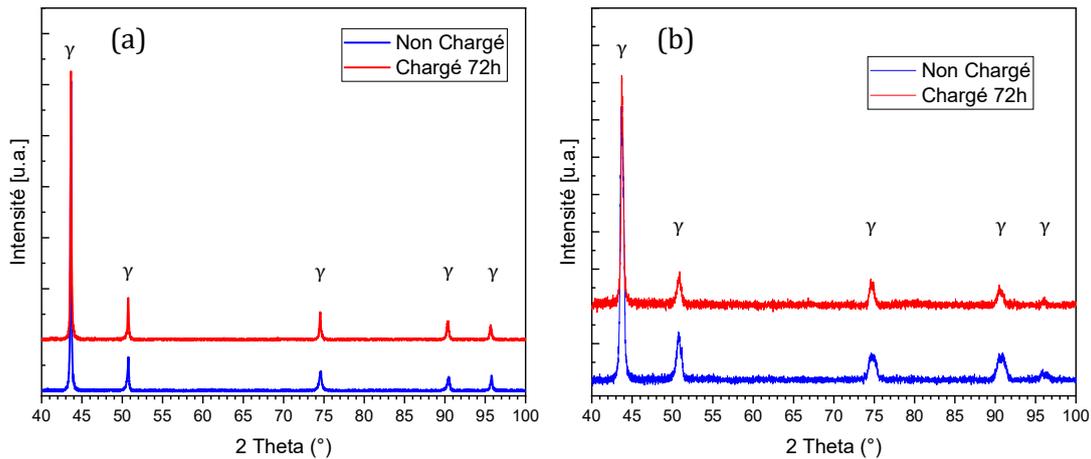


Figure III-12 : Comparaison des diffractogrammes DRX avant et après chargement avec a) des angles symétriques et b) un angle rasant de 10° .

Même en angle rasant, les pics caractéristiques de la martensite ne sont pas visibles ici, ne permettant pas de témoigner d'une transformation de phase. Néanmoins la profondeur d'analyse de la Diffraction à Rayons X (DRX) peut être assez élevée (jusqu'à $100\ \mu\text{m}$), n'incluant pas uniquement les couches de surface, couches ayant atteint les plus grandes concentrations en hydrogène (gradient de concentration présenté précédemment). Les diffractogrammes DRX permettent également, grâce à la position des pics, de calculer le paramètre de maille de la structure cristalline par l'intermédiaire des équations (II.1) et (II.2), données dans le chapitre précédent.

Les paramètres de maille calculés grâce aux positions des pics issus des diffractogrammes DRX symétriques ont pour valeur $3,604\ \text{\AA}$ et $3,605\ \text{\AA}$ respectivement pour l'échantillon non chargé et chargé 72h en hydrogène. Les analyses en angle rasant donnent des paramètres de maille de $3,596\ \text{\AA}$ et $3,598\ \text{\AA}$ avant et après absorption d'hydrogène. Dans les deux cas, les valeurs sont particulièrement proches et peuvent être considérées comme identiques, n'indiquant pas de modification du paramètre de maille suite à l'absorption d'hydrogène pour une profondeur de plusieurs microns. Williamson & Hall [319] proposent une méthode permettant d'évaluer les micro-contraintes par DRX. Pour cela ils décrivent la largeur des pics à mi-hauteur comme une contribution de la taille de cristaux (β_L) et de la contrainte (β_e), cette dernière pouvant être estimée par l'équation (III.21) :

$$\beta_{hkl} \cdot \cos \theta = \frac{K \cdot \lambda}{D} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \sin \theta \quad (\text{III.21})$$

où β_{hkl} est la largeur à mi-hauteur des pics corrigés par la valeur instrumentale, D la taille des cristallites, K un facteur de forme et ε la contrainte. Cette dernière peut être obtenue en calculant la pente de la droite formée en traçant $\beta_{hk} \cdot \cos \theta$ en fonction de $4 \cdot \sin \theta$. Les largeurs des pics n'étant que peu affectées par le chargement en hydrogène, aucune différence notable n'a été constatée sur les diffractogrammes symétriques ou asymétriques. Les déformations induites calculées restaient inférieures à l'erreur instrumentale. Néanmoins, un focus sur les pics $\{111\}$ et $\{200\}$ présentés respectivement en Figure III-13- a, b, suggèrent des effets anisotropes de l'hydrogène sur la microstructure. En effet, alors que le pic $\{111\}$ avant chargement est d'une plus

grande intensité qu'après chargement en hydrogène, le pic {200} de l'échantillon chargé est, lui, plus intense suggérant ainsi un effet anisotropique de l'hydrogène sur la microstructure induisant une texture préférentielle du matériau. Des constats similaires peuvent être trouvés dans la littérature sur des aciers inoxydables FeCr15Ni 25 et Fe Cr15Ni40 [125, 320] ainsi que sur un acier austénitique Fe-36Ni [321], même si ce phénomène est encore difficilement expliqué aujourd'hui. Rappelons que l'intensité du pic est directement reliée à la profondeur de pénétration des rayons X et au coefficient d'adsorption linéaire μ . Un changement de phase ou une densité de défauts cristallins peuvent donc être à l'origine des observations relatées ici. Notons enfin que Silverstein *et al.* [294] rapporte une augmentation de 0.6% du paramètre de maille pour une teneur de 150 wppm d'hydrogène dans un alliage AISI 316L contrairement à nos travaux. Néanmoins, l'épaisseur des échantillons utilisés dans cet article permettant de doser l'hydrogène n'est pas mentionnée. Les chargements ont été réalisés sur des temps courts (24h) dans des conditions drastiques (milieu acide en présence de poison), induisant une probable concentration locale extrêmement élevée. Une différence de concentration d'hydrogène pourrait expliquer la différence avec nos résultats. De plus, une différence dans la teneur en azote (0,039 wt% dans les travaux de Silverstein *et al.* [294] et 0,08 wt% pour notre matériau), pourrait induire, d'après le chapitre I, un plus faible coefficient de diffusion de l'hydrogène dans leur matériau, exacerbant ainsi la différence de concentration locale par rapport à nos travaux.

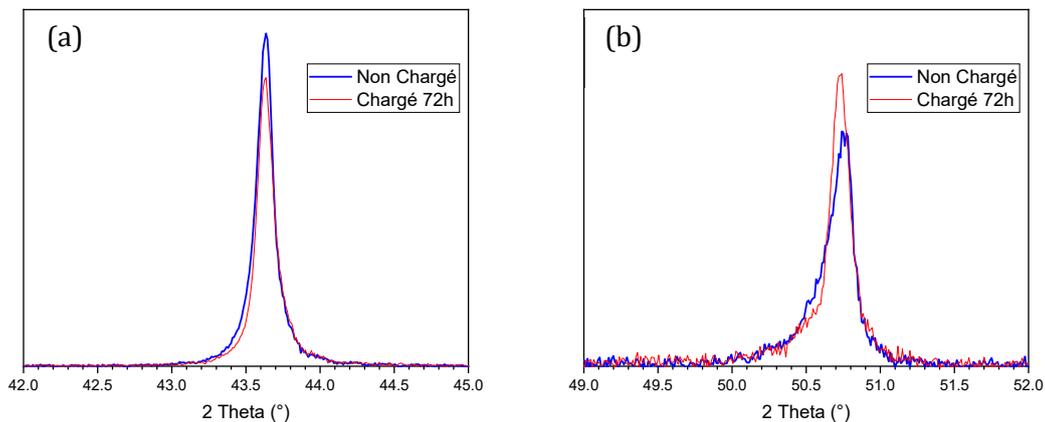


Figure III-13 : Diffractogrammes DRX (angles symétriques) avant et après chargement a) des pics {111} et b) des pics {200}.

4.2 Caractérisation par nano-indentation

Les mesures de DRX n'ont pas permis d'identifier un effet notable de l'absorption d'hydrogène sur les contraintes internes, et sur le paramètre de maille. Cependant, nous supposons que cet effet existe, de façon très localisée en extrême surface, en raison d'une forte concentration locale en hydrogène comme le suggèrent les résultats de GD-OES /SKPFM et TDS. Afin de questionner cette hypothèse, nous avons utilisé la nano-indentation instrumentée pour caractériser plus localement l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques de surface. Cette technique permet en particulier d'identifier le module d'élasticité ainsi que la dureté à des échelles nanométriques. Les mesures de nano-indentation ont été réalisées, en suivant le protocole préalablement décrit dans le chapitre II, sur différents états de l'alliage AISI 316L :

- Etat de référence : non chargé en hydrogène,
- après chargement en hydrogène pendant 72 heures,
- après plusieurs temps de désorption : 24 heures, 3, 4, 10 et 15 jours.

En raison du nombre important de courbes force-déplacement (Fn-Pd), nous nous contentons de montrer ici la courbe moyenne obtenue pour chaque série d'essais. Ainsi, la Figure III-14-a représente une comparaison des courbes moyennes Fn-Pd des différents états de l'alliage AISI 316L.

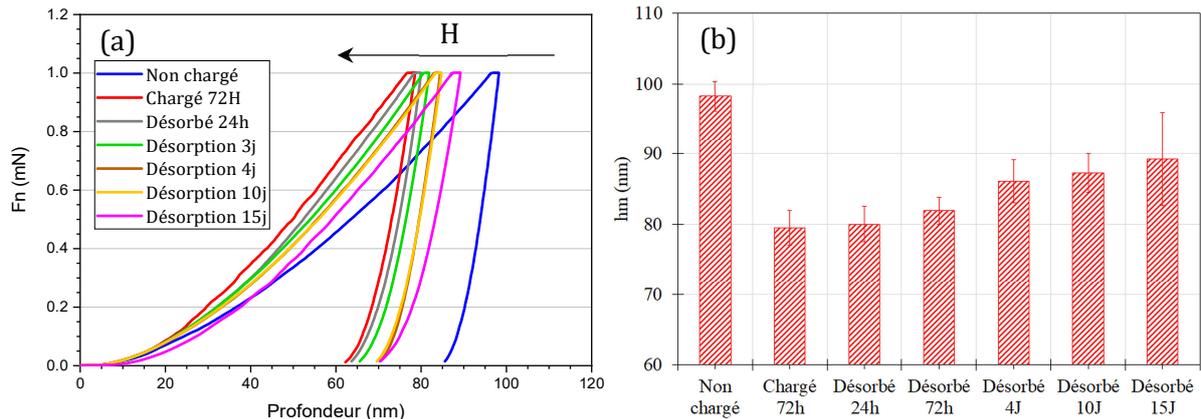


Figure III-14 : (a) Courbes moyennes force-déplacement des différents états de l'hydrogène, (b) Profondeur maximale moyenne de pénétration de l'indenteur (h_{max}) pour les différents états.

Un impact de l'hydrogène sur la profondeur de pénétration est constaté sur la Figure III-14-a, en effet, après le chargement, la profondeur atteinte par l'indenteur semble moins importante que pour l'état de référence ce qui suggère un effet durcissant de l'hydrogène. Ensuite, nous relevons une augmentation de cette profondeur avec le temps de désorption sans atteindre l'état de référence après 15 jours de désorption. Cela suggère donc une réversibilité de l'effet de l'hydrogène après désorption. Cependant, cette réversibilité ne semble pas totale au bout de 15 jours. Pour mieux mettre en évidence ces effets, la profondeur moyenne maximale (h_{max}) atteinte par l'indenteur est représentée sur la Figure III-14-b pour chaque état.

A l'aide de la méthode d'Oliver et Pharr [231, 232], brièvement expliquée dans le chapitre II, la dureté moyenne H_{IT} a été déterminée grâce à l'équation (II.10). Celle-ci est représentée sur la Figure III-15-a pour les différents états du AISI 316L et en fonction de la concentration locale en hydrogène sur la Figure III-15-b.

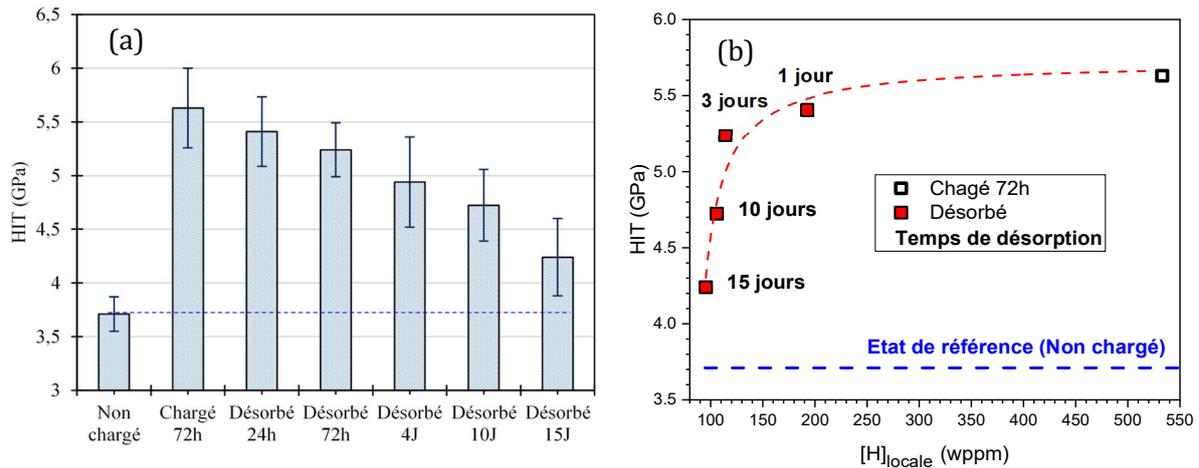


Figure III-15 : a) Dureté moyenne H_{IT} pour les différents états de l'alliage AISI 316L, (b) Impact de la concentration locale sur la dureté moyenne.

Sur la Figure III-15-a, une forte augmentation de la dureté après un chargement en hydrogène de 72h par rapport à l'échantillon non chargé est constatée. En effet, pour ce dernier la dureté moyenne mesurée est de $3,71 \pm 0,16$ GPa, alors qu'après chargement cathodique elle atteint $5,63 \pm 0,37$ GPa. Cependant, nous relevons également une diminution continue de cette dureté avec l'augmentation du temps de désorption et la diminution de la concentration locale en hydrogène (Figure III-15-b). Après 15 jours, la dureté moyenne est de $4,24 \pm 0,36$ GPa. Les essais de nano-indentation permettent de mettre en évidence un effet partiellement réversible de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques de surface au cours de la désorption. Néanmoins, après 15 jours de désorption, une différence avec l'état de référence (AISI 316L non chargé) persiste malgré une concentration en hydrogène qui n'évolue pas, suggérant une modification irréversible. Concernant le module réduit, aucune corrélation n'a été constatée entre le chargement en hydrogène, les différentes désorptions et l'acier non chargé.

L'ensemble de ces résultats montre un effet durcissant de l'hydrogène dans l'alliage AISI 316L. De plus, une réversibilité partielle de cet effet est également à souligner, ce qui suggère que l'hydrogène diffusible est en partie à l'origine de ce durcissement. Les résultats obtenus précédemment par SKPFM/ GD-OES et TDS témoignent d'une forte localisation de l'hydrogène en extrême surface. Nous pouvons donc supposer que l'insertion de l'hydrogène en solution solide, en forte concentration, induit un champ de contrainte pouvant engendrer une expansion de la maille ainsi qu'un durcissement. Cependant, les mesures DRX n'ont pas révélé un impact notable de l'absorption d'hydrogène sur le paramètre de maille et sur les contraintes internes pour des profondeurs pouvant aller jusqu'à $100 \mu\text{m}$. Nous pouvons donc supposer que cet effet est localisé en extrême surface, ce qui est corroboré par l'important gradient de concentration d'hydrogène. L'épaisseur affectée serait alors trop faible vis-à-vis de la sensibilité de la DRX pour mesurer cet effet.

Deux autres hypothèses peuvent également être avancées pour comprendre l'origine de cet effet durcissant et partiellement réversible de l'hydrogène. En effet, les travaux de Wang *et al.* [322, 323] sur des alliages à haute entropie (HEA) de structure gamma (c.f.c.) ont montré un effet durcissant de l'hydrogène en surface. De plus, leurs travaux démontrent que dans le cas d'une

structure gamma métastable, l'hydrogène induit une transformation de phase de γ à ε -martensite, avec un durcissement partiellement réversible après désorption de l'hydrogène. Par ailleurs, dans une phase γ stable après chargement en hydrogène sans transformation de phase, ces auteurs ont constaté un durcissement lié à une augmentation de la densité de dislocations. Ce résultat montre que le durcissement est associé à une plasticité induite par l'absorption d'hydrogène. Dans le cadre de ce travail, un acier inoxydable AISI 316L de phase γ -stable est étudié, suggérant, à la lumière des travaux mentionnés précédemment, que le mécanisme de plasticité induit par l'hydrogène est probablement à l'origine d'une partie du durcissement et de sa réversibilité partielle.

Pour résumer, les essais de nano-indentation instrumentée nous ont montré que l'absorption d'hydrogène a un effet durcissant en surface. Cet effet est partiellement réversible au cours de la désorption d'hydrogène. Cependant, ces mesures ne nous permettent pas d'identifier les raisons qui expliquent le durcissement et sa réversibilité partielle. Il est donc nécessaire d'investiguer le sujet avec des techniques plus locales telles que la microscopie électronique en transmission (MET).

4.3 Caractérisation par MET des défauts induits par l'hydrogène

Les analyses DRX n'ont pas permis de clairement mettre en évidence un état de contrainte interne en présence d'hydrogène malgré des effets observés sur l'intensité de deux pics de diffraction. Le gradient de concentration étant particulièrement intense et réparti sur une profondeur relativement faible (un à deux grains), il est certainement possible que la profondeur analysée par DRX soit trop importante vis-à-vis de la profondeur réelle affectée par de potentielles modifications microstructurales. En revanche, les essais de nano-indentation ont clairement montré un effet durcissant de l'hydrogène en extrême surface (100 nm). De plus, cet effet n'est que partiellement réversible après désorption d'hydrogène. Ce durcissement ne peut pas être uniquement expliqué par l'insertion d'hydrogène diffusible en solution solide. L'hydrogène induit donc probablement d'autres changements microstructuraux qui peuvent expliquer également la non-réversibilité totale du durcissement. Nous avons évoqué dans la partie précédente, que ces changements peuvent correspondre soit à une transformation de phase et/ou une plasticité induite par l'hydrogène. Pour répondre à ces interrogations, l'extrême surface a été caractérisée par Microscopie Électronique à Transmission (MET) sur des échantillons prélevés en surface d'aciers chargés ou non en hydrogène. Une procédure de préparation similaire à celle décrite dans le chapitre II a été appliquée ici, excepté que ces échantillons ont été arrondis puis amincis du cœur vers la surface afin de préserver celle-ci et d'obtenir des lames de surface de 3 mm de diamètre et d'épaisseur d'environ 100 μm . Un bref électropolissage permet de retirer la potentielle couche écrouie tout en enlevant le moins de matière possible en surface. Puis les lames ont été percées en suivant un protocole proche de celui décrit dans le chapitre II. La différence consiste dans le fait que l'attaque électrochimique a uniquement été effectuée du cœur vers la surface (TenuPol-5 de Struers). Les observations MET s'effectuent alors au bord du trou formé où l'épaisseur est suffisamment faible, permettant ainsi la transmission des électrons (de l'ordre de 90 nm). Cette démarche nous assure en principe l'étude de l'état métallurgique des grains de surface. Dans chacun des états (chargés et non chargés en hydrogène), cinq grains d'orientation

différente ont été observés. La Figure III-16, illustre l'absence de déformation pour l'état de référence que ce soit au centre du grain ou au voisinage du joint de grains.

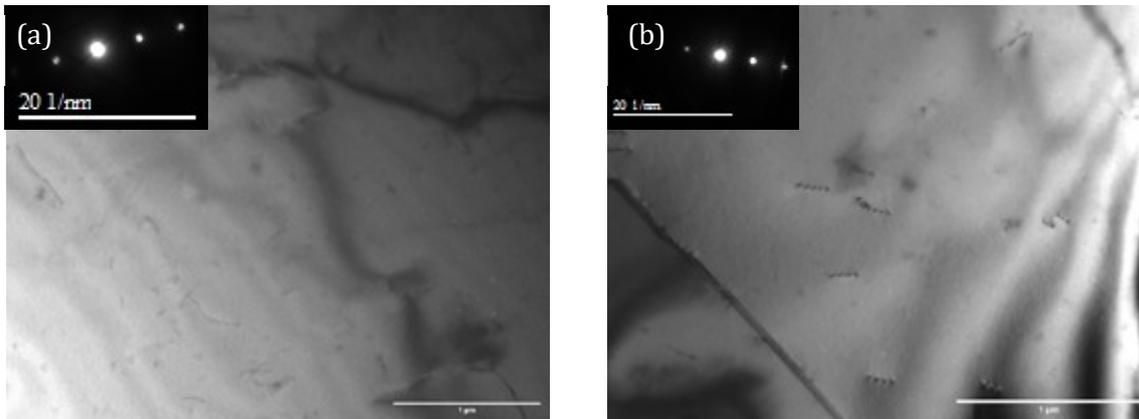


Figure III-16 : Clichés MET d'une lame de surface d'un échantillon non chargé en hydrogène (a) observation au cœur du grain selon un $g=(111)$, (b) observation au voisinage d'un joint selon un $g=(200)$.

La densité de dislocations obtenue par la méthode des intersections [22, 150, 200–202], préalablement décrite au chapitre II, avoisine les $5 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-2}$, ordre de grandeur classiquement obtenu pour un alliage recristallisé, en accord avec des mesures conduites par Feaugas *et al.* [194, 324]. La préparation de surface n'induit donc que peu de défauts. Les observations conduites après chargement en hydrogène démontrent la présence de défauts cristallins tels que des dislocations (Figure III-17, Figure III-18, Figure III-19 correspondant à des grains de différentes orientations de la normale à la surface Figure III-18-b), des boucles lacunaires (Figure III-17, Figure III-20) et des défauts ponctuels (Figure III-17, Figure III-18) mais aussi la formation d'une nouvelle phase : la martensite ϵ (Figure III-21).

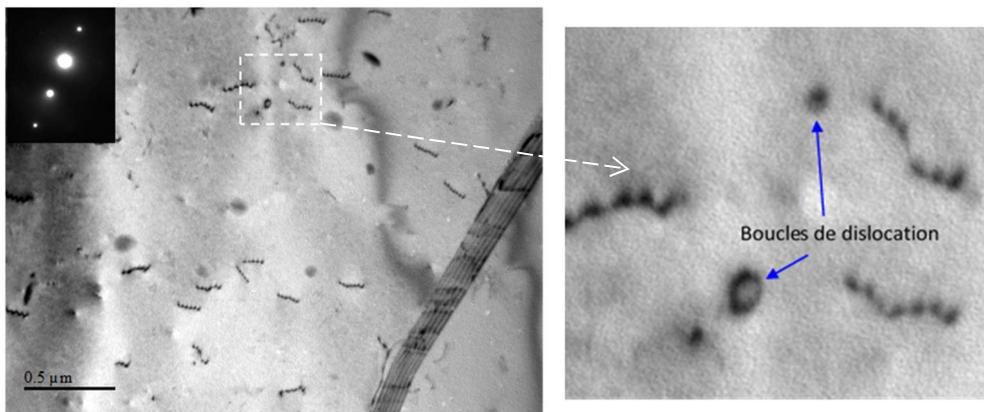


Figure III-17 : Surface d'un échantillon chargé en hydrogène observé par TEM - Grain n°1 de normale $[-9 -11 1]$, faible densité de dislocations ainsi que de boucles et défauts ponctuels ($g=(111)$, angle de rotation de 3.8°).

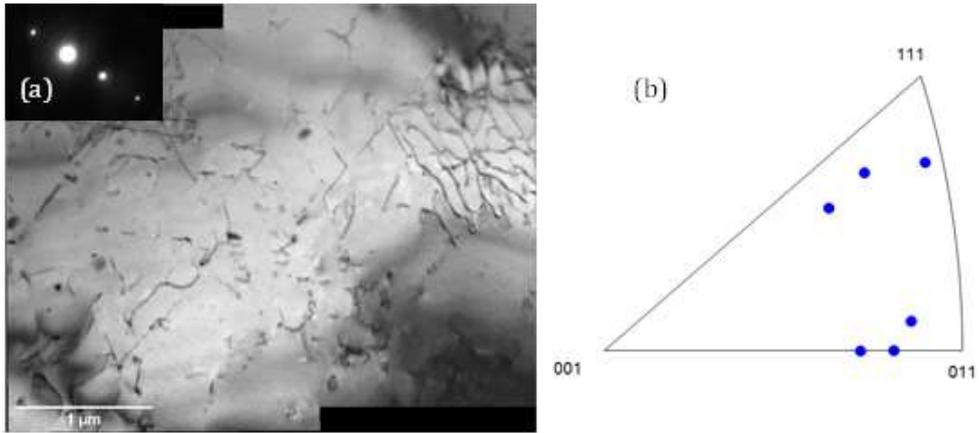


Figure III-18 : a) Grain n°2 de normale $[7\ 5\ 4]$, densité de dislocations et jonctions de dislocations ainsi que présence de nombreux défauts ponctuels. Trois systèmes de glissement sont observables ainsi que le début d'une structuration d'un réseau de dislocations. ($g=(1-1-1)$, angle de rotation de -7°) b) Différentes orientations de la normale à la surface des grains analysés dans les Figure III-17 à Figure III-21.

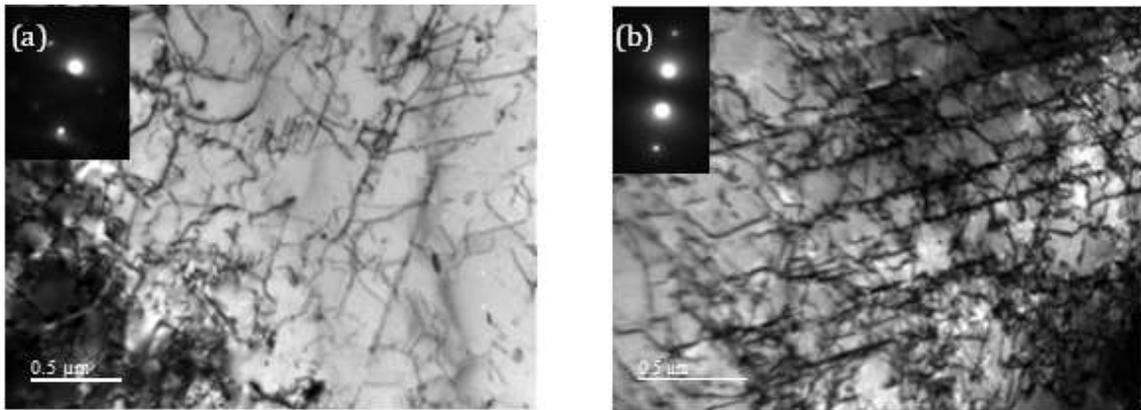


Figure III-19 : (a) Grain n° 3 de normale $[-7\ 3\ 4]$ et de condition de diffraction $g = (-1\ -3\ 1)$ pour un angle de rotation de -7° . (b) Grain n°4 pour une condition de diffraction $g = (1\ 1\ 1)$ et pour un angle de rotation de -8° . Densité de dislocations et jonctions entre plusieurs systèmes.

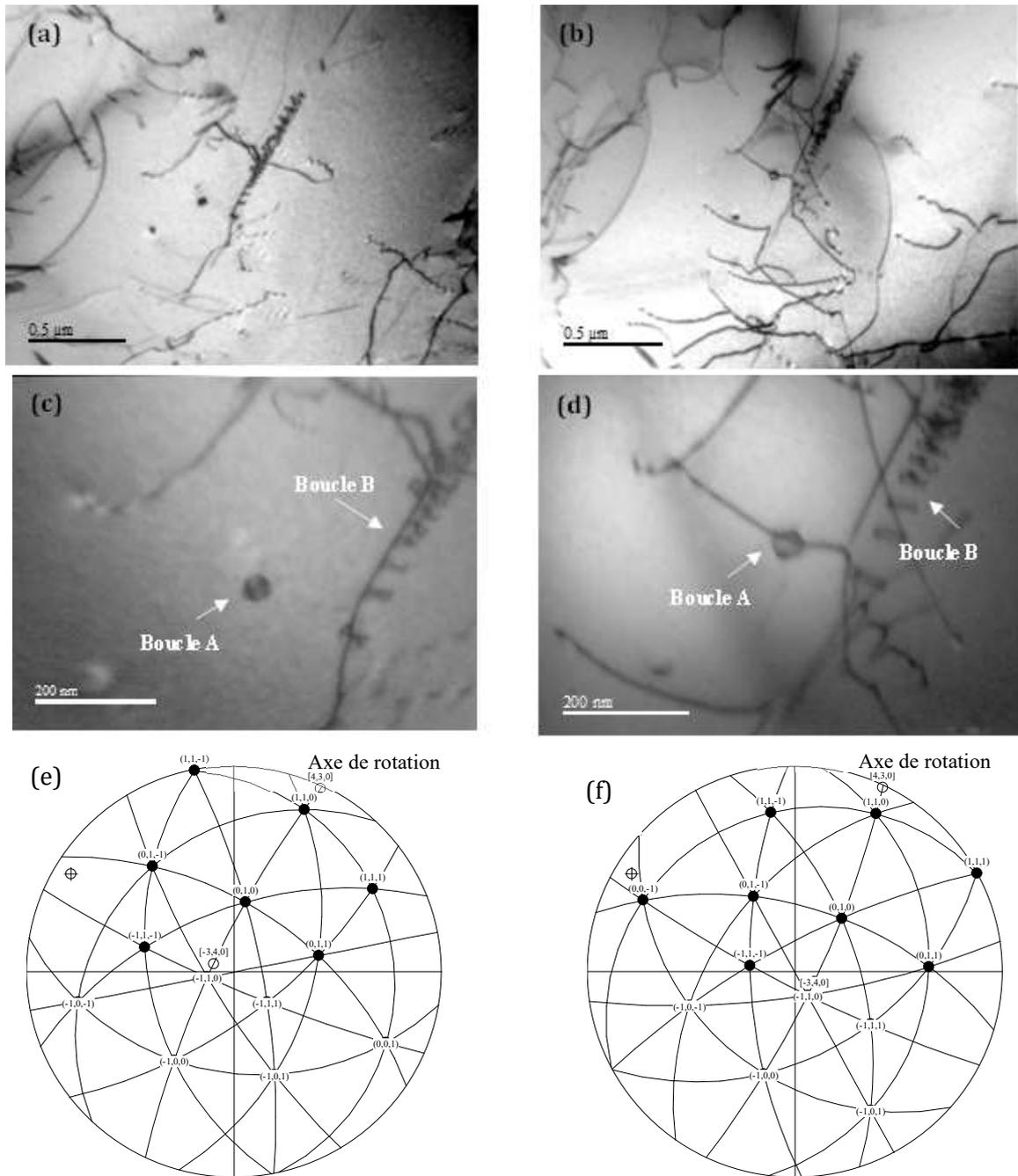


Figure III-20 : Grain n°5 de normale $[-3 -4 0]$, observation de boucles de dislocations. (a,c,e) angle de rotation de -14.2° , $g=(1\ 1\ -1)$. (b,d,f) angle de rotation de 11° , $g=(1\ 1\ 1)$. La boucle A est dans le plan $(-1\ 1\ -1)$ et a pour vecteur de Burgers $b = a/2[110]$, b est dans le plan de la boucle. Les boucles B sont de nature prismatique lacunaire et ont un plan d'habitat perpendiculaire à leur vecteur de Burgers $b = a/2[110]$. (e,f) projections stéréographiques pour les deux angles de rotation. Notons que selon les critères d'extinction trois vecteurs de Burgers peuvent être identifiés.

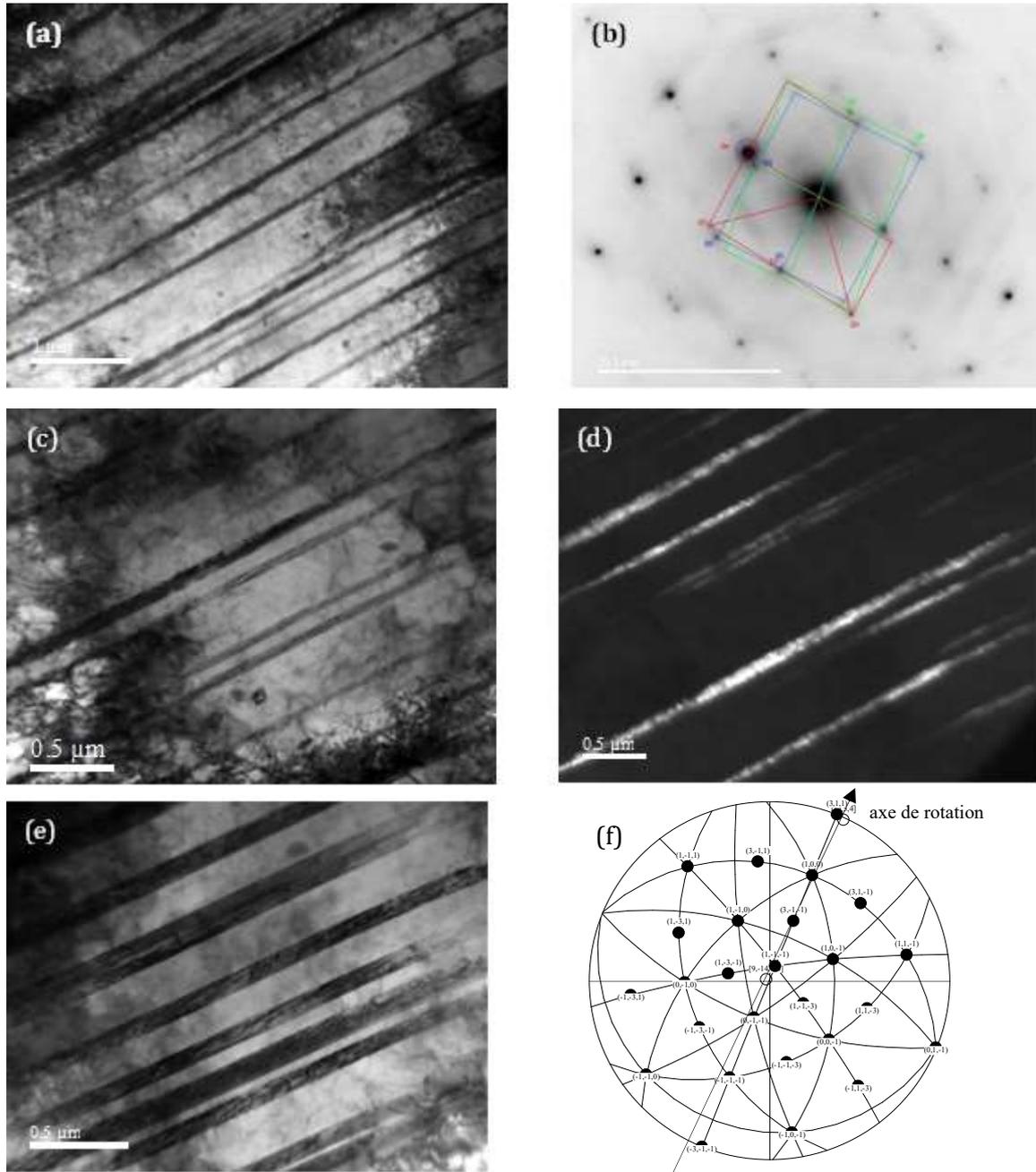


Figure III-21 : Grain n°6 de normale $[9 -14 -13]$, lattes de martensite ε (hcp) selon un plan $(1 -1 1)$. (a, c) champ clair pour un angle de rotation de 2° , (d) champ sombre pour un angle de rotation de 2° sur la position D4 de ε , $g=(0 2 2 0)$, (e) champ clair pour une rotation de 12.7° . (b) cliché de diffraction pour un tilt de 2° : en bleu de réseau de la phase ε (c.f.c.), en rouge le réseau d'un variant de la phase ε (hcp) et en vert le réseau d'un autre variant de la phase ε . D1 - g1 = $(-3 1 1)$, D2 - g2 = $(0 -2 2)$, D3 - g3 = $(-3 -1 3)$, D4 - g4 = $(0 2 -2 0)$, D5 - g5 = $(1 2 -3 0)$, D6 - g6 = $(1 2 -3 0)$, D7 - g7 = $(0 1 -1 3)$, D8 - g8 = $(0 0 0 4)$, D9 - g9 = $(0 2 -2 3)$

Ce résultat est en accord avec l'effet « surfactant » introduit initialement par Kirchheim qui montre, sur la base d'une approche thermodynamique, que la présence d'hydrogène favorise la formation de défauts [325]. De nombreuses observations corroborent ce résultat [150, 156, 163, 165, 166]. De plus, nos résultats montrent une augmentation de la densité de dislocations qui dépend de l'orientation du grain. Ainsi nous avons déterminé des densités de dislocations allant

de $1. 10^{13} \text{ m}^{-2}$ (grain 1 en Figure III-17) à $2. 10^{14} \text{ m}^{-2}$ (grain 4 en Figure III-19). Cette densité de dislocations est probablement sous-estimée car de nombreux murs ou boucles de dislocations sont observables et ne permettent pas une estimation correcte du nombre de dislocations. Une augmentation de densité de dislocations après absorption d'hydrogène a déjà été relevée par Chen *et al.* pour du palladium [326]. La formation de boucles lacunaires témoigne d'une formation conséquente de lacunes et de leur condensation. Comme nous l'avons souligné lors de notre revue bibliographique, des approches atomistiques ont pu démontrer que l'énergie de formation de lacunes est diminuée en présence d'hydrogène en solution solide [163, 164]. Le dernier résultat marquant est la présence de la phase martensite ϵ (Figure III-21), qui témoigne d'une diminution de l'énergie de faute d'empilement en présence d'hydrogène.

L'augmentation de la densité de dislocations après le chargement en hydrogène ainsi que la transformation de phase peuvent expliquer l'effet durcissant et partiellement réversible de l'hydrogène que nous avons mesuré par nano-indentation instrumentée. Pour la partie plasticité, la localisation d'une forte concentration en hydrogène en extrême surface peut générer un niveau de contrainte interne suffisamment important, permettant d'activer des systèmes de glissement et d'émettre des dislocations depuis la surface (modèle AIDE). La multiplication de ces défauts peut se traduire par un durcissement. D'autre part, la présence de la phase ϵ -martensitique dans certains grains peut également expliquer le durcissement. Cependant, la production d'une transformation de phase ($\gamma \rightarrow \epsilon$) sous l'effet de l'hydrogène est très surprenante dans ce cas de figure car la phase γ de ce matériau est censée être relativement stable contrairement à des alliages comme l'alliage AISI 304L. Les teneurs en hydrogène atteintes en subsurface semblent donc être suffisantes en présence des éléments d'alliage de notre matériau pour modifier de façon conséquente l'énergie de faute d'empilement. Ce résultat est très novateur et soulève de nombreuses questions qui ne pourront être traitées ici.

Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons pu établir un certain nombre d'éléments caractérisant la dynamique de l'hydrogène au sein de notre matériau :

- L'évolution de la courbe d'absorption de l'hydrogène en fonction du temps de chargement,
- la courbe de désorption de l'hydrogène à température ambiante,
- les différents états de l'hydrogène en solution solide (énergies de piégeage),
- les profils de concentration de l'hydrogène permettant de calculer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le matériau et sa concentration subsurfacique lors du chargement.

Le temps de chargement utilisé pour la suite des essais est de 72h, situé sur un plateau de concentration, ce temps de chargement correspond à une concentration en hydrogène absorbé de 81 ± 17 wppm. Les profils de désorption indiquent que la majeure partie de l'hydrogène mobile sort du matériau entre 48h à 72h, puis la concentration semble se stabiliser vers 16 ± 7 wppm.

Les faibles énergies de piégeage, obtenues grâce à des rampes en température, montrent que le matériau comporte peu de pièges profonds, une importante part de l'hydrogène est donc mobile et capable de désorber. Cette part est probablement associée à un faible piégeage par les champs élastiques induit par les éléments d'alliage en insertion en solution solide.

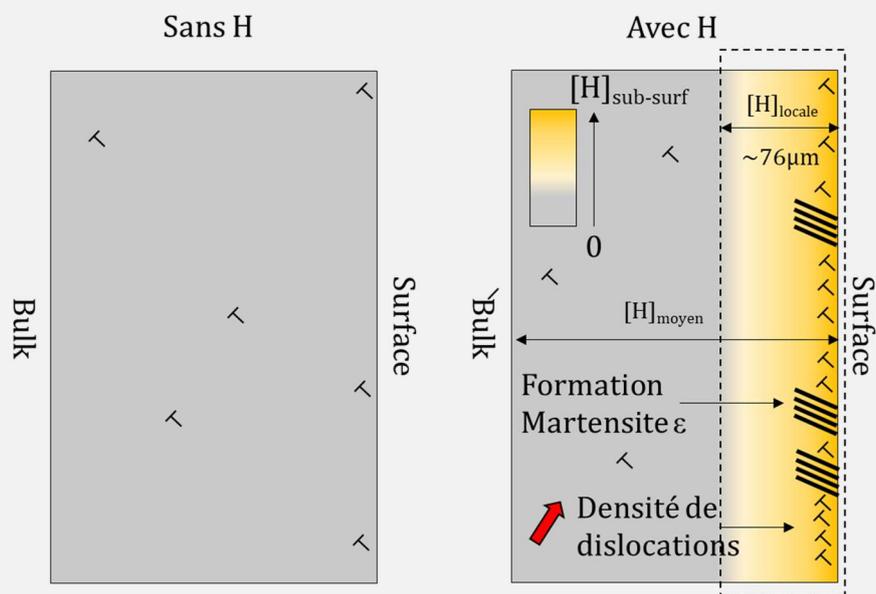


Figure III-22 : Schéma des modifications induites après absorption d'hydrogène : formation d'un gradient de concentration d'hydrogène, augmentation de la densité de dislocations, apparition occasionnelle de phase martensitique.

Des profils de localisation de l'hydrogène ont pu être établis par SKPFM. Ces profils montrent que l'hydrogène est localisé à $76\mu\text{m}$ sous la surface chargée. Ces résultats ont été confirmés par GD-OES. Un modèle analytique basé sur la résolution des lois de Fick a permis d'obtenir la concentration de sub-surface atteinte lors du chargement en hydrogène (~ 1860 wppm) et un coefficient de diffusion de l'hydrogène compris entre $1,4$ et $2,2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Finalement, aucun changement de phase (microstructure) ou augmentation des contraintes internes n'ont été observés par DRX. Néanmoins, les essais de nano-indentation instrumentée ont montré que l'absorption d'hydrogène induit un durcissement, partiellement réversible avec la désorption, en extrême surface. Des analyses plus poussées par Microscopie Electronique à Transmission ont permis de mettre en évidence l'apparition occasionnelle de martensite en extrême surface, une augmentation importante de la densité de dislocations (passant de $5 \cdot 10^{11} \cdot \text{m}^{-2}$ à $9 \cdot 10^{13} \cdot \text{m}^{-2}$) ainsi que la présence de défauts lacunaires. Ces résultats doivent être mis en regard de l'effet durcissant de l'hydrogène sur la microstructure des premiers micromètres sous la surface chargée.

Ces différentes données, résumées dans la Figure III-22, vont permettre, par la suite (dans les chapitres IV et V), d'interroger les effets observés lors d'essais électrochimiques en relation avec un état de l'hydrogène dans le matériau et l'évolution microstructurale de ce dernier.

Chapitre IV :

Effet de l'absorption et la désorption
d'hydrogène sur les processus
anodiques en milieu Tampon Borate

Chapitre IV : Effet de l'absorption et la désorption d'hydrogène sur les processus anodiques en milieu Tampon Borate	135
1. Influence de l'hydrogène sur le comportement anodique	138
1.1 Courbes de polarisation potentiodynamique et activité électrochimique...	138
1.2 Etude des effets de l'hydrogène sur les cinétiques de passivation/ dissolution	141
2. Effet de l'hydrogène sur les propriétés du film passif	147
2.1 Analyse par photo-électrons induits par rayons X (XPS)	147
2.2 Analyse par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	155
2.3 Analyse par Mott-Schottky	164
3. Discussion et Synthèse.....	167
Annexe IV.1 : Comparaison des spectres XPS du film d'oxyde formé en milieu Borate et du film natif.....	254
Annexe IV.2 : Comparaison des spectres XPS du film d'oxyde formé en milieu Borate sur échantillon non chargé et chargé 72h.....	256

Ce chapitre a pour objet d'évaluer les effets des différents états de l'hydrogène, lors des phases d'absorption et de désorption, sur les processus électrochimiques dans le domaine anodique d'un acier inoxydable austénitique AISI 316L en milieu tampon borate (pH 8). Ce milieu est, en particulier, dit idéal pour étudier la passivation en raison de l'absence de chlorure et d'un pH élevé. Les processus électrochimiques dans ce milieu ont été largement étudiés en l'absence d'hydrogène, ce qui a permis de confronter les résultats obtenus à la littérature. La comparaison des analyses avant et après un chargement de 72h a mis en évidence les effets de l'hydrogène sur les processus de passivation. Des analyses électrochimiques après différents temps de désorption ont permis de dissocier l'impact de l'hydrogène mobile de l'hydrogène piégé. Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées afin d'étudier les processus mis en jeu. Ainsi des courbes de polarisation ont offert la possibilité de caractériser le comportement électrochimique. La cinétique de formation du film passif a ensuite été étudiée par des essais potentiostatiques. De plus, des méthodes telles que l'impédance électrochimique, les analyses Mott-Schottky ou encore des caractérisations chimiques par Spectrométrie photo-électronique X (XPS) ont permis de questionner l'influence de l'hydrogène sur la formation d'une couche passive.

Ce chapitre est donc constitué de trois parties :

- Une première partie dédiée à l'étude de l'impact de l'absorption/désorption d'hydrogène sur le comportement anodique global du AISI 316L inoxydable,
- la seconde partie détaille les effets de l'hydrogène sur les caractéristiques du film passif
- enfin, dans la dernière partie, nous avons tenté de confronter l'ensemble des résultats obtenus et de discuter des différents mécanismes qui entrent en jeu dans l'influence de l'hydrogène sur les processus anodiques mis en jeu dans le milieu tampon borate.

1. Influence de l'hydrogène sur le comportement anodique

1.1 Courbes de polarisation potentiodynamique et activité électrochimique

La polarisation anodique par balayage en potentiel consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du potentiel appliqué. La procédure utilisée est expliquée au chapitre II, elle permet de déterminer certains paramètres caractéristiques définis au chapitre II ainsi que de distinguer différents domaines de potentiel décrits dans le chapitre I. La Figure IV-1 présente les courbes de polarisation anodique en solution tampon Borate (pH 8,4). Elles ont été réalisées avant et immédiatement après 72h de chargement en hydrogène puis après différents temps de désorption (24h, 48h, 72h et 1 semaine).

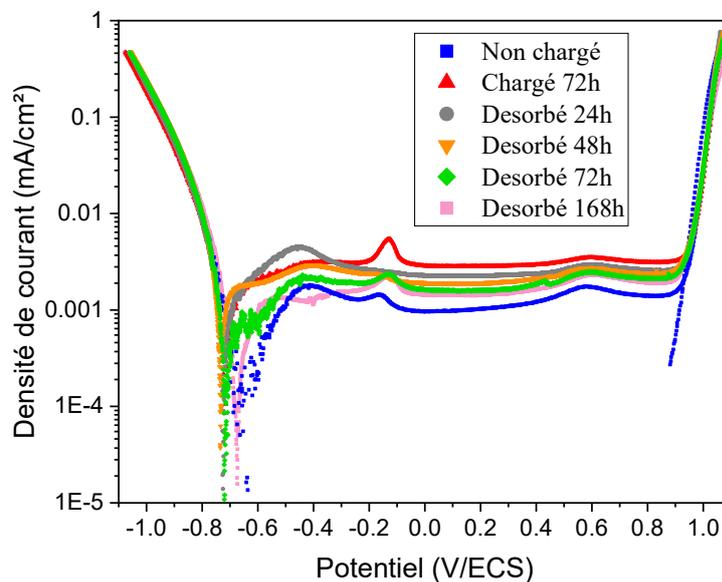


Figure IV-1 : Polarisation par balayage en potentiel d'un acier AISI 316L non chargé et chargé en hydrogène 72h et désorbé 24h, 48h, 72h et 168h (1 semaine) en milieu Borate.

Pour l'échantillon non chargé, le potentiel de corrosion est d'environ $-640 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ et précède une augmentation de la densité de courant correspondant à un petit pic d'activité relativement faible, rapporté dans le Tableau IV-1. Notons que le comportement au voisinage du potentiel de corrosion ne permet pas une détermination raisonnable de la densité de corrosion. L'échantillon se passive très tôt avec un plateau passif s'étendant d'une plage allant d'environ $-400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ à $900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. La densité de courant passif est d'environ $1,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, ordre de grandeur similaire à la littérature dans des conditions similaires sur des aciers inoxydables austénitiques [38, 52, 89, 278]. L'augmentation de la densité de courant après $900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ est associée à l'oxydation l'eau, thermodynamiquement possible au-delà de $970 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ à pH 8,4. Ceci est en accord avec l'absence d'hystérésis lors du balayage retour.

En milieu Borate, deux petits pics peuvent être observés sur le plateau passif. Quelques études menées dans des milieux similaires, souvent sur du fer, émettent l'hypothèse que le premier pic, situé vers $-200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, correspondrait à l'oxydation du film (oxydation des Fe^{2+} en

Fe³⁺) [258, 278, 327, 328]. Le second pic, vers 600 mV_{ECS}, a été attribué à une oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} en solution tampon borate [89, 278, 327].

L'effet d'un chargement de 72h en hydrogène sur les courbes de polarisation peut être observé sur la Figure IV-1. Aucune différence n'est observée par rapport à l'échantillon non chargé sur la cinétique de réduction de l'eau, alors que les valeurs de densité de courant dans le domaine anodique sont plus élevées, l'intensité du palier passif passant à 4,0 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, traduisant ainsi une augmentation de la réactivité de surface. Une légère diminution du potentiel de corrosion à -720 mV_{ECS} est donc observée, car dans ce milieu, le courant de corrosion est limité par la réaction anodique.

Intéressons-nous maintenant à l'effet de la désorption de l'hydrogène sur le comportement électrochimique. Dans le domaine cathodique, l'effet est très peu marqué. De même, le potentiel de corrosion évolue peu (Tableau IV-1). L'apparition ou non d'un petit pic d'activité n'est pour le moment pas comprise et ne semble pas pouvoir être corrélée au chargement d'hydrogène. Dans le domaine passif, la désorption de l'hydrogène absorbé provoque un retour vers les caractéristiques de l'échantillon non chargé (Figure IV-1 et Tableau IV-1). Pour illustrer cet effet, l'évolution de la densité de courant passif (relevé à -100 mV_{ECS}) est représentée en fonction du temps de désorption en Figure IV-2-a. Ces évolutions de densité de courant, combinées aux quantifications de l'hydrogène présentées dans le chapitre III, permettent de tracer l'évolution de la densité de courant sur le palier passif (à -0.1 V_{ECS}) en fonction de la concentration locale en hydrogène présenté en Figure IV-2-b. Cette concentration est calculée à partir de la concentration globale mesurée par TDS sur des échantillons de 500 μm d'épaisseur redistribuée sur une épaisseur de 76 μm , comme représentée en Figure IV-2-c, épaisseur où la majeure partie de l'hydrogène absorbé se situe (d'après les mesures SKPFM et GD-OES présentées au chapitre III). Les mesures de concentration sur des temps longs de désorption (2, 3 et 6 semaines) donnent une concentration locale d'hydrogène piégé d'environ 100 wppm très proche de la concentration atteinte après une semaine de désorption.

Tableau IV-1 : Données issues des courbes de polarisation.

Echantillons	[H] _{locale} (wppm)	E _{corr} (mV _{ECS})	J _{crit} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et (E _{crit}))	J _{pass} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à - 0.1V _{ECS})
Non Chargé	0	-638	1.8 (-413 mV)	1.1
Chargé 72h	533	-720	/	4.0
Désorbé 24h	192	-723	4.5 (-440 mV)	2.4
Désorbé 48h	119	-734	2.9 (-414 mV)	2.0
Désorbé 72h	114	-708	2.3 (-439 mV)	1.8
Désorbé 168h	106	-675	/	1.9

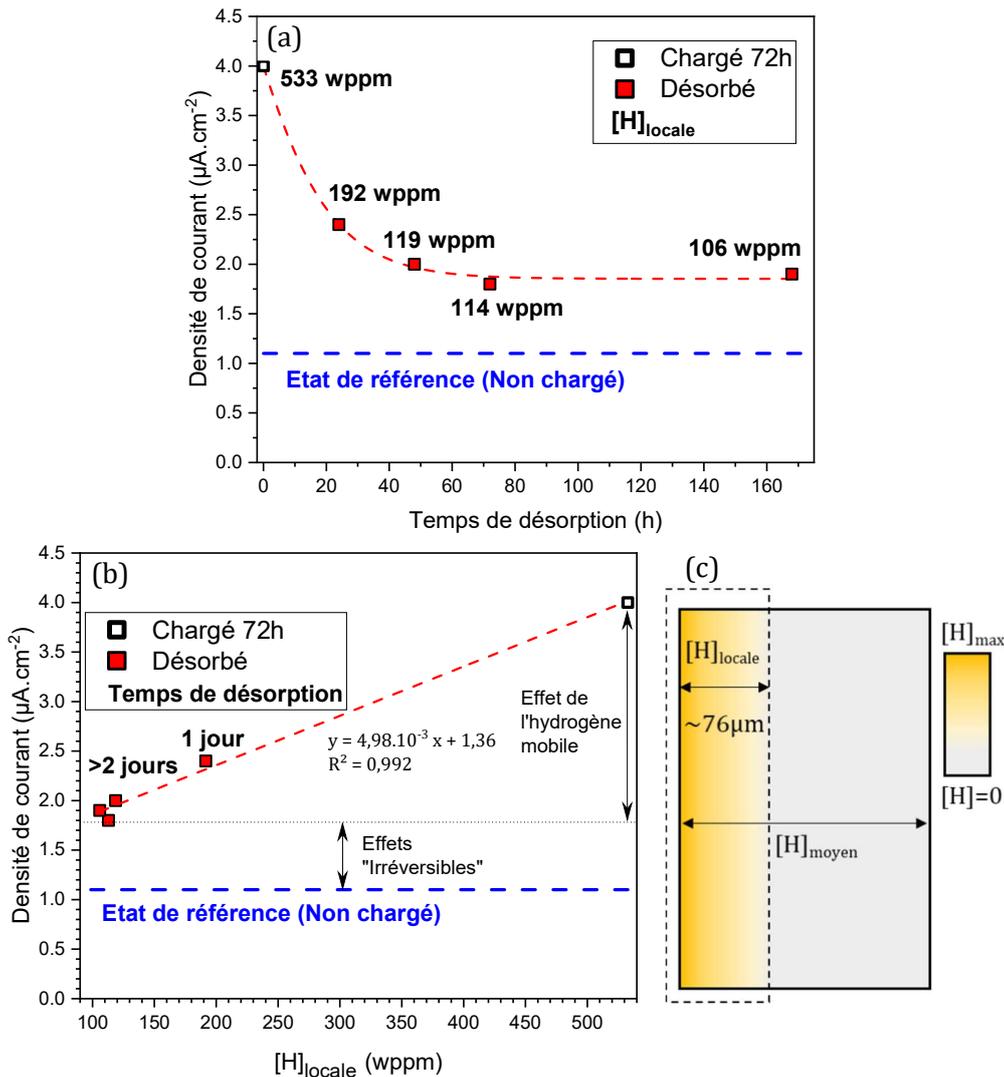


Figure IV-2 : Evolution de la densité de courant passif en fonction a) du temps de désorption de l'hydrogène b) de la concentration locale en hydrogène c) schéma de la distribution de l'hydrogène dans le matériau.

La densité de courant, en Figure IV-2-a, diminue rapidement après 24h de désorption et se rapproche petit à petit de la valeur initiale sans hydrogène. La Figure IV-2-b suggère une relation linéaire entre la densité de courant passif et la concentration en hydrogène. Après une semaine de désorption, un écart semble tout de même persister vis-à-vis des caractéristiques initiales, celui-ci représente probablement des effets irréversibles induits par l'hydrogène piégé et les modifications cristallographiques engendrées par le chargement en hydrogène présentées dans le chapitre précédent. Néanmoins, l'effet le plus important sur la densité de courant passif semble être dû à l'hydrogène mobile. Les potentiels de corrosion et densité de courant passif relevés pour les différents temps de désorption sont donnés en Tableau IV-1 avec le potentiel et la densité de courant critique caractérisant le pic d'activité, lorsque cela est possible.

Les courbes de polarisation montrent que l'hydrogène provoque une augmentation de la réactivité de surface de l'échantillon. Cette augmentation de réactivité traduit probablement une diminution de la stabilité du film passif ainsi qu'une possible oxydation de l'hydrogène lors de sa désorption. La désorption de l'hydrogène entraîne un retour vers les propriétés initiales

traduisant un effet partiellement réversible. Malgré une légère diminution du potentiel de corrosion, le domaine passif reste presque inchangé après absorption d'hydrogène et se situe sur une large plage allant de $-400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ à $900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. L'ensemble de ces résultats sont cohérents vis-à-vis de la littérature sur des aciers inoxydables austénitiques en milieu borate [89, 174–176]. Les résultats obtenus par Yang et Luo [174] sur un acier inoxydable austénitique 304 en milieu tampon borate présentés dans le chapitre I montrent d'importantes modifications du comportement électrochimique avec l'augmentation de la densité de courant de chargement en hydrogène. Malheureusement ces résultats n'ont pas été corrélés à une quantification de l'hydrogène absorbé. Néanmoins, une augmentation de la densité de courant passif est corrélée avec une hypothétique concentration en hydrogène. Leurs résultats montrent également une diminution du potentiel de corrosion bien plus importante que dans notre étude, ce qui pourrait s'expliquer par une différence de composition chimique et de stabilité des phases cristallographiques entre les aciers étudiés. Cette variation ne semble pas caractéristique car dans une seconde étude présentée par Ningshen *et al.* [175] sur un acier AISI 316L en tampon borate, le potentiel de corrosion augmente après chargement en hydrogène. Mise à part cette particularité, une augmentation de la densité de courant passif est également constatée.

1.2 Etude des effets de l'hydrogène sur les cinétiques de passivation/dissolution

Les essais potentiostatiques (évolution de $j(t)$ à un potentiel fixe) permettent d'obtenir la densité de courant à l'état stationnaire (j_{ss}) et de d'évaluer les cinétiques de dissolution et de passivation. Le potentiel imposé a été choisi en accord avec les courbes de polarisation potentiodynamique présentées précédemment. Une polarisation de $-100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ est imposée pendant une heure. La densité de courant de l'état stationnaire est estimée par une moyenne de la densité de courant mesuré sur les 100 dernières secondes de test. La Figure IV-3-a présente l'évolution de la densité courant stationnaire en fonction du temps dans le milieu borate pour l'échantillon non chargé, chargé 72h et différents temps de désorption.

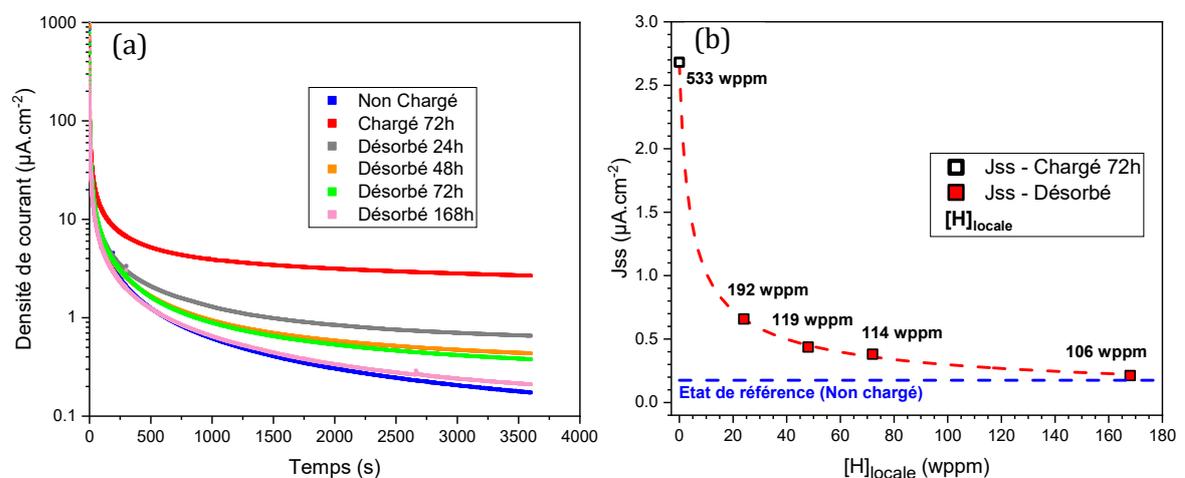


Figure IV-3 : a) Courbes de polarisation potentiodynamique pour acier AISI 316L non chargé, chargé 72h en hydrogène et pour différents temps de désorption b) évolution de la densité de courant à l'état stationnaire en fonction du temps de désorption.

La densité de courant de l'échantillon non chargé diminue rapidement pendant les premières secondes puis plus lentement sans réellement se stabiliser jusqu'à une valeur de $0,176 \pm 0,002 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur les 100 dernières secondes. Alors que l'échantillon chargé en hydrogène pendant 72h tend vers un palier à des densités de courant bien plus élevées de $2,682 \pm 0,007 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'hydrogène provoque donc une augmentation de l'activité de surface. D'autres parts, les différents temps de désorption donnent des états intermédiaires jusqu'à atteindre une valeur de j_{ss} proche de l'échantillon non chargé mis en évidence en Figure IV-3-b dont les valeurs sont données dans le Tableau IV-2.

Comme expliqué au chapitre I, différents modèles permettent d'expliquer l'évolution du courant en fonction du temps à potentiel fixe. Lutton *et al.* [329] ont établi un bilan de ces différents modèles décrivant tous l'étape de croissance du film, et donc la densité de courant associée, comme fonction du temps. D'après le modèle du champ fort, la forte chute de densité de courant dans les premières secondes pourrait correspondre majoritairement à la formation et à la croissance d'une couche d'oxyde stable, la dissolution étant considérée comme négligeable devant les processus de passivation [36, 38, 39, 329]. Initialement, le courant est dominé par une très rapide étape de nucléation puis de développement d'une première couche atomique d'oxyde [35, 36, 38]. Ainsi, d'après Xu *et al.* [38], un échantillon de l'alliage AISI 316L en solution de tampon borate est recouvert d'une fine couche d'oxyde en environ 370 ms. D'après ces auteurs, la formation de cette première couche est suivie de la croissance du film passif selon le modèle de conduction ionique en champ fort électrique [36, 38, 39]. Ce modèle suppose la formation d'un champ électrique intense (de l'ordre de $10^6 \text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ [38, 39]) à travers le film provoquant une migration de charge à travers la couche d'oxyde vers la surface, entraînant ainsi la croissance du film. En supposant, après la formation d'une première couche d'oxyde, que le courant de croissance est bien supérieur au courant de dissolution métallique, la densité de courant de passivation peut alors être décrite en utilisant l'équation empirique suivante, utilisée par de nombreux auteurs afin d'estimer les cinétiques de croissance de l'oxyde sur des aciers inoxydables [76, 330–332] et d'autres alliages [333, 334]:

$$\log j(t) = C - \alpha \cdot \log t \quad (\text{IV.1})$$

avec C une constante, $j(t)$ et t la densité de courant à un instant donné et le temps, et α la pente des étapes initiales de la droite représentant $\log i(t)$ en fonction de $\log t$ (ou en milieu chloruré, une valeur de α proche de -1 représente un film passif compact, alors que lorsque α est proche de -0,5 traduirait une couche d'oxyde poreuse [9, 40, 333]).

Des travaux plus récents [38, 329, 335] proposent des approches plus complètes que celle proposée par l'équation empirique précédente et s'accordent notamment à décrire la cinétique de croissance par le logarithme du courant de passivation en fonction de l'inverse de la charge [335]. Néanmoins, cette seconde approche permet de décrire le courant de passivation sur une plage restreinte de courant où la dissolution est négligeable [329], d'où l'utilisation ici de la loi empirique. Les régressions linéaires données en Figure IV-4-a, b, c permettent d'extraire les constantes C et α de l'équation (IV.1) sur une plage allant de 370ms [38] à 2 secondes, avant et après chargement ainsi que pour les différents temps de désorption, qui seront reportées dans le Tableau IV-2. La plage de temps choisi correspond, d'après Xu *et al.* [38], à une première monocouche d'oxyde complète couvrant la surface métallique tout en restant dans un domaine

linéaire traduisant une densité de courant de dissolution négligeable vis-à-vis de la densité de courant de passivation.

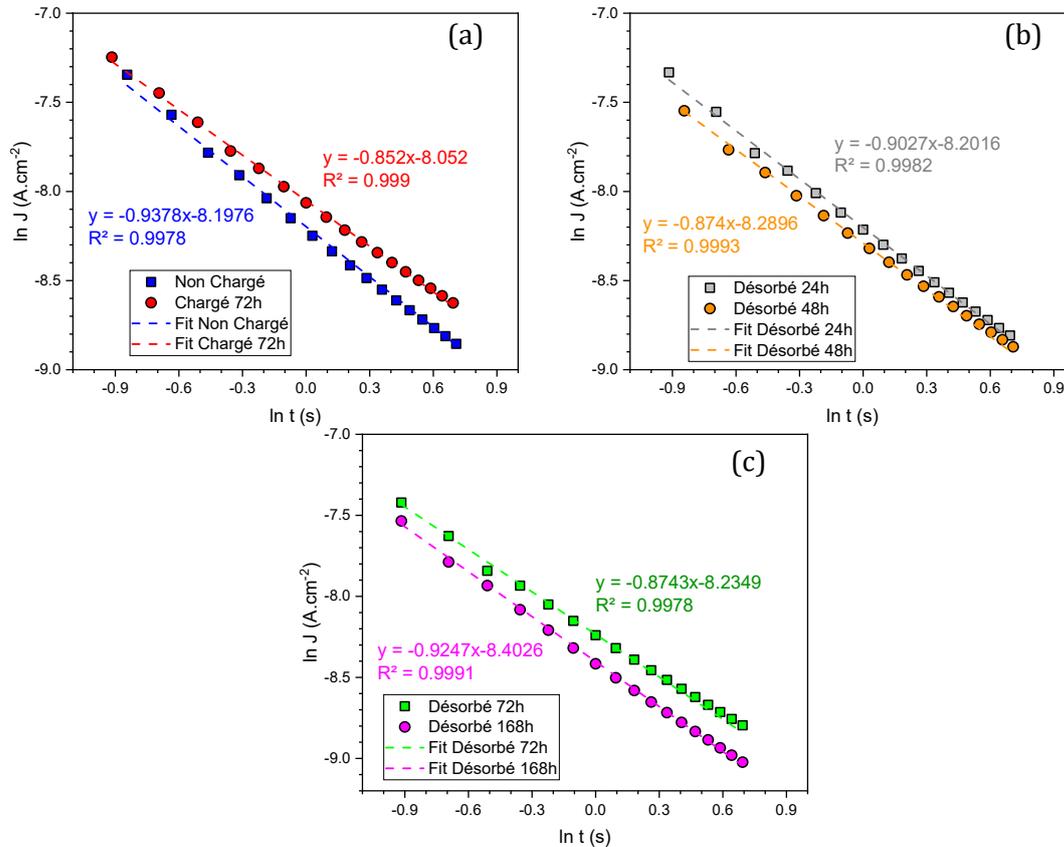


Figure IV-4 : Détermination des paramètres α et C par régression linéaire des courbes log-log pour les échantillons a) non chargé et chargé 72h b) désorbés 24h et 48h c) désorbés 72h et une semaine.

Les régressions linéaires mettent en évidence une diminution du coefficient α après chargement en hydrogène (de 0,94 à 0,85) traduit par certains auteurs comme une diminution du caractère protecteur du film passif [333]. Puis un retour progressif de ce coefficient vers ces valeurs initiales au cours de la désorption est observé (seul l'échantillon désorbé 24h, sans raison évidente, ne suit pas cette tendance).

En supposant que les processus de dissolution peuvent être négligés vis-à-vis de la passivation dans les premiers instants, les constantes C et α , déterminées par régression linéaire en Figure IV-5-b,f, sont attribuées au courant de passivation (à l'étape initiale : $j_{exp}(t) = j_{croiss}(t)$).

Pour des temps plus longs, il est possible de définir une densité de courant anodique corrigée $j_{ac}(t)$ tel que :

$$j_{ac}(t) = j_{exp}(t) - j_{croiss}(t) \quad (IV.2)$$

avec $j_{ac}(t)$ la densité de courant anodique corrigée, $j_{exp}(t)$ la densité de courant mesurée expérimentalement lors de l'essai potentiostatique à $-0,1 V_{ECS}$ et $j_{croiss}(t)$ la densité de courant de croissance déterminée grâce à l'équation (IV.1).

Les résultats obtenus pour des échantillons non chargés, cathodiquement chargés en hydrogène et présentant différents temps de désorption sont représentés sur la Figure IV-5-a-f.

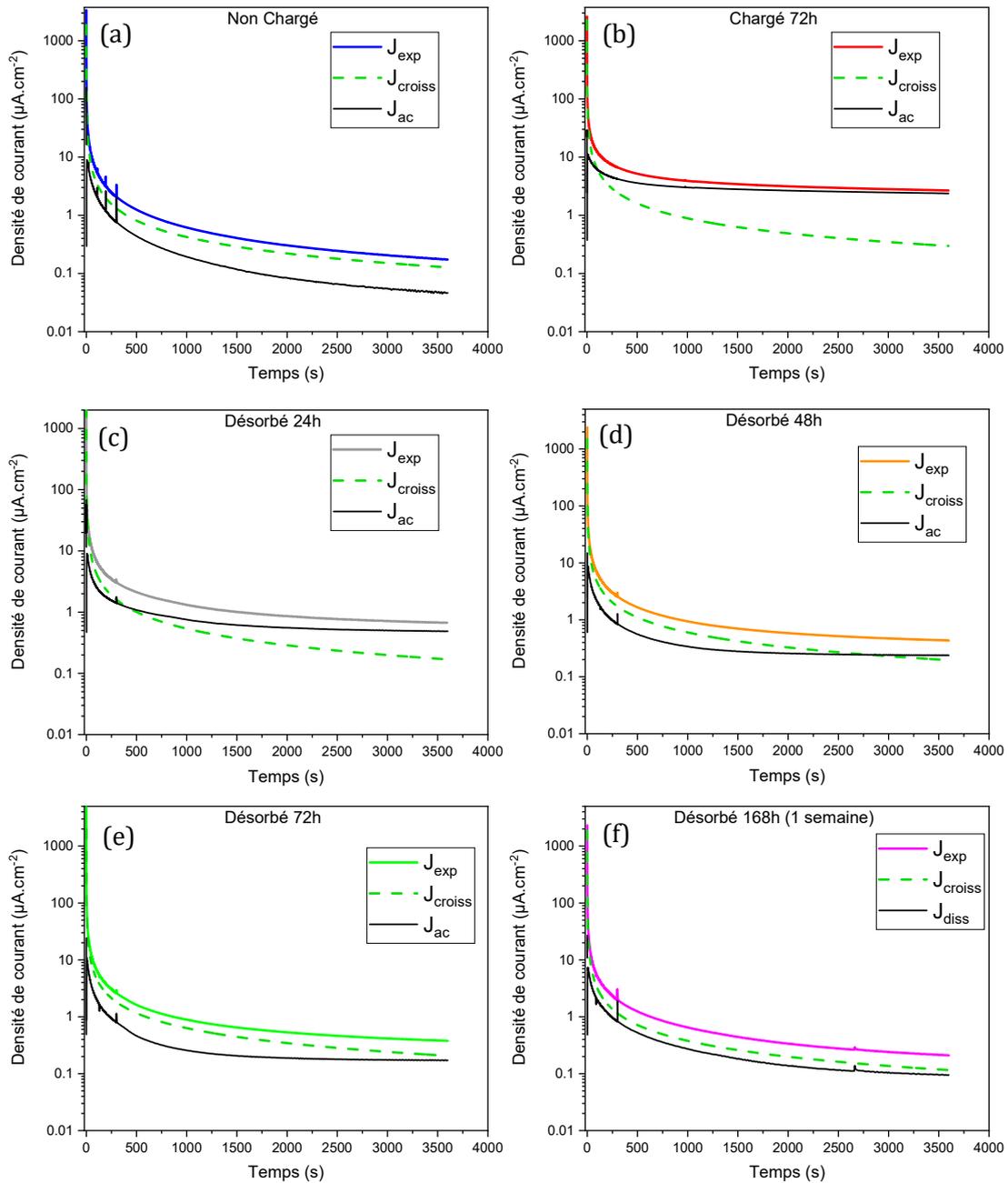


Figure IV-5 : Modélisation des densités de courants de passivation (eq. (1)) et dissolution (eq. (2)) d'échantillons a) non chargé, b) chargé 72h en hydrogène c) désorbé 24h d) désorbé 48h e) désorbé 72h f) désorbé une semaine d'un acier AISI 316L en solution Tampon Borate à pH 8,4.

Avant chargement, la densité de courant diminue sans se stabiliser complètement suggérant des processus de dissolution négligeable. La Figure IV-5-a confirme que la contribution du courant anodique corrigée au courant total est très faible puisque la courbe de courant du courant de croissance est très proche de la courbe expérimentale. Après chargement (Figure IV-5-b), la courbe de croissance est très en dessous de la courbe expérimentale. La courbe anodique corrigée suit alors très rapidement la courbe expérimentale. Plus la durée de désorption augmente, plus la courbe expérimentale se rapproche de la courbe de croissance. La courbe de croissance semble peu affectée par le chargement ou la désorption, les modifications de la densité de courant semblent être dictées par la courbe anodique corrigée. La charge totale anodique corrigée, donnée dans le Tableau IV-2 pour chaque échantillon, peut être estimée à l'aide de la densité de courant obtenue à partir des équations (IV.1) et (IV.2) de la façon suivante [36, 38, 329] :

$$Q_{ac} = \int_{t=0}^t j_{ac} \quad (IV.3)$$

avec Q_{ac} la charge anodique corrigée, t le temps et j_{ac} la densité de courant anodique corrigée.

Le Tableau IV-2 présente ci-dessous la densité de courant à l'état stationnaire (J_{ss}), les paramètres α et C obtenus par régression linéaire, les densités de courant de croissance ($J_{SScroiss}$) et anodique corrigée (J_{SSac}) à l'état stationnaire (moyenne des modélisations sur les 100 dernières secondes) et la charge anodique corrigée issues des essais potentiostatiques.

Tableau IV-2 : Densité de courant à l'état stationnaire, paramètres de modélisation (eq. (1 & 2)), densité de courant de passivation et anodique corrigée calculés et charge anodique corrigée obtenus par essais potentiostatiques en solution tampon borate.

Echantillons	[H] _{locale} (wppm)	J _{ss} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	α	C	J _{SScroiss} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	J _{SSac} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	Q _{ac} (10^{-3} C.cm ⁻²)
Non Chargé	0	0.176 ± 0.002	0.9378	-8.1976	0.129 ± 0.001	0.047 ± 0.001	1.17
Chargé 72h	533	2.682 ± 0.007	0.8520	-8.052	0.301 ± 0.002	2.381 ± 0.005	11.0
Désorbé 24h	192	0.658 ± 0.002	0.9027	-8.2016	0.171 ± 0.001	0.487 ± 0.001	2.95
Désorbé 48h	119	0.437 ± 0.002	0.874	-8.2896	0.198 ± 0.001	0.239 ± 0.001	1.68
Désorbé 72h	114	0.381 ± 0.002	0.8743	-8.2349	0.209 ± 0.002	0.172 ± 0.001	1.47
Désorbé 168h	106	0.212 ± 0.001	0.9247	-8.4026	0.117 ± 0.001	0.095 ± 0.001	1.29

Les paramètres α et C varient peu indépendamment l'un de l'autre. La charge anodique corrigée traduit ici le nombre d'électrons échangés dans le cadre des réactions de dissolution du matériau et / ou de l'oxydation de l'hydrogène lors de la désorption. En effet, les processus de désorption de l'hydrogène décrits dans le chapitre I consistent en la désorption d'un proton associé à la perte d'un électron. Cet électron contribue alors au courant et peut expliquer, en

partie, l'augmentation de la charge totale donc de la densité de courant. Pour couvrir une charge de $1,10 \cdot 10^{-2} \text{ C.cm}^{-2}$ en une heure, une quantité de $1,13 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ d'hydrogène devrait s'oxyder à la surface. Or, d'après nos estimations, la quantité totale d'hydrogène absorbé dans un échantillon de 1 cm^2 de surface en 72h de chargement est de $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$. A ce stade, il nous est donc impossible de déterminer clairement l'origine de l'augmentation de courant après chargement (augmentation de la dissolution et / ou oxydation de l'hydrogène). La Figure IV-6- a et b montre respectivement l'évolution de la densité de courant à l'état stationnaire et de la charge de dissolution en fonction de la concentration en hydrogène.

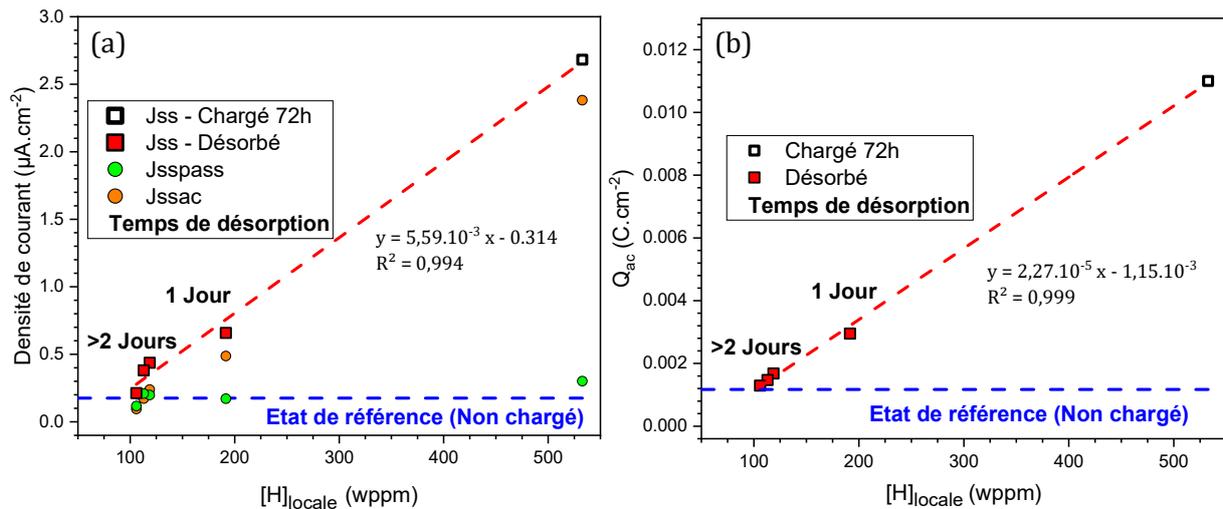


Figure IV-6 : Evolution a) de la densité de courant de l'état stationnaire et b) de la charge anodique corrigée en fonction de la concentration en hydrogène.

Les deux représentations en Figure IV-6 suggèrent une relation linéaire entre la concentration d'hydrogène et la densité de courant à l'état stationnaire ainsi que la charge anodique corrigée. Après un certain temps de désorption, la charge anodique corrigée ou la densité de courant à l'état stationnaire sont proches des valeurs obtenues sur l'état de référence (non chargé) soulignant le caractère réversible du processus et suggérant ainsi un effet important de l'hydrogène mobile. Certaines études ont mis en évidence une augmentation des cinétiques de dissolution d'un matériau après absorption d'hydrogène [101, 172, 191, 192, 237], ainsi, Qiao et Luo [172] ont observé une augmentation de la charge totale lors de polarisations potentiostatiques d'un acier AISI 304 en milieu $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{M NaCl}$. D'après cette étude, la charge totale mesurée est passée d'environ 1,5 C à environ 7,5 C après un chargement en hydrogène de 72h à -100 mA.cm^{-2} dans une solution de $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 250\text{ppm}$ d'arsenic. Le rapport entre les deux valeurs de la charge ($k=5$) est du même ordre de grandeur que celui obtenu dans notre étude ($k=9,2$), même si les charges relevées dans notre étude sont bien moins importantes, ce qui est probablement dû à un milieu d'étude bien moins agressif et un temps de polarisation plus court. La charge anodique corrigée calculée diminue au fur et à mesure de la désorption, mettant une fois de plus en évidence un effet quasi-réversible de l'hydrogène sur les processus de dissolution. Qiao et Luo [172] n'ont pas étudié les effets de la désorption de l'hydrogène mais ont relevé une

diminution de la charge en diminuant le temps de chargement, malheureusement ce résultat n'a pas été corrélé à une quantification de l'hydrogène absorbé dans leurs travaux.

Pour résumer cette partie, les essais de polarisations dynamiques et potentio-statiques en milieu borate montrent une augmentation quasi-réversible des cinétiques anodiques après chargement. La croissance du film semble être peu affectée par le chargement et/ou la désorption. Ces cinétiques de dissolution apparaissent donc être fonction de la quantité d'hydrogène mobile présent dans le matériau. De nombreux facteurs peuvent être à l'origine de cette augmentation comme des modifications chimiques de l'oxyde de surface, la formation de défauts suite à l'absorption d'hydrogène [67, 94, 145, 174, 175, 191, 237], des modifications du réseau cristallin (paramètre de maille, changement de phase...) [146, 172, 173, 188], une modification locale de l'électrolyte suite à la désorption de protons [67, 68, 169, 173, 175, 191]. Nos travaux montrent que cette augmentation de cinétique est corrélée à la concentration en hydrogène mobile. La prochaine partie consistera en la caractérisation de la couche d'oxyde par spectrométrie de photo-électrons induits par rayons X (XPS) et par spectroscopie d'impédance électrochimique afin d'étudier la nature du film formé en fonction de la teneur et nature de l'hydrogène.

2. Effet de l'hydrogène sur les propriétés du film passif

2.1 Analyse par photo-électrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photo-électrons induits par rayons X (XPS) est un outil couramment utilisé afin d'étudier et caractériser les fines couches d'oxydes formées sur une surface métallique par passivation. Les résultats seront ici présentés en deux parties. La première permettra de mettre en évidence les effets de la passivation en milieu borate par comparaison avec un film d'oxyde natif formé à l'air libre. Puis une seconde partie détaillera les effets de la présence d'hydrogène sur la composition chimique du film passif après passivation en milieu borate. Ces résultats serviront par la suite à aiguiller le choix d'un circuit équivalent en Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.

2.1.1) Effet de la passivation et du milieu de passivation

Afin d'étudier les effets du processus de passivation appliqué en milieu tampon borate, des échantillons ont été analysés par XPS. Ils seront comparés à un échantillon non passivé dont l'oxyde natif s'est formé à l'air après polissage mécanique. Des comparaisons de différents spectres sont présentées en Annexe IV.1 et feront l'objet de renvois réguliers. Ces spectres de niveau de cœur ne permettent pas de mettre en évidence de grandes différences entre les couches d'oxyde formées en milieu Borate après 1h de passivation à $-0,1V_{ECS}$ et à l'air libre.

La quantification des éléments chimiques est obtenue à l'aide de la méthode présentée dans le chapitre II. Afin d'obtenir cette quantification, il est néanmoins nécessaire de faire l'approximation que la composition chimique est homogène sur la couche mesurée. Cette approximation induit probablement un lissage de certains phénomènes observés comme l'enrichissement ou l'appauvrissement en un élément chimique d'une fine couche de surface par la participation au signal de couche sous-jacente.

Dans un premier temps, la Figure IV-7 présente l'évolution du pourcentage d'atomes d'oxygène associés aux oxydes et hydroxydes corrigés de la « pollution », estimés à l'aide des modélisations réalisées dans la région de l'oxygène.

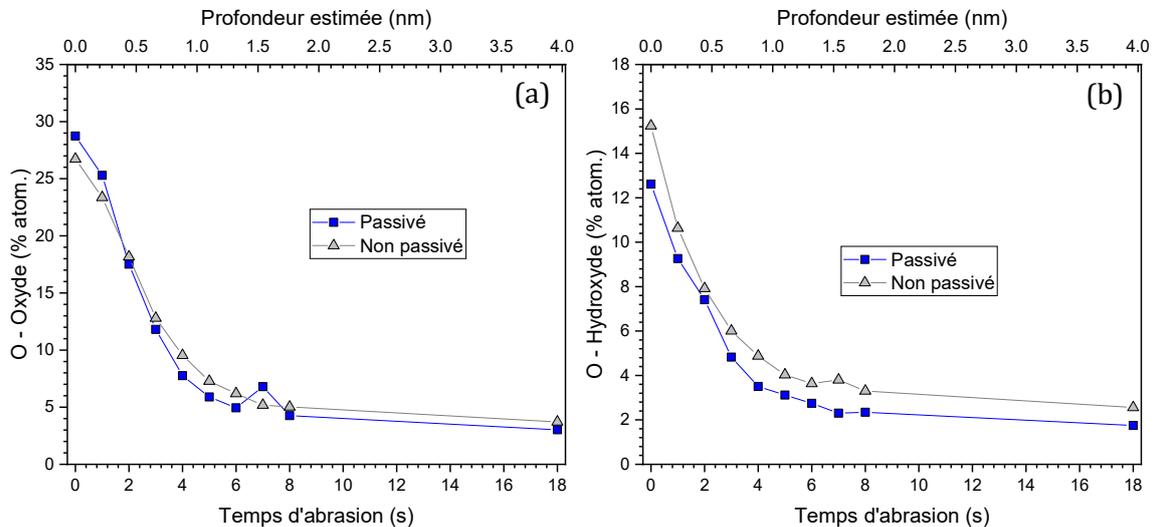


Figure IV-7 : Evolution des pourcentages atomiques d'oxygène de surface en fonction du temps d'abrasion attribuées aux a) oxydes et b) hydroxydes d'un acier AISI 316L non passivé et passivé en milieu Borate. Fractions estimées par $C_i = 100 \times \frac{I_{ci}}{\sum_1^n I_{ck}}$ avec k tous les éléments (O, Fe, Ni, Cr, Mo).

Le fait que les fractions obtenues en Figure IV-7 ne tombent pas à zéro plus au cœur du matériau, est probablement dû à des effets de rugosité [336]. Les profils obtenus sur les oxydes et hydroxydes suivent la même tendance. De nombreux articles bibliographiques font état de film d'oxyde bicouches formés sur des aciers inoxydables en milieu borate [8, 38, 69–71, 241, 278]. Des caractérisations poussées montrent une couche interne fortement enrichie en oxyde de chrome et une couche externe poreuse enrichie en oxyde de fer [8, 38, 70, 71, 278]. Ici, la résolution en profondeur ne permet pas de séparer la contribution des deux couches composant généralement les films passifs.

La Figure IV-8 permet de suivre l'évolution des fractions atomiques des atomes métalliques (fer, chrome, nickel et molybdène) détectés sur l'épaisseur de la couche analysée en comparaison avec les pourcentages atomiques de l'alliage massif (indiqués en pointillés sur la Figure IV-8).

Un léger enrichissement en chrome et un léger appauvrissement en fer sont observés en extrême surface sur la Figure IV-8-a pour les deux échantillons. La fraction de molybdène pour ces deux échantillons remonte très légèrement avec le temps d'abrasion suggérant ainsi qu'une bonne partie du signal détecté correspond au métal sous-jacent. Le nickel présente une augmentation de fraction jusqu'à atteindre un pic pour un temps d'abrasion d'environ 3s. Les travaux bibliographiques [69, 71–73, 271, 337] sont assez unanimes pour affirmer que les films passifs formés sur des aciers inoxydables en milieu borate ne contiennent pas ou peu de nickel. Ces résultats montrent donc que le métal sous-jacent contribue au signal mesuré quelques soient les temps d'abrasion. De plus, plusieurs travaux ont démontré un enrichissement en nickel du métal apparent juste sous la couche passive [69, 71–73, 271, 337]. Le signal associé au nickel

correspondrait donc à la contribution du métal sous-jacent. L'évolution de la fraction atomique des différents éléments métalliques (Fe, Cr, Ni et Mo au degré d'oxydation 0) est présentée en Figure IV-9.

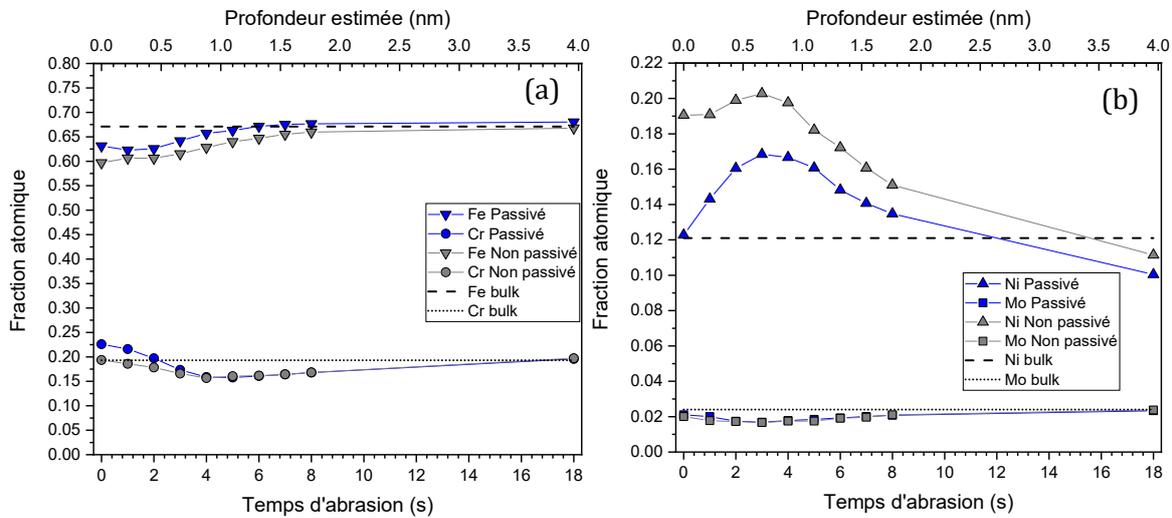


Figure IV-8 : Evolution des fractions atomiques de surface en fonction du temps d'abrasion de a) Fer et chrome, b) Nickel et Molybdène d'un acier AISI 316L non passivé et passivé en milieu Borate avec en pointillés la composition chimique de cœur du métal. Fractions estimées par $C_i = 100 \times \frac{I_{ci}}{\sum_1^n I_{ck}}$ avec k Fer, Chrome, Nickel, Molybdène tout état d'oxydation et i Fer, Chrome, Nickel, Molybdène tout état d'oxydation.

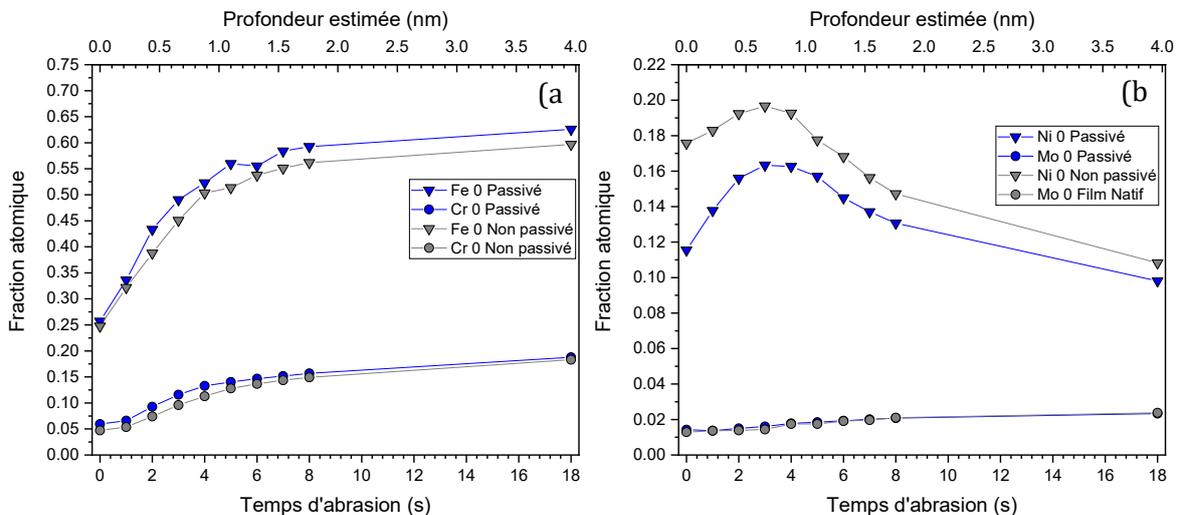


Figure IV-9 : Evolution des fractions atomiques de surface de degrés d'oxydation 0 en fonction du temps d'abrasion du a) Fer et Chrome b) Nickel et Molybdène d'un acier AISI 316L non passivé et passivé en milieu Borate. Fractions estimées par $C_i = 100 \times \frac{I_{ci}}{\sum_1^n I_{ck}}$ avec k Fer, Chrome, Nickel, Molybdène tout état d'oxydation et i Fer, Chrome, Nickel, Molybdène état d'oxydation 0.

Les profils de fraction atomique du fer, chrome et molybdène augmentent progressivement jusqu'à atteindre un palier. Vu qu'il n'y a pas d'élément métallique au degré d'oxydation 0 dans la couche passive, les signaux recueillis témoignent de la contribution du métal sous-jacent et sont donc atténués par la couche d'oxyde. Ils augmentent ensuite au fur et à mesure de l'abrasion du film passif jusqu'à atteindre un palier lorsque celui-ci est complètement érodé. Seul le profil du nickel a une forme plus particulière très proche du profil présenté précédemment,

ce qui s'explique par une quantité négligeable de nickel sous forme oxydée et donc un signal représentant uniquement la contribution du nickel métallique. Le pic de fraction représente probablement une couche de métal sous-jacent enrichie en nickel.

L'évolution de la fraction atomique des cations à différents degrés d'oxydation (Fe II, Fe III, Cr III et Mo VI) est présentée Figure IV-10. Les cations nickel et de molybdène IV ne sont pas présentés ici car de fraction trop faible pour considérer qu'ils sont réellement présents dans le film passif. Ces figures sont plus représentatives de la composition du film passif que les précédentes car elles permettent de s'affranchir du métal sous-jacent.

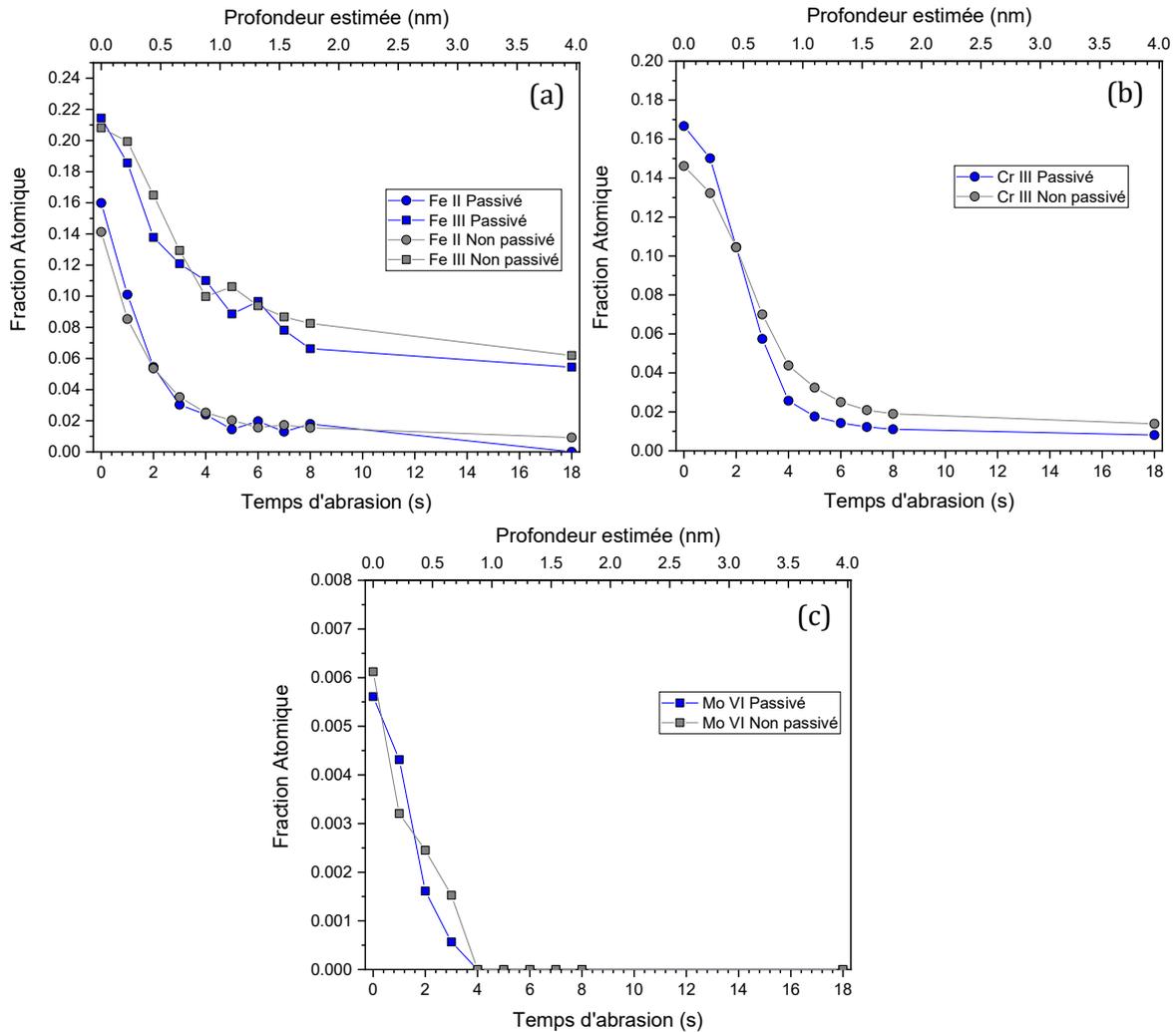


Figure IV-10 : Evolution des fractions atomiques de surface en fonction du temps d'abrasion des oxydes de a) Fer b) Chrome c) Molybdène d'un acier AISI 316L non passivé et passivé en milieu Borate. Fractions estimées par $C_i = 100 \times \frac{I_{ci}}{\sum_{k=1}^n I_{ck}}$ avec k Fer, Chrome, Nickel, Molybdène tout état d'oxydation et i Fer, Chrome, Nickel, Molybdène état d'oxydation >0.

La couche d'oxyde semble contenir plus de Fe III que de Fe II pour les deux échantillons. Le fait que la fraction de Fe III ne retombe pas à une valeur nulle est vraisemblablement un artefact dû au compromis choisi pour la correction de la ligne de base des spectres. Le léger enrichissement de surface en chrome observé précédemment (cf. Figure IV-8) peut être mis en évidence en calculant la fraction d'oxyde de chrome vis-à-vis des autres oxydes dans le film passif. Les compositions chimiques estimées des couches d'oxyde sont représentées en Figure IV-11.

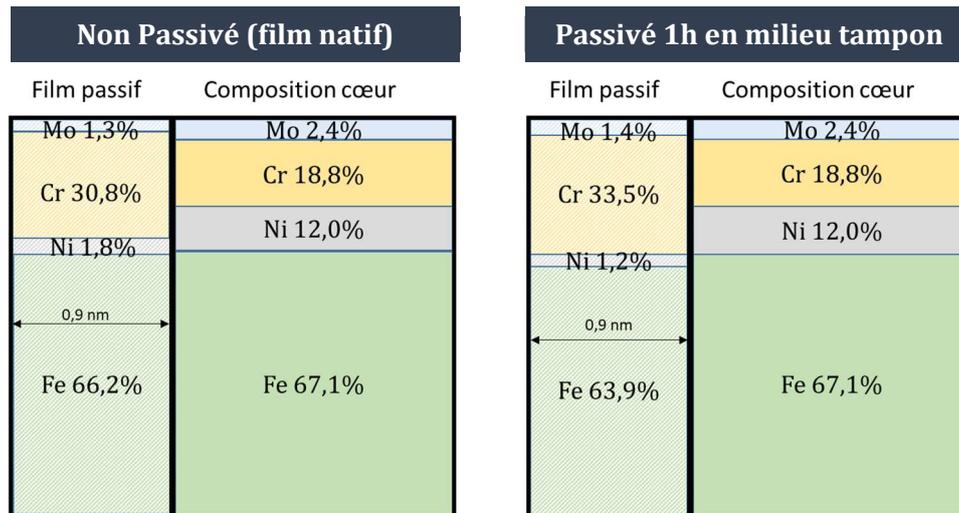


Figure IV-11 : Schéma de la composition estimée du film passif en comparaison du cœur de l'échantillon non passivé (film natif formé à l'air libre) et de l'échantillon passivé en milieu tampon borate pendant 1h à $-0,1V_{ECS}$.

Les fractions atomiques de chrome III atteignent alors des valeurs de 0,31 et 0,34 respectivement pour le film natif et l'échantillon passivé en milieu borate témoignant d'un léger enrichissement en chrome III après passivation en milieu borate. D'après une étude de Maurice *et al.* [338], le film d'oxyde natif formé sur un monocristal {100} de Fe-18Cr-13Ni après 3h d'exposition à l'air contient une fraction d'oxyde de chrome d'environ 0,27, proche des fractions obtenues dans notre étude. De plus, Thierry *et al.* [339] ont obtenu une fraction d'oxyde de chrome de 0,45 après passivation en milieu alcalin (1M KOH) sur un monocristal {100} de Fe-18Cr. Les différences de milieu, de potentiel de passivation et de composition chimique du matériau permettent de justifier l'écart obtenu. La passivation en milieu borate ne semble pas avoir d'effet sur les oxydes de Mo VI.

Les différents profils présentés donnent de nombreuses indications permettant, en utilisant la vitesse d'abrasion calculée précédemment, d'estimer l'épaisseur de la couche passive. L'évolution de la fraction d'oxyde jusqu'au palier, le pic de concentration du nickel (métal sous-jacent), la chute de fraction en oxyde de chrome et en chrome total (appauvrissement du métal sous-jacent), ainsi que la disparition des oxydes de molybdène, se produisent pour un temps moyen d'abrasion de 4 secondes. Moyennant les approximations des mesures, de temps d'abrasion correspond à une épaisseur d'oxyde estimée d'environ 0,9 nm en milieu borate et pour l'oxyde natif. Comme cela l'a été mentionné précédemment, la profondeur analysée étant supérieure à l'épaisseur de la couche, cette valeur d'épaisseur est probablement sous-estimée. L'état de l'art établi dans le chapitre I donne une épaisseur, pour un film passif formé sur un acier inoxydable austénitique en milieu tampon borate dans des conditions de potentiel et température proche de celle appliquée ici, comprise entre 0,8 nm [98] et 2,6 nm [52]. Des temps de passivation plus importants ont été appliqués dans ces études pouvant expliquer une valeur relativement faible dans notre étude. Dans nos conditions d'analyses, les différences de composition chimique (cations métalliques) entre le film passif en milieu Borate et le film natif semblent négligeables.

2.2.2) Effet du chargement en hydrogène sur la passivation en milieu Borate

Cette seconde partie a pour but d'évaluer l'influence d'un chargement de 72h (soit une concentration locale d'environ 526 wppm) en hydrogène sur l'épaisseur et la composition du film passif formé sur un acier inoxydable AISI 316L passivé en milieu tampon. L'Annexe IV.2 montre que quels que soient les niveaux de cœur considérés, le chargement en hydrogène ne modifie pas de façon perceptible les pics mesurés. Néanmoins, nous avons réalisé une analyse quantitative dont les résultats sont présentés sur la Figure IV-12. Soulignons que les évolutions des pourcentages d'oxyde et d'hydroxyde ne sont pas présentées aucun effet n'a pu être mis en évidence sur les profils d'oxyde et d'hydroxyde.

La Figure IV-12-a, b présente l'évolution des fractions atomiques des différents éléments en fonction du temps d'abrasion.

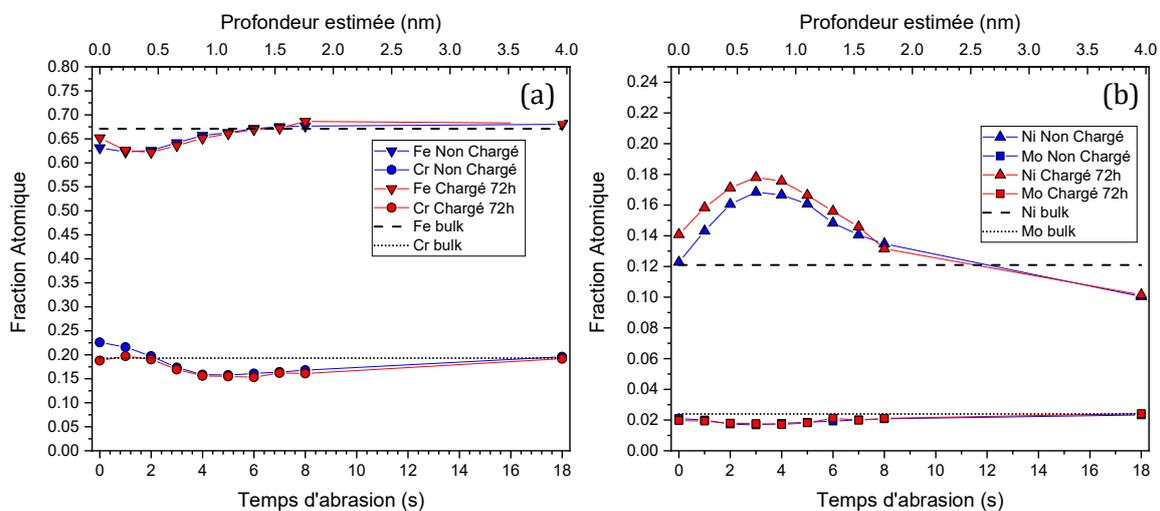


Figure IV-12 : Evolution des fractions atomiques de surface en fonction du temps d'abrasion de a) Fer et chrome, b) Nickel et Molybdène d'un acier AISI 316L non chargé et chargé 72h en hydrogène puis passivé en milieu Borate. Fractions estimées par $C_i = 100 \times \frac{I_{ci}}{\sum_1^n I_{ck}}$ avec k Fer, Chrome, Nickel, Molybdène tout état d'oxydation et i Fer, Chrome, Nickel, Molybdène tout état d'oxydation.

D'après la Figure IV-12-a, un léger enrichissement en fer et appauvrissement en chrome en extrême surface sont relevés après chargement en hydrogène. Cependant, la Figure IV-12-b ne montre pas de variation du taux de molybdène et suggère un léger enrichissement en nickel. Les spectres présentés en Annexe IV.2 sont particulièrement proches et ne permettent pas d'affirmer de réelles différences entre les deux échantillons.

L'évolution de la fraction atomique des différents éléments métalliques (Fe, Cr, Ni et Mo) au degré d'oxydation 0 est présentée en Figure IV-13.

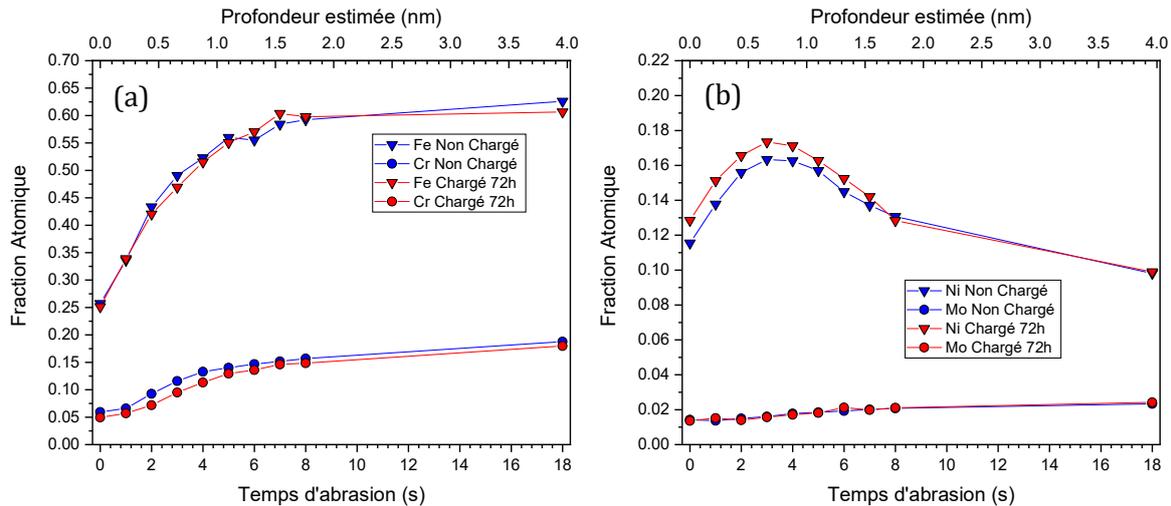


Figure IV-13 : Evolution des fractions atomiques de surface de degrés d'oxydation 0 en fonction du temps d'abrasion du a) Fer et Chrome b) Nickel et Molybdène d'un acier AISI 316L non passivé et passivé en milieu Borate. Fractions estimées par $C_i = 100 \times \frac{I_{ci}}{\sum_1^n I_{ck}}$ avec k Fer, Chrome, Nickel, Molybdène tout état d'oxydation et i Fer, Chrome, Nickel, Molybdène état d'oxydation 0.

Les profils de fraction atomique du fer, chrome et molybdène augmentent progressivement jusqu'à atteindre un palier. Comme précédemment, la couche passive étant considérée comme exempt d'élément au degré 0, les signaux recueillis sont attribués au métal sous-jacent, et augmente naturellement avec l'érosion de la couche d'oxyde. Ici aussi, le profil du nickel est expliqué par une quantité négligeable de nickel sous forme oxydé et donc un signal représentant uniquement la contribution du nickel métallique dont la couche de métal sous-jacente est probablement enrichie. La Figure IV-14-a, b, c présente l'évolution des fractions atomiques des métaux oxydés en fonction du temps d'abrasion. La Figure IV-14-a, b, c ne semble pas mettre en évidence un effet important du chargement en hydrogène sur la composition de la couche passive, représentée en Figure IV-15. Les rares différences pouvant être constatées, sont une très légère déplétion en oxyde de chrome sur la première couche ainsi qu'une légère augmentation en Fe II et diminution en Fe III.

La sensibilité des analyses effectuée n'a pas permis d'observer de réelles différences après absorption d'hydrogène pour les échantillons passivés en milieu Borate. Les différents profils présentés suggèrent que l'épaisseur de la couche passive semble être peu affectée par l'absorption d'hydrogène. Les différents profils de l'échantillon non chargé et chargé en hydrogène étant similaire, l'épaisseur d'oxyde de l'échantillon chargé peut également être estimée à environ 0,9 nm en milieu borate. Les résultats obtenus ici suggèrent que l'hydrogène n'affecte pas ou peu les processus de passivation (épaisseur et composition chimique de la couche passive identique). Or, lors de la partie précédente, les analyses des courbes chrono-ampérométriques indiquent une importante modification des cinétiques de dissolution alors que la densité de courant de passivation n'est pas sensiblement affectée par le chargement. Ces deux résultats semblent donc en accord et ne permettent pas de justifier l'augmentation de la densité de courant à l'état stationnaire par une modification chimique et structurale de la couche d'oxyde.

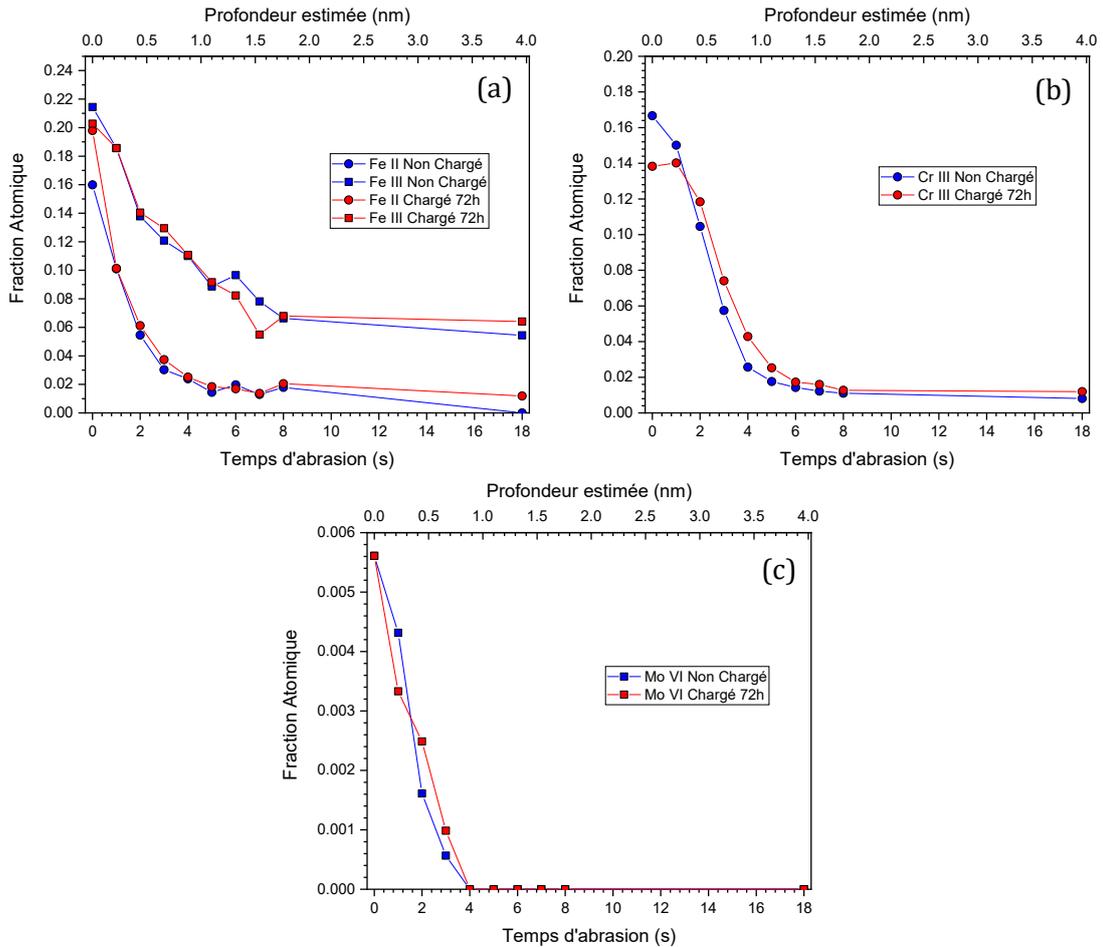


Figure IV-14 : Evolution des fractions atomiques de surface en fonction de la profondeur d'abrasion des oxydes de a) Fer b) Chrome c) Molybdène d'un acier AISI 316L non chargé et chargé 72h en hydrogène puis passivé en milieu Borate. Fractions estimées par $C_i = 100 \times \frac{I_{ci}}{\sum_1^n I_{ck}}$ avec k Fer, Chrome, Nickel, Molybdène tout état d'oxydation et i Fer, Chrome, Nickel, Molybdène état d'oxydation >0.

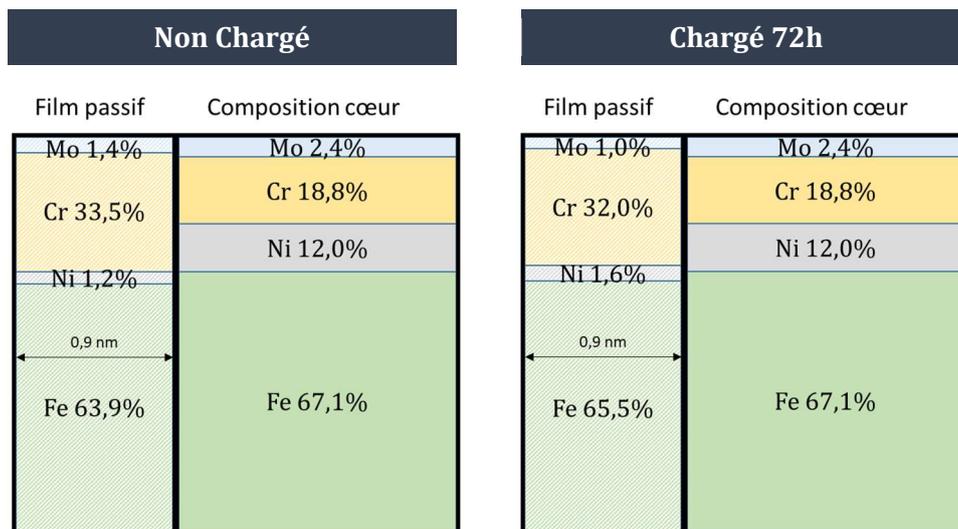


Figure IV-15 : Schéma de la composition estimée du film passif en comparaison du cœur d'échantillons non chargé et chargé en hydrogène, puis passivé en milieu tampon borate pendant 1h à -0,1V_{ECS}.

2.2 Analyse par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Des essais de spectroscopie d'impédance électrochimique, en milieu tampon borate, ont été réalisés pour comparer la stabilité relative des films passifs formés avant et après chargement en hydrogène. Les résultats obtenus sont couplés aux analyses réalisées par spectrométrie de photo-électrons induits par rayons X (XPS) afin de compléter ces dernières.

Les essais de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été réalisés sur des échantillons de 1 cm^2 de surface après deux prétraitements détaillés dans le chapitre II. Le premier prétraitement consiste à réduire l'oxyde natif par polarisation cathodique (15 minutes à $-500 \mu\text{A.cm}^{-2}$) et le second à former un film passif stable par polarisation anodique (1 heure à $-0,1 \text{ V}_{\text{ECS}}$). Ce même potentiel ($-0,1 \text{ V}_{\text{ECS}}$) est appliqué pendant les essais EIS avec un balayage en fréquence allant de 100 kHz à 10 mHz en prenant 10 points par décade et une amplitude de $10 \text{ mV}_{\text{RMS}}$.

La Figure IV-16-(a, b et c) présente les diagrammes de Bode et de Nyquist obtenus par EIS en solution tampon borate avant et après chargement en hydrogène ainsi que pour différents temps de désorption.

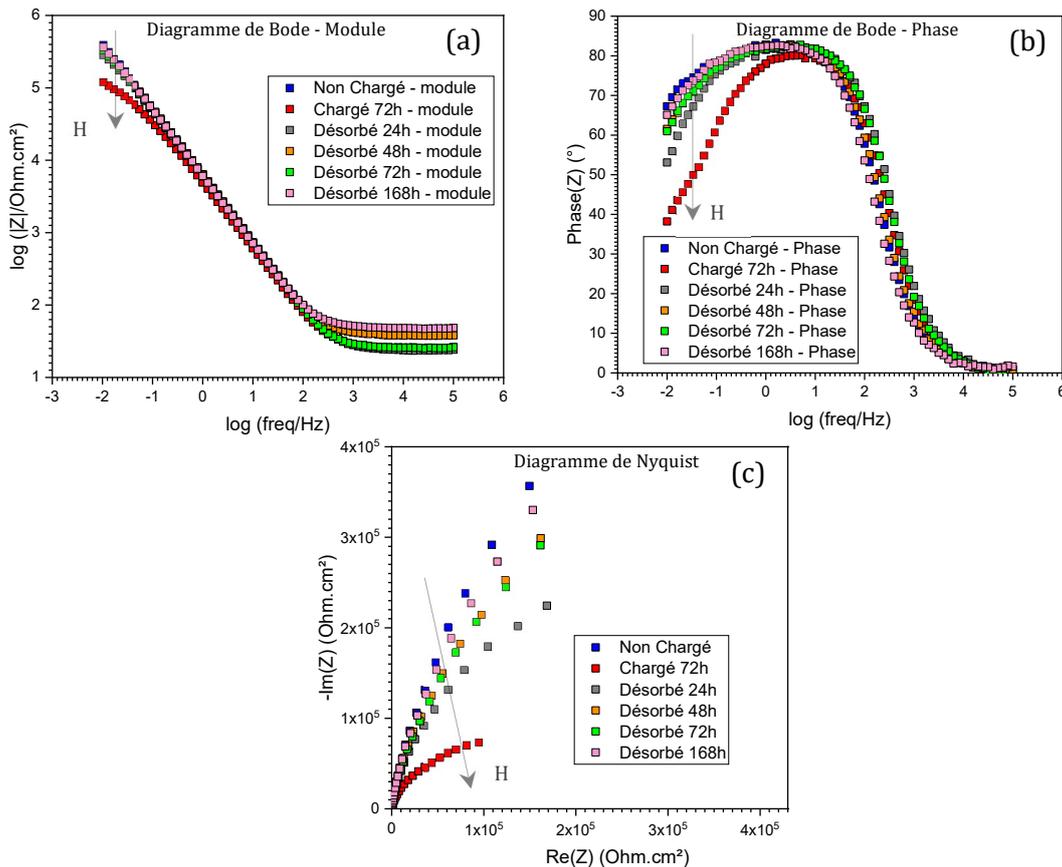


Figure IV-16 : Diagrammes d'impédance pour un acier inoxydable AISI 316L non chargé, chargé 72h et pour différents temps de désorption à $-0,1 \text{ V}_{\text{ECS}}$ en solution tampon borate a) Diagramme de Bode - module et b) Diagramme de Bode - Phase c) Diagramme de Nyquist.

Le diagramme de Nyquist montre que l'échantillon non chargé a un comportement quasi bloquant, ne permettant pas la formation d'une boucle dans la gamme de fréquences étudiée, en accord avec la présence d'une couche passive homogène et continue. Les diagrammes de Bode permettent d'extraire plusieurs informations concernant cet échantillon. Le module montre une résistance élevée ($\sim 3,8 \cdot 10^5 \text{ ohm.cm}^{-2}$ à 10 mHz), valeur qui semble en accord avec la littérature sur des aciers inoxydables austénitiques en milieu tampon borate [52, 90, 262] dont le module à 10 mHz est compris entre 10^5 et 10^6 ohm.cm^{-2} . La phase (Z) a une allure qui suggère la présence d'au moins deux constantes de temps assez proches. La combinaison d'une résistance élevée et d'un palier maximal de la phase inférieur à 90° suggère un comportement capacitif non idéal. La pente de la partie linéaire du module et le palier de la phase peuvent être utilisés pour déduire les constantes régissant ce comportement pseudo capacitif.

Après chargement en hydrogène, la représentation de la phase indique clairement la présence d'une seconde constante de temps. Le module et le diagramme de Nyquist montrent une diminution de l'impédance à basse fréquence. Ces effets sont partiellement réversibles au fur et à mesure de la désorption de l'hydrogène.

D'après les courbes de polarisation par balayage anodique présentées précédemment, l'acier étudié forme une couche d'oxyde stable sans signe de corrosion localisée en milieu tampon borate. La modélisation d'un film passif en spectroscopie d'impédance électrochimique a été largement étudiée dans la littérature [34, 40, 90, 236, 244, 261–263, 340–344]. La capacité mesurée n'étant pas idéale, la plupart des circuits équivalents expriment la capacité du système par le biais d'éléments de phase constante (CPE). Celle-ci est définie par :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Q} \quad (IV.4)$$

avec Q ($\text{F.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(\alpha-1)}$) la représentation de l'élément à phase constante dépendant de α (un paramètre sans unité) qui représente la déviation d'un comportement purement capacitif, ω la phase (équivalente à $2\pi f$).

L'un des circuits régulièrement utilisés dans la littérature semble cohérent avec les différents résultats obtenus précédemment pour l'analyse des impédances réalisées en solution tampon borate et est présenté en Figure IV-17.

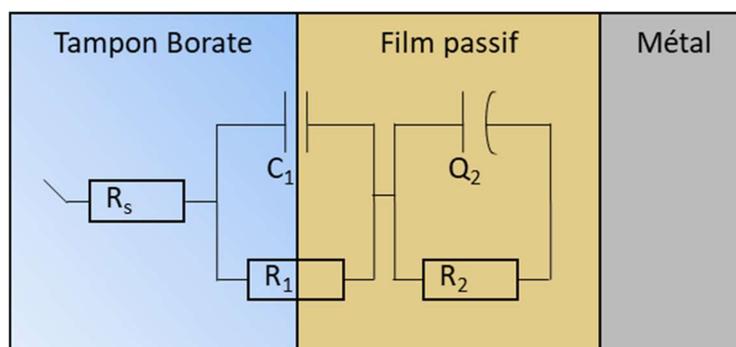


Figure IV-17 : Circuit électrique utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédance en solution tampon borate.

Modèle électrique : Le film passif est supposé parfaitement couvrant et sans défaut en accord avec les courbes de polarisation et les transitoires potentiostatiques qui montrent des densités de courant faibles et l'absence de signes de corrosion localisée. Dans ce modèle, R_s représente la résistance d'électrolyte, C_1 et R_1 sont attribués à la double couche électrique tandis que Q_2 et R_2 sont associés à une capacité non idéale et à une résistance d'oxyde [242, 245, 256, 344, 345]. Dans le cadre d'un film bicouche, selon certaines études, les composants C_1 et R_1 seraient attribués à un film externe poreux [244, 247, 263, 346]. Dans notre étude, les résultats XPS n'ont pas permis de trancher sur une composition bicouche du film passif étudié.

Les modélisations ont été réalisées à l'aide du logiciel *Simad*® développé au *Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques* de la Sorbonne Université. Les résultats obtenus sont présentés en Figure IV-18, répartis en 6 figures pour plus de lisibilité correspondant respectivement aux a-b) échantillons non chargé et chargé 72h, c-d) désorbés 24h et 48h et e-f) désorbés 72h et 168h. Généralement, les modélisations obtenues (lignes continues) sont fidèles aux résultats expérimentaux (nuages de points), des écarts peuvent être observés sur les phases en très hautes fréquences (une erreur relative moyenne de la phase de 46% peut être calculée sur la dernière décade allant de 10 kHz à 100 kHz). Les paramètres, issus des modélisations réalisées à l'aide du logiciel *Simad*®, sont présentés en Tableau IV-3 :

Tableau IV-3 : Paramètres de modélisation obtenus avec le circuit équivalent A pour un acier AISI 316L non chargé, chargé en hydrogène et à plusieurs temps de désorption

Éléments	[H] locale (wppm)	R_s (Ohm.cm ²)	C_1 (10 ⁻⁶) F.cm ⁻²)	R_1 (10 ⁴) Ohm.cm ²)	Q_2 (10 ⁻⁶) F.cm ⁻² .s ^{α_2})	α_2	R_2 (10 ⁵) Ohm.cm ²)
Non Chargé	0	41,5	195	1,22	33,0	0,926	15,1
Chargé 72h	533	25,7	102	1,23	59,5	0,876	1,64
Désorbé 24h	192	24,0	180	1,80	37,2	0,910	5,95
Désorbé 48h	119	38,5	167	1,90	34,7	0,921	9,69
Désorbé 72h	114	25,8	190	1,39	35,5	0,919	9,70
Désorbé 168h	106	48,3	195	2,11	35,0	0,922	13,0

Dans un premier temps, considérons l'évolution des résistances en milieu borate. La résistance R_1 , attribuée au transfert de charge, ne montre pas de variation significative après chargement en hydrogène ainsi qu'au cours de la désorption. Au contraire, la résistance R_2 , attribuée à une résistance d'oxyde, diminue d'un ordre de grandeur après chargement traduisant une plus mauvaise protection de la couche d'oxyde. Elle augmente ensuite avec le temps de désorption jusqu'à revenir proche de sa valeur initiale comme le montre la Figure IV-19-a. La Figure IV-19-b met en avant l'évolution de la résistance de la couche d'oxyde en fonction de la concentration en hydrogène. L'écart d'environ deux ordres de grandeur entre les résistances R_1 et R_2 conforte le sens physique donné à ces résistances et est en accord avec des données issues de la littérature [242]. L'impédance suggère que le transfert de charge n'est pas sensiblement affecté par l'hydrogène contrairement à la résistance du film. Cette dernière résistance étant la plus élevée, donc le facteur limitant, permet d'expliquer de par sa diminution, l'augmentation de la densité de courant à l'état stationnaire constatée précédemment.

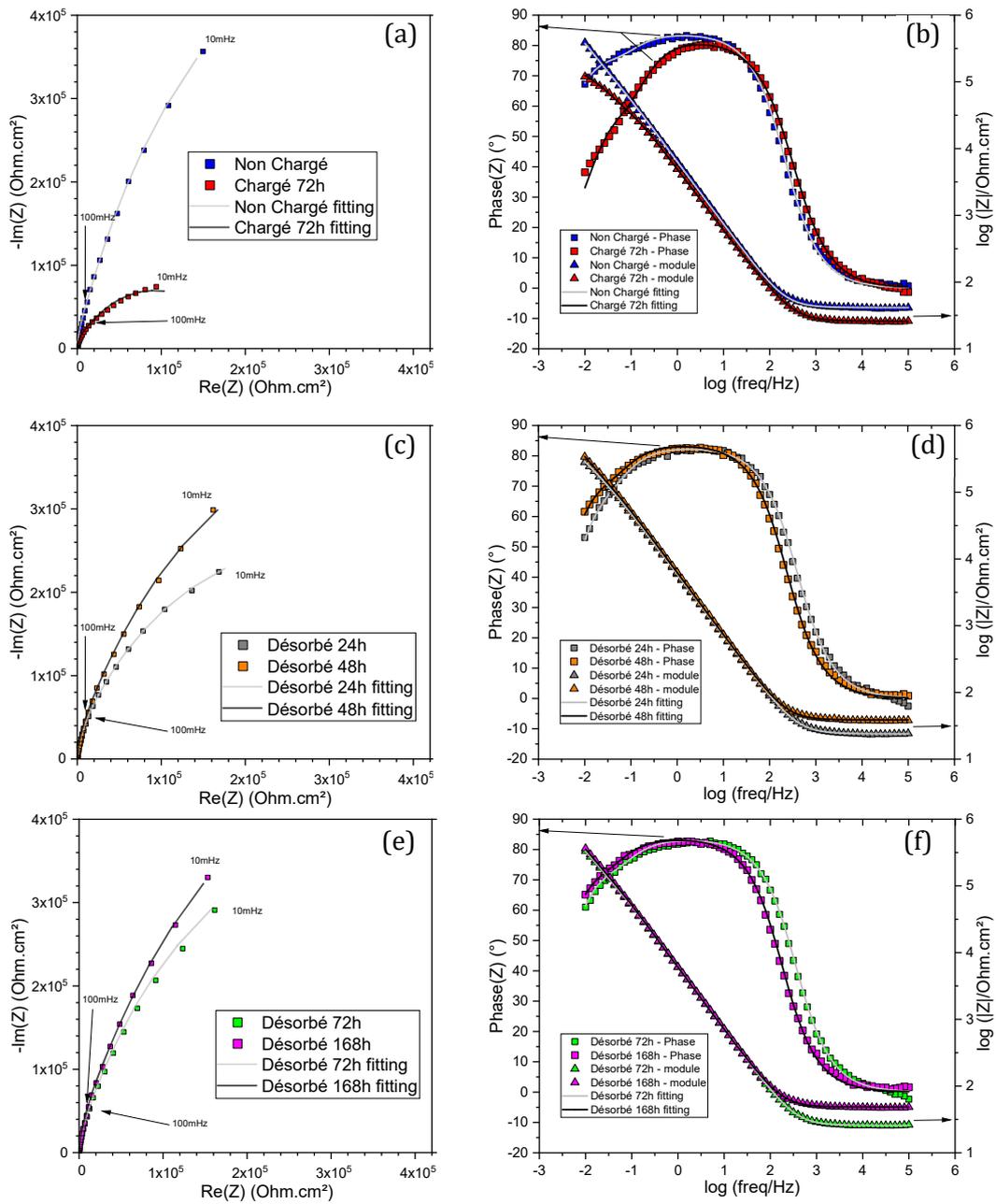


Figure IV-18 : Diagrammes de Nyquist et de Bode et leurs modélisations associées pour un acier inoxydable AISI 316L à $-0,1 V_{ECS}$ en solution tampon borate pour des échantillons a-b) non chargé et chargé 72h en hydrogène c-d) Désorbés 24h et 48h c) Désorbés 72h et 168h.

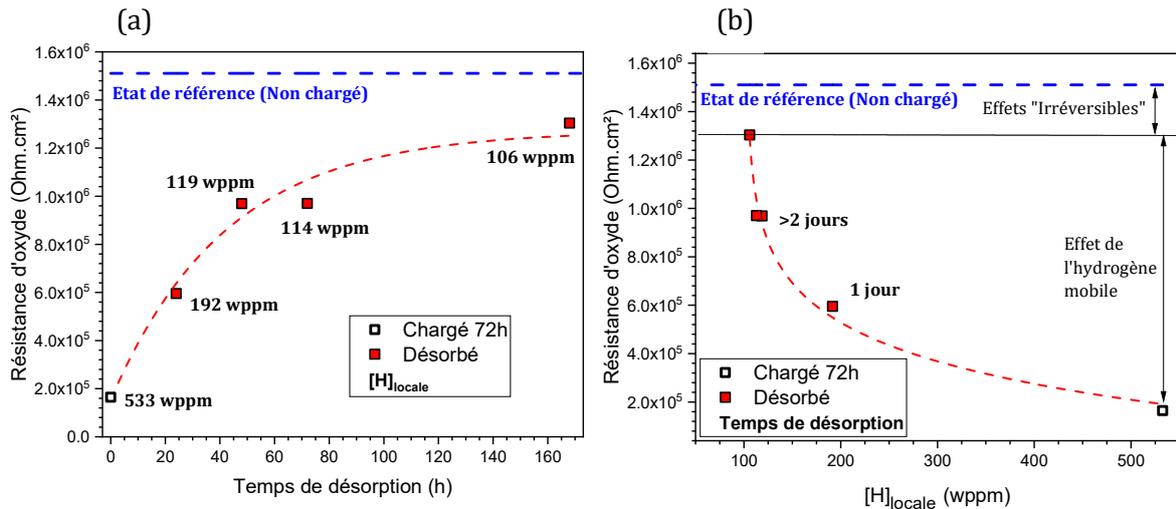


Figure IV-19 : Evolution de la résistance d'oxyde en fonction du a) temps de désorption de l'hydrogène après 72h de chargement b) de la concentration en hydrogène.

La dégradation de cette protection peut être attribuée à de nombreux facteurs comme des variations de la composition des oxydes, de leurs épaisseurs ou encore la formation de défauts dans le film passif. La résolution des analyses XPS présentées précédemment n'a pas permis de mettre en évidence des variations importantes de composition ou d'épaisseur de la couche d'oxyde ne permettant pas d'expliquer une telle chute de résistance. La présence de défauts semble être le seul élément à retenir à ce stade. La Figure IV-19-b montre des effets importants de l'hydrogène mobile. Contrairement aux résultats précédents, l'évolution de la résistance ne semble pas avoir une relation linéaire avec la concentration en hydrogène, néanmoins ils suggèrent tout de même un effet en grande partie réversible suite à la désorption de l'hydrogène mobile et un probable effet de l'hydrogène piégé.

Dans un second temps, considérons l'évolution de la capacité de double couche. Celle-ci est globalement stable malgré une légère diminution après chargement. Les valeurs obtenues, comprises entre 100 et 200 $\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$ sont en accord avec la littérature pour une capacité de double couche électrochimique [234, 242].

Intéressons-nous maintenant à l'élément de phase constante Q_2 et à l'exposant correctif (α). Dans tous les systèmes étudiés, cet élément a une valeur assez proche de 0,9 justifiant l'utilisation d'un élément à phase constante. Cet exposant ne peut être analysé seul et doit être mis en regard du paramètre Q [347]. Le modèle de l'élément à phase constante est un outil mathématique permettant de décrire un comportement capacitif non idéal (comme un gradient capacitif) mais ne donnant pas d'indication sur le processus physique [262]. Cette capacité peut être notamment considéré comme ayant une distribution surfacique ou normale. Hirshorn *et al.* [261] ont montré qu'une distribution de capacité normale peut être considérée pour une couche d'oxyde. Cette capacité peut être estimée à l'aide de nombreux modèles, trois d'entre eux ont été retenus et sont rapidement présentés ci-dessous.

Le premier modèle utilisé ici est celui développé par Hsu et Mansfeld [179] pour une distribution normale. La capacité peut alors être estimée à l'aide de l'équation suivante :

$$C_{HM} = Q^{1/\alpha} \times R_f^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (IV.5)$$

avec C_{HM} la capacité recalculée par la formule de Hsu et Mansfeld, Q est une constante ($F.cm^{-2}.s^{\alpha-1}$) appelé Q_2 dans le modèle électrique considéré, α est un exposant correctif représentant la déviation d'un comportement purement capacitif appelé α_2 dans le modèle électrique considéré et R_f la résistance du film (ici R_2).

Néanmoins l'utilisation des équations de Hsu et Mansfeld et les hypothèses qu'elles imposent reste un sujet de questionnement lorsqu'elles sont couplées à des circuits électriques complexes qui tiennent compte de deux constantes de temps non parfaitement déconvoluées.

D'autres outils mathématiques peuvent être appliqués aux données issues des modélisations afin de calculer une capacité. Le développement de la loi puissance permet à Hirschorn *et al.* [262, 348] de donner une formule mathématique permettant d'accéder à la capacité d'une électrode bloquante, dont la résistance peut-être difficilement obtenue sur une plage de fréquences classiques ou que la résistance de polarisation est impactée par d'autres phénomènes qui ne sont pas associés à une réponse diélectrique du film. L'application de cette méthode nécessite de poser l'hypothèse d'une distribution de résistivité dans la couche d'oxyde (notamment due à un gradient de composition chimique) d'épaisseur δ , et que celle-ci suit la loi puissance [262, 343, 348] décrite par l'équation (IV.6) :

$$\rho(\xi) = \frac{\rho_\delta}{\left(\frac{\rho_\delta}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_\delta}{\rho_0}\right) \xi^\gamma\right)} \quad (IV.6)$$

avec ρ_0 et ρ_δ respectivement la résistivité des interfaces métal/oxyde et oxyde/solution, ξ représente la distance à l'interface métal/oxyde rapportée à l'épaisseur (où $\xi = \frac{x}{\delta}$ avec $\xi = 0$ à l'interface métal/oxyde), et γ est une constante décrivant l'importance de la variation de la résistivité à travers le film (avec $\alpha = \frac{\gamma-1}{\gamma}$).

La Figure IV-16-(b et c) montre une résistance élevée, le diamètre des boucles du diagramme de Nyquist étant très élevé, particulièrement pour les échantillons non chargés et désorbés. Ces boucles semblent plus évidentes après chargement d'hydrogène, néanmoins ces diagrammes témoignent bien d'un comportement bloquant. De plus, la présence de deux constantes de temps difficile à déconvoluer et des réactions secondaires telles que l'oxydation de l'hydrogène au cours de la désorption, peuvent justifier l'utilisation des équations proposées par Hirschorn *et al.* [262, 348]. Ils expliquent que ces équations sont valables sur un domaine de fréquences précis conforme à un comportement de type CPE. La fréquence minimum f_0 , définie comme $f_0 = (2\pi\rho_0\varepsilon\varepsilon_0)^{-1}$, peut être obtenue graphiquement au maximum de l'impédance imaginaire [262]. Les diagrammes de Bode et de Nyquist montrent que cette fréquence n'a pas été dépassée ici. La fréquence maximum f_δ , définie comme $f_\delta = (2\pi\rho_\delta\varepsilon\varepsilon_0)^{-1}$, peut être obtenue graphiquement sur des diagrammes de Bode corrigés de la résistance d'électrolyte. Elle est ici calculée d'une valeur supérieure à $2 \cdot 10^8$ Hz en prenant ρ_δ la résistivité de l'interface (à laquelle la valeur de $500 \Omega.cm$ est assignée [9, 263, 342], proche de la valeur de $450 \Omega.cm$ obtenue par Hirschorn *et al.* [262] pour un acier inoxydable), ε et ε_0 respectivement la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-14} F.cm^{-1}$) et la constante diélectrique de l'oxyde (15,6 [40, 87, 96, 98, 257, 262, 263]). La

gamme de fréquences analysée dans cette étude permet l'utilisation des équations proposées par Hirschorn *et al.* [262, 348] :

$$C_{eff} = Q \cdot (\rho_\delta \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0)^{1-\alpha} \cdot g \quad (IV.7)$$

Où la fonction g peut être évaluée numériquement par :

$$g = 1 + 2.88(1 - \alpha)^{2.375} \quad (IV.8)$$

avec Q et α les paramètres issus des modélisations des données d'impédances.

Hirschorn *et al.* [262] expliquent que le paramètre ρ_δ ne peut pas être connu avec précision lorsque le matériau présente un comportement pseudo-capacitif en haute fréquence. La limite du modèle vient donc de la valeur attribuée à ce paramètre. Néanmoins, Hirschorn *et al.* [262] expliquent également que quand α est proche de 1 et que le comportement se rapproche d'un comportement purement capacitif, l'estimation de la capacité efficace par l'équation (IV.7) est relativement peu sensible aux valeurs prises par ρ_δ . Dans notre cas, la plupart des valeurs de l'exposant correcteur sont proches de 0,9 et permettent l'utilisation de l'équation (IV.7).

Une dernière méthode, basée également sur la loi puissance, expliquée par Benoit *et al.* [343], permet de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde sans passer par une modélisation à l'aide d'un circuit équivalent en traçant les diagrammes Cole-Cole. En effet, cette méthode est basée sur le fait qu'à haute fréquence la réponse en impédance tend vers un comportement purement capacitif (la fréquence est telle que les phénomènes plus lents, comme les phénomènes résistifs, n'ont pas le temps de se produire). Les diagrammes de Bode corrigés de la résistance d'électrolyte, présentés avec les diagrammes Cole-Cole en Figure IV-20-(a, b, c), permettent de valider cette hypothèse. De plus, la capacité obtenue dans le domaine des hautes fréquences est indépendante du modèle utilisé pour décrire la dispersion des fréquences ce qui signifie que les valeurs limites de capacité reflètent les propriétés capacitives de la couche d'oxyde indépendamment de l'origine physique des hétérogénéités [343]. L'équation (IV.9) permet de transformer le spectre d'impédance en diagramme capacitif [343] :

$$C(\omega) = \frac{1}{j\omega|Z(\omega) - R_e|} \quad (IV.9)$$

avec $Z(\omega) - R_e$ l'impédance mesurée à une fréquence ω corrigée de la résistance d'électrolyte.

Le diagramme Cole-Cole est obtenu en traçant la partie imaginaire de la capacité en fonction de la partie réelle. L'intersection avec la ligne des abscisses correspond alors à la capacité à très haute fréquence. La Figure IV-20-(a, b, c) présente les diagrammes Cole-Cole obtenus après application de la méthode préalablement décrite aux données présentées en Figure IV-18-(a, b, c).

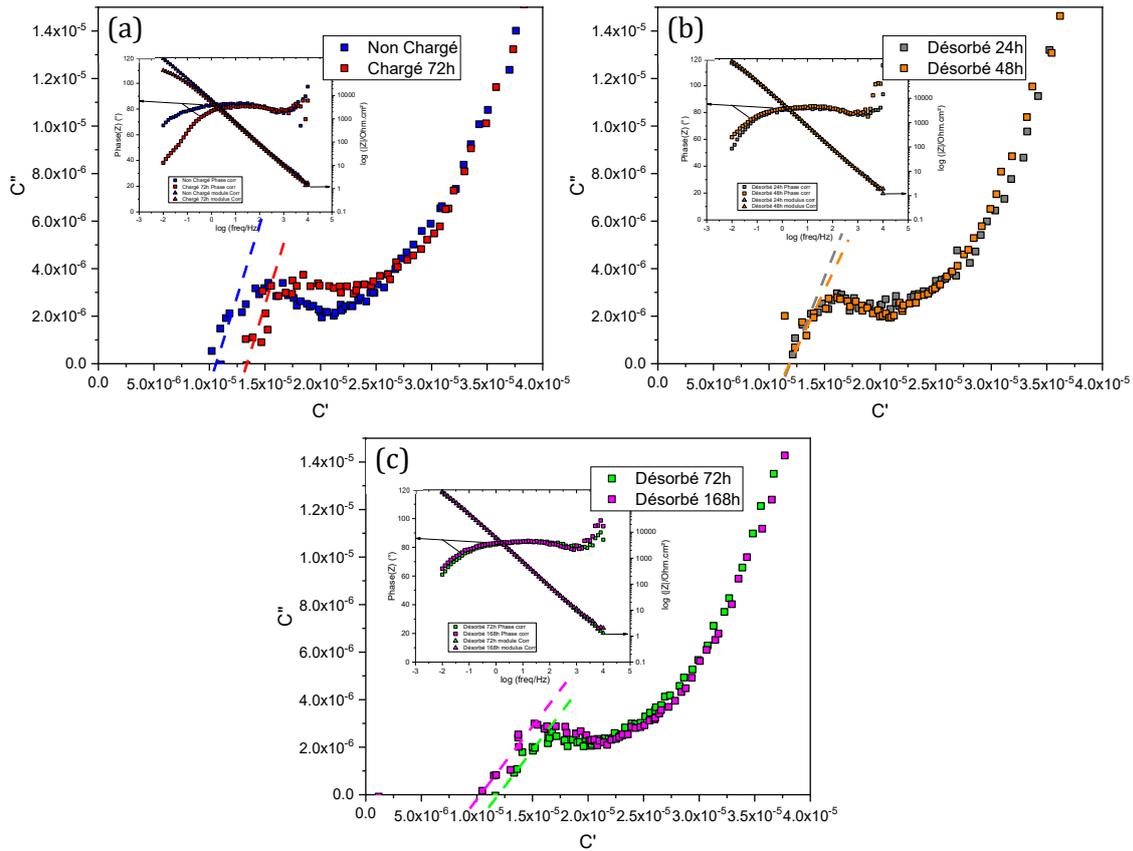


Figure IV-20 : Diagrammes Cole-Cole représentant la capacité imaginaire calculée en fonction de la capacité réelle calculée en milieu Tampon Borate et diagramme de Bode corrigés associés pour les échantillons. a) Non Chargé et Chargé 72h. b) Désorbés 24h et 48h. c) Désorbés 48h et 168h.

En supposant que les capacités calculées sont proportionnelles à l'épaisseur de l'oxyde, l'épaisseur du film passif (d_{film}) peut être estimée en reliant la capacité calculée à la constante diélectrique locale (ϵ_i) [261, 262] :

$$C = \frac{\epsilon_i \epsilon_0}{d_{film}} \quad (IV.10)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$), ϵ_i la permittivité relative de la couche d'oxyde supposée constante. L'influence de la constante diélectrique de l'oxyde choisie a une importance du premier ordre sur l'épaisseur finale obtenue.

Dans la littérature, les valeurs trouvées peuvent passer de 10 [100, 234, 257, 343, 348] à plus de 30 [238, 245, 246, 259, 260]. Dans le cadre de cette étude, une valeur de 15,6 a été sélectionnée, en accord avec de nombreux travaux récents [40, 87, 96, 98, 191, 257, 262, 263]. Cette estimation de l'épaisseur permet une comparaison entre l'épaisseur estimée par analyse *ex-situ* (XPS) et analyse *in-situ* (impédance). Le Tableau IV-4 présente les capacités calculées à l'aide des différents modèles ainsi que les épaisseurs obtenues par application de l'équation (IV.10).

Tableau IV-4 : Comparaison des capacités calculées et de l'épaisseur d'oxyde correspondante par la formule de Hsu et Mansfeld [179], par l'utilisation de la loi de puissance proposée par Hirschorn et al. [262, 348], par méthode Cole-Cole [343].

Éléments	[H] _{locale} (wppm)	C _{eff} (10 ⁻⁶ F.cm ⁻²) H & M	d (nm)	C _{eff} (10 ⁻⁶ F.cm ⁻²) Hirschorn	d (nm)	C _{eff} (10 ⁻⁶ F.cm ⁻²) (Cole-Cole)	d (nm)
Non Chargé	0	45,1	0,31	6,96	1,98	10,6	1,30
Chargé 72h	533	82,2	0,17	4,43	3,11	13,4	1,03
Désorbé 24h	192	50,3	0,27	5,58	2,47	11,9	1,16
Désorbé 48h	119	47,0	0,29	6,62	2,08	11,9	1,16
Désorbé 72h	114	48,4	0,28	6,54	2,11	11,8	1,17
Désorbé 168h	106	48,2	0,29	6,84	2,02	10,4	1,33

En solution tampon borate, les capacités de film ont, dans un premier temps, été estimées à l'aide de l'équation (IV.5). Appliquée à l'échantillon non chargé, la méthode de *Hsu et Mansfeld* [179] donne une capacité de $4,51 \cdot 10^{-5} \text{ F.cm}^{-2}$ alors que pour l'échantillon chargé celle-ci vaut $8,22 \cdot 10^{-5} \text{ F.cm}^{-2}$. Cette méthode suggère une augmentation de la capacité en présence d'hydrogène, résultat cohérent avec la littérature [145]. Une diminution d'épaisseur du film passif pourrait être à l'origine de l'augmentation de la capacité après absorption d'hydrogène mais ceci n'est pas en accord avec les résultats obtenus précédemment par XPS. *Ningshen et al.* [145] suggèrent la formation d'une couche d'oxyde plus inhomogène avec la présence d'hydrogène conduisant à la formation de défauts locaux au sein du film passif. Ces défauts peuvent alors induire un affaiblissement des liaisons chimiques et une diminution des propriétés du film passif [145]. D'autre part, rappelons que la capacité est intrinsèquement dépendante de la surface et augmente si la surface active augmente. Il est donc difficile d'associer le résultat à l'un ou l'autre voir les deux phénomènes (défaut, et surface active). Bien que les capacités calculées à l'aide de la méthode de Hsu et Mansfeld soient en accord avec certains articles issus de la littérature [40, 145, 175, 246, 263], celles-ci sont élevées vis-à-vis des valeurs attendues pour un film d'environ 1 nm d'épaisseur (de l'ordre d'une dizaine de micro Farads). Les épaisseurs estimées à l'aide de ces capacités par l'application de l'équation (IV.10) sont bien plus faibles que celles obtenues par XPS.

Les capacités déterminées par la méthode de *Hirschorn et al.* sont d'un ordre de grandeur plus cohérents (plusieurs microfarads) avec celles trouvées dans la littérature [257, 262, 342] pour des films passifs. De ces capacités sont déduites des épaisseurs supérieures à celles estimées par XPS. Les variations entre non chargé et chargé semblent incohérentes puisque les essais XPS n'ont pas permis de mettre en évidence une variation d'épaisseur avec le chargement cathodique. De plus un épaissement de la couche d'oxyde est souvent corrélé à une meilleure protection contre la corrosion, ce qui n'est pas observée ici sur les échantillons chargés en hydrogène.

Les valeurs des capacités à très hautes fréquences, estimée par la troisième méthode (Cole-Cole), sont d'un ordre de grandeur proche des valeurs attendues. Il en découle des épaisseurs calculées proches de celles obtenues par XPS. Elle semble mettre en avant une légère diminution d'épaisseur du film passif après absorption d'hydrogène, réversible avec le temps de

désorption. La Figure IV-21 permet de visualiser les épaisseurs correspondantes aux capacités obtenues par les trois modèles sélectionnés et par rapport à l'estimation faite en XPS.

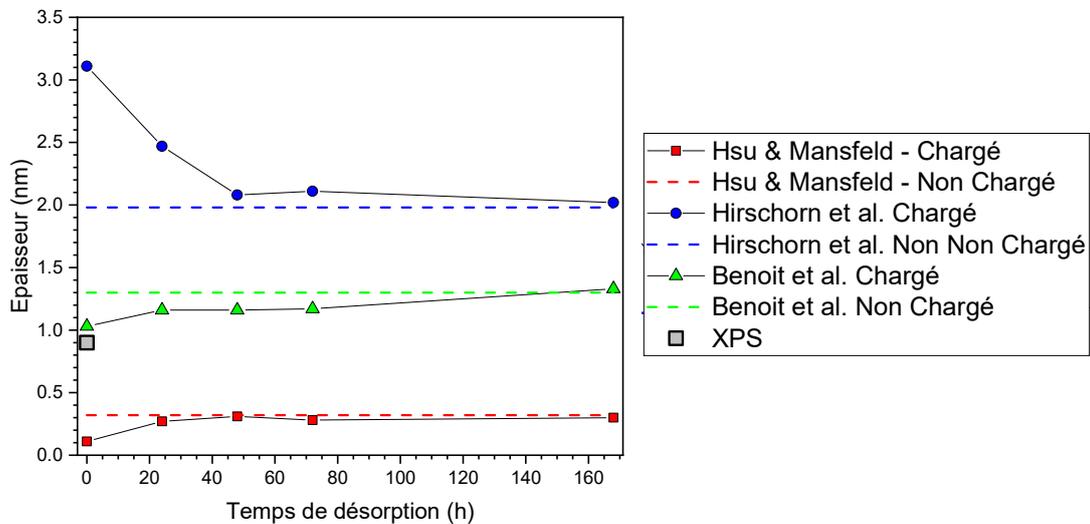


Figure IV-21 : Comparaison de l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps de désorption obtenue par trois méthodes en impédance et XPS.

La Figure IV-21 permet de mettre en avant que la méthode de Hsu et Mansfeld ne semble pas applicable au système étudié. La méthode proposée par Hirschorn *et al.* [262, 348] donne une valeur d'épaisseur supérieure à celles obtenues par XPS. De plus, l'évolution de l'épaisseur et donc de la capacité avec le chargement ne sont pas cohérent vis-à-vis de l'analyse XPS. Les résultats obtenus grâce aux diagrammes Cole-Cole semblent être les plus cohérents vis-à-vis de l'évolution de la résistance d'oxyde qui diminue avec le chargement. Les épaisseurs calculées par impédance et XPS en solution tampon borate correspondent à la gamme basse trouvée dans la littérature [38, 52, 88, 89, 98, 177, 262, 293, 339, 342] dans des conditions similaires qui vont de 0,8 nm [98] à 2,6 nm [52] sur des aciers inoxydables (*cf. Chapitre I p.32 et Annexe I.2*). Cette épaisseur dépend naturellement du potentiel, de la température, de la durée de passivation, et de la composition chimique de l'acier. Vis-à-vis de ces considérations, les épaisseurs calculées semblent acceptables.

2.3 Analyse par Mott-Schottky

Certains résultats de la littérature [106, 163] présentés dans le chapitre I mettent en évidence une diminution de l'énergie de formation de défauts ponctuels (lacunes) en présence d'hydrogène. Dans le cadre cette étude, les résultats obtenus à partir de différentes analyses électrochimiques montrent une augmentation des cinétiques de dissolution alors que les mesures d'impédance montrent une diminution des propriétés protectrices de la couche d'oxyde. Néanmoins les analyses XPS ne relèvent pas des modifications importantes de la composition de surface ni de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Pour traduire ces différentes constations, nous pouvons soulever l'hypothèse que la présence d'hydrogène induit une diminution de l'énergie de formation de défauts ponctuels au sein du film passif pouvant expliquer sa déstabilisation. Pour questionner la validation de cette hypothèse, nous avons réalisé des essais d'impédance en Mott-Schottky.

L'hétérogénéité des couches d'oxydes peut permettre l'apparition de niveaux d'énergie dans la bande interdite modifiant ainsi les propriétés semi-conductrices de l'oxyde. Les analyses Mott-Schottky devraient donc permettre de caractériser les effets de l'hydrogène sur certaines propriétés intrinsèques du film pouvant être reliées à ces hétérogénéités. Classiquement, la littérature donne une pente positive, donc un comportement de type-n pour le film passif des aciers inoxydables permettant d'utiliser l'équation (IV.11), détaillée dans le chapitre I, conduisant à des densités de donneurs de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} [9, 40, 89, 96, 98, 174, 185, 236, 237, 263, 349].

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 N_d} \right) \left(U - U_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad \text{type - n} \quad (IV.11)$$

Les essais Mott-Schottky sont une forme d'impédance mono-fréquentielle, le choix de la fréquence est alors primordial puisqu'il est nécessaire que celle-ci appartienne au domaine d'excitation de la charge d'espace et non au transfert de charge [257, 350]. Les essais ont ici été menés à une fréquence de 1000 Hz (choix détaillé au chapitre II) [9, 89, 96, 174, 191, 237, 241]. La Figure IV-22 présente le positionnement et l'évolution de $1/C^2$ après 1h de passivation à -0.1 V_{SCE} en fonction du potentiel superposé à la courbe de polarisation potentiodynamique à une vitesse de balayage de 2 mV.s^{-1} .

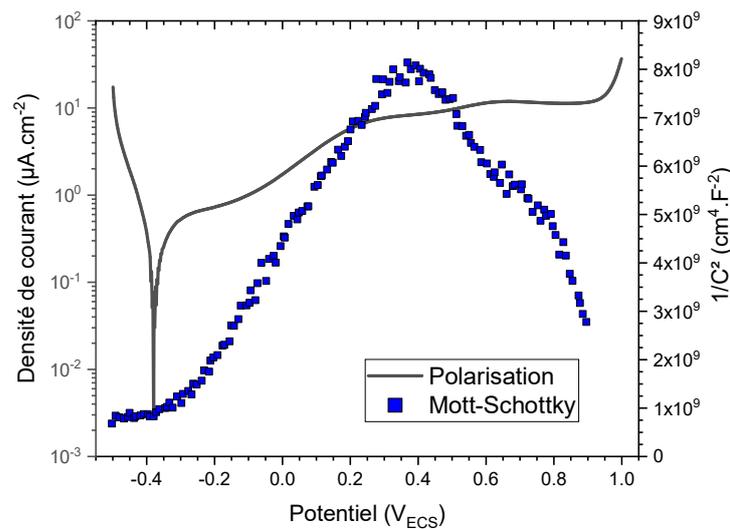


Figure IV-22 : Superposition d'une courbe de polarisation potentiodynamique et d'un essai Mott-Schottky à 1000Hz et 2 mV.s^{-1} en milieu tampon borate sur un acier AISI 316L non chargé.

L'analyse des types de dopants dans le film passif préalablement formé nécessite un balayage en potentiel suffisamment rapide pour poser l'hypothèse que la couche d'oxyde n'est pas modifiée au cours de l'essai. L'analyse d'une courbe potentiodynamique à une vitesse de balayage bien plus élevée que celles réalisées précédemment est nécessaire. Le chapitre II donne des bornes d'étude pouvant aller de -300 mV_{ECS} et 900 mV_{ECS} . De plus l'essai Mott-Schottky montre une inflexion (correspondant à une augmentation de la densité de courant sur la courbe de polarisation) traduisant un changement de comportement vers 400 mV_{ECS} restreignant ainsi la zone d'étude qui sera menée sur le domaine linéaire compris entre -100 et 300 mV_{ECS} . Sur cette plage de potentiel, la pente des droites est positive ce qui correspond à des dopants de type n

(donneurs). Cette interprétation et les allures des courbes sont en accord avec celles trouvées dans la littérature [98, 174, 175, 241] qui donnent une pente positive et des dopants de type-n pour les aciers inoxydables austénitiques en milieu borate.

La Figure IV-23 présente les analyses Mott-Schottky obtenues en solution tampon borate avant et après chargement (correspondant à une concentration locale d'hydrogène de 523 wppm) en hydrogène ainsi qu'après une semaine de désorption (concentration locale d'environ 106 wppm).

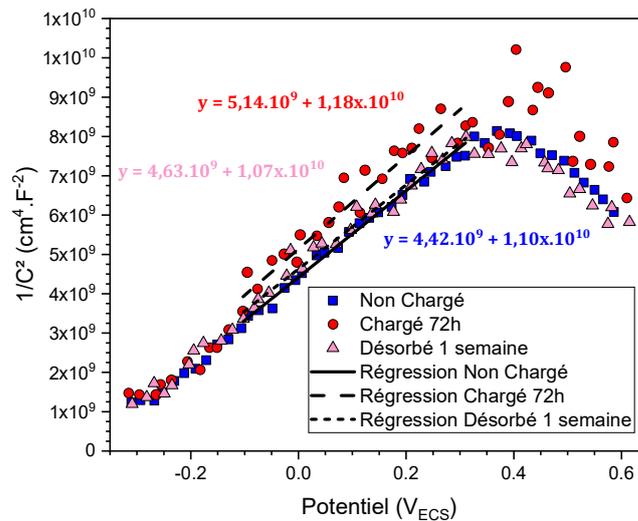


Figure IV-23 : Analyses Mott-Schottky en tampon borate d'un acier AISI 316L non chargé, chargé 72h et désorbé une semaine avec régression linéaire sur une région allant de -100 à 300 mV_{ECS}.

Comme précédemment, l'échantillon non chargé, ainsi que les échantillons chargés 72h et désorbés 1 semaine, présentent un comportement de type-n. Le chargement en hydrogène ne semble pas particulièrement affecter les diagrammes Mott-Schottky contrairement à ce qui a pu être observé dans la littérature décrite dans le chapitre I, où le chargement en hydrogène entraîne une diminution de la pente donc une augmentation de la quantité de donneurs [89, 174, 237] sur des aciers inoxydables AISI 304, 310 et 316L corroyé. Malgré un comportement plus bruité, les pentes des régressions linéaires ne semblent pas réellement affectées par le chargement. La Figure IV-23 suggère donc que le comportement semi-conducteur du film est peu modifié, résultat en accord avec les analyses XPS qui ne montrent pas de changement significatif de la composition de l'oxyde. L'utilisation de l'équation (IV.11) couplée aux régressions linéaires calculées sur trois essais différents permet de remonter aux densités de défauts présentées dans le Tableau IV-5. Ces densités de défauts, aux alentours de $8,0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, sont du même ordre de grandeur que de nombreux résultats de la littérature sur des couches d'oxydes [9, 40, 89, 96, 98, 174, 185, 236, 237, 263, 349] (cf. Chapitre I p37). Dans le cadre des films passifs, cette densité de donneurs est souvent corrélée à des lacunes anioniques (oxygène) [44, 47, 96, 184, 185, 241].

Tableau IV-5 : Densités de dopants issues des essais Mott-Schottky (équation (IV.11)).

Echantillons	Non Chargé	Chargé 72h	Désorbé 1 semaine
Densités de défauts (cm ⁻³)	8,0 ± 0,7 .10 ²⁰	7,7 ± 0,1 .10 ²⁰	8,1 ± 0,6 .10 ²⁰

Les densités des donneurs calculées par Mott-Schottky ne sont pas ou peu affectées par le chargement en hydrogène, ce qui est en accord avec une étude sur un acier austénitique AISI 304 présentée par Wang *et al.* [191] en milieu H₂SO₄ qui ne montre que de légère variation après un chargement à 5 mA.cm⁻². Les variations de quantité de donneurs observées dans d'autres études [89, 174, 176, 237] sont régulièrement attribuées à un changement de composition de la couche d'oxyde [89, 174] et un enrichissement en électrons du film lors de l'oxydation de l'hydrogène à la surface du matériau (désorption) entraînant la perte d'un électron au profit de la couche d'oxyde [89, 174, 176]. Ce résultat semble cohérent vis-à-vis des observations faites par XPS qui ne montrent pas de changement dans la composition chimique des oxydes, ce qui aurait induit inexorablement un changement des propriétés semi-conductrices de l'oxyde. De plus, il ne semble pas y avoir d'augmentation des lacunes d'oxygène qui sont intrinsèquement liées à la densité de donneurs d'un semi-conducteur de type-n. L'effet des lacunes cationiques n'est pas directement évalué par cette technique pour un conducteur de type-n. Néanmoins, une plus grande concentration de lacune cationique (accepteur) aurait probablement eu une répercussion sur les diagrammes de Mott-Schottky [44, 53, 71, 96, 236, 349].

3. Discussion et Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons établi les effets du chargement et de la désorption de l'hydrogène sur les processus électrochimiques à la surface d'un acier inoxydable AISI 316L en milieu tampon borate. Les courbes de polarisations potentiodynamique et potentiostatique ont permis de mettre en évidence une forte augmentation de la densité de courant après un chargement de 72h correspondant à une concentration totale de 81±17 wppm. Les résultats du chapitre III suggèrent un gradient de concentration dans l'épaisseur de l'acier conduisant à une concentration locale d'environ 526 wppm sous la surface. Les densités de courant diminuent avec la désorption de l'hydrogène mettant en évidence des effets quasi-réversibles. Il semble y avoir une corrélation linéaire entre les densités de courant mesurées et la concentration en hydrogène mobile. Avec la désorption de l'hydrogène, le matériau recouvre une grande partie de ses propriétés électrochimiques. Néanmoins, les essais potentiométriques (statique et dynamique) suggèrent un léger effet irréversible de l'hydrogène piégé ou de modifications irréversibles causées par le chargement. La majeure partie des effets constatés après chargement est résumée en Figure IV-24. Celles-ci démontrent d'une part un effet global de l'hydrogène sur la densité de courant dans le domaine passif et d'autre part son effet probable sur la dissolution.

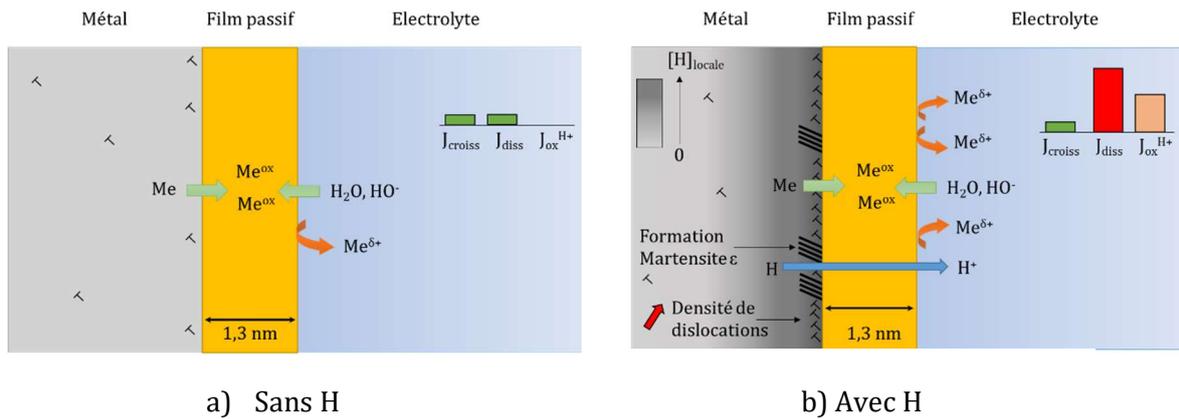


Figure IV-24 : Schémas des processus anodiques : a) sans hydrogène et b) après absorption d'hydrogène.

La densité de courant mesurée sur le palier passif lors des essais de polarisation traduit une compétition entre les mécanismes de passivation et de dissolution ainsi que probablement une contribution de l'oxydation de l'hydrogène lors de la désorption. Son augmentation suggère donc une augmentation des cinétiques de dissolution avec la concentration en hydrogène mobile, mais ne permet pas de donner une explication claire sur les modifications chimiques et structurales à l'origine de ce changement de densité de courant. Plusieurs hypothèses peuvent être posées permettant d'expliquer les modifications cinétiques après absorption d'hydrogène :

- Piégeage d'hydrogène sur un défaut, entraîne la formation d'un site actif pour une réaction électrochimique [172, 173, 175, 186],
- présence d'hydrogènes engendre une augmentation de la surface active [169, 170, 187],
- L'hydrogène relâché dans la solution entraîne une modification locale de la composition de l'électrolyte dont l'acidité augmente, ce qui favorise la dissolution [67, 68, 169, 173, 175, 191],
- fragilisation des liaisons métal-métal par modification de la densité d'électrons [101, 145, 169, 188],
- dilatation du réseau cristallin due aux hydrogènes interstitiels [146, 172, 173, 188],
- les contraintes internes dues à l'absorption d'hydrogène entraînent un changement de phase métallurgique [125-128],
- modification de la composition chimique de la couche d'oxyde (réduction de certaines espèces...) et de ces propriétés physiques (épaisseur, porteurs de charges majoritaires...) [68, 89, 94, 145, 169, 173-177, 180, 186, 189-191],
- formation de défauts à différentes échelles (lacunes, éléments interstitiels, substitutions, stœchiométriques des oxydes, de la poly-cristallinité (tailles et formes variées des cristaux), le taux de cristallinité, dislocations vis et coin, défauts d'empilement, porosités, précipités...) [67, 94, 145, 174, 175, 191, 237],
- la présence d'un gradient de concentration en hydrogène dans le film qui crée des forces de répulsion électrique sur les charges positives (Fe^{2+} , Cr^{3+} , lacunes d'oxygène...) conduisant à une augmentation de leur diffusion à travers le film [191, 192].

Aucune dilatation du réseau n'a été observée par DRX, même en mode rasant, dans le chapitre III, néanmoins l'hypothèse ne peut être totalement écartée en raison de certaines limites techniques dont la profondeur d'analyse est importante. Le gradient en hydrogène est tel qu'une faible épaisseur en surface peut potentiellement être affectée par une dilatation du réseau. L'augmentation de la surface active peut être exclue dans notre système car tous les échantillons sont polis au grade 4000 avant essais électrochimiques.

Les analyses XPS permettent de déterminer la composition chimique et d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde après 1h de passivation en milieu tampon borate. Dans notre système, les modifications d'épaisseur et de composition chimique relevées sont faibles et ne permettent pas de justifier d'un tel écart de densité de courant sur les mesures électrochimiques. De plus, la formation d'une couche d'oxyde d'épaisseur similaire avant et après chargement semble en accord avec les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique, permettant une mesure in situ mais indirecte.

Néanmoins les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique suggèrent également des modifications des propriétés intrinsèques de la couche d'oxyde après chargement en hydrogène, notamment une chute de la résistance du film. Cette diminution de la résistance est à mettre en lien avec l'évolution de la densité de courant en régime permanent puisqu'elle aussi est en grande partie réversible.

Enfin, les essais Mott-Schottky permettent de mettre en évidence qu'il n'y a pas d'augmentation de la densité de donneurs (et donc de lacunes anioniques et/ou d'éléments métalliques interstitiels). La mobilité D_0 de ces porteurs de charges (ici des lacunes d'oxygène et/ou d'élément métallique interstitiel) est un point-clé permettant de comprendre le comportement d'un film passif [258]. Le Point Defect Model (PDM) permet d'expliquer sous des conditions stationnaires, la croissance et rupture d'un film passif par formation et mouvement de défauts ponctuels [45, 47, 48, 258, 259]. D'après le PDM [48], modèle détaillé dans le chapitre I, la densité de courant à l'état stationnaire peut être décrite par l'équation suivante :

$$J_{SS} = F \left[\eta J_M - 2 \left(\frac{\eta}{\chi} \right) J_0 \right] \quad (IV.12)$$

avec J_{ss} la densité de courant en régime permanent obtenue par polarisation potentiostatique (Tableau IV-2), F la constante de Faraday, η la charge des cations éjectés du film passif, χ la charge des cations sous forme oxyde et J_M le flux des lacunes cationiques allant de l'interface film/solution à l'interface métal/film et J_0 le flux des lacunes anioniques (ici d'oxygène) [258].

Les essais Mott-Schottky suggèrent que le film passif a un comportement semi-conducteur de type-n. Le transport de charge au sein du film est donc majoritairement dominé par les lacunes d'oxygène et/ou les cations interstitiels, permettant ainsi de négliger le flux de lacunes cationiques dans l'équation (IV.12) [258, 351–353]:

$$I_{SS} = -2FJ_0 \quad (IV.13)$$

Macdonald *et al.* [48, 49] donnent pour un film d'épaisseur supérieure à 0,2 nm, un flux de lacunes anioniques égal à :

$$J_0 = -2KD_0N_D \quad (IV.14)$$

avec D_0 la mobilité des lacunes d'oxygène (dont le transport se fait majoritairement par migration), N_D la concentration des lacunes d'oxygène exprimée en mol (considérée ici comme égale à la densité de donneurs calculée par Mott-Schottky), et K un facteur dépendant de la force du champ électrique (\bar{e}), de la constante de Faraday, de la température et de la constante des gaz parfaits :

$$K = \frac{F\bar{e}}{RT} \quad (IV. 15)$$

Dans cette étude, nous avons choisi une valeur de 10^6 V.cm^{-1} [38, 39, 191, 258, 352, 353], ordre de grandeur utilisé dans de nombreuses études pour décrire le champ électrique d'un film passif. De plus, nous considérerons les contributions à ce champ de l'épaisseur et la composition du film comme constantes avant et après chargement car les résultats XPS ne montrent pas de changement majeur dans l'épaisseur ou la composition du film passif [191]. K est donc considéré comme constant et de valeur $3,9 \cdot 10^6$ à 25°C (température des différents essais électrochimiques).

En combinant les équations (IV.13) et (IV.14), il est possible d'exprimer la densité de courant à l'état stationnaire en fonction de la mobilité des lacunes d'oxygène :

$$J_{SS} = 4FKD_0N_D \quad (IV. 16)$$

avec J_{SS} la densité de courant stationnaire lors de la formation du film passif à $-0,1V_{ECS}$ étudié par la suite en Mott-Schottky, donné dans le Tableau IV-2 et N_D la densité de donneurs obtenue par Mott-Schottky donnée dans le Tableau IV-5.

Les mobilités des lacunes anioniques ainsi obtenues sont données dans le Tableau IV-6. Leurs valeurs ne sont qu'approximatives à cause de la valeur choisie pour le champ électrique et sont données à titre indicatif. Néanmoins, les contributions au champ de l'épaisseur et la composition chimique sont considérés comme identiques après absorption d'hydrogène, ne permettant pas d'expliquer la différence estimée.

Tableau IV-6 : Evolution de la mobilité des lacunes anioniques dans le film passif.

Echantillons	$J_{SS} (\mu\text{A.cm}^{-2})$	$N_D (10^{-3} \text{ mol})$	$D_0 (10^{-17} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1})$
Non Chargé	0,18	1,33	0,902
Chargé 72h	2,68	1,28	14,0
Désorbé 1 semaine	0,21	1,35	1,04

Ces résultats obtenus à l'aide de l'équation (IV.16) montrent une nette augmentation de la mobilité des lacunes après absorption d'hydrogène. La mobilité estimée, comprise entre $9 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $1,4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, est en bon accord avec la littérature car, comme présenté dans le chapitre I, Wang *et al.* ont estimé par Tof-SIMS, une mobilité anionique à travers un film d'oxyde formé sur un acier inoxydable austénitique AISI 304, passivé en milieu en milieu H_2SO_4 puis exposé à $^{18}\text{O}_2$ (300°C), compris entre $1,6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ [56]. L'augmentation de la mobilité en présence d'hydrogène est expliquée par Zeng *et al.* [192] par la formation d'un gradient de concentration en ion hydrogène chargé positivement dans le film. En effet, les protons diffusent du métal dans le film passif puis, leur concentration chute vers l'interface film / solution.

Ce gradient provoque la naissance d'une nouvelle force électrique, pouvant s'ajouter au champ électrique et repoussant ainsi les charges positives comme Fe^{2+} , Cr^{3+} et les lacunes d'oxygène, augmentant ainsi leurs mobilités [191, 192]. Cette analyse suggère que l'absorption d'hydrogène augmente la mobilité des lacunes d'oxygène chargées positivement promouvant ainsi la dissolution anodique du film passif.

Toutes les hypothèses n'ont pas pu être testées dans ce milieu. Il est même presque certains que les effets de l'hydrogène sur les cinétiques de dissolution et de passivation résultent d'une combinaison de plusieurs d'entre elles. Afin d'étoffer les conclusions apportées par ce chapitre, le chapitre suivant présente une étude menée dans un second milieu favorisant la dissolution.

Chapitre V :
Effet de l'absorption et la désorption
d'hydrogène sur les processus
anodiques en milieu chlorure acidifié
à pH 2

Chapitre V :Effet de l'absorption et la désorption d'hydrogène sur les processus anodiques en milieu chlorure acidifié à pH 2	173
1. Effet de l'hydrogène sur les processus de dissolution.....	176
1.1 Courbes de polarisation potentio-dynamique et activité électrochimique...	176
1.2 Etude des effets de l'hydrogène sur la dissolution	181
2. Effet de l'hydrogène sur les propriétés du film passif	193
2.1 Analyse par photo-électrons induits par rayons X (XPS)	193
2.2 Analyse par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....	204
3. Effet de la désorption de l'hydrogène sur l'électrolyte	212
4. Discussion et Synthèse.....	215
Annexe V.1 : : Comparaison des spectres XPS du film d'oxyde formé en milieu chlorure (pH 2) et du film natif.....	258
Annexe V.2 : Comparaison des spectres XPS du film d'oxyde formé en milieu chlorure (pH 2) sur échantillon non chargé et chargé 72h	259

Ce chapitre a pour objet d'évaluer les effets de l'absorption et la désorption d'hydrogène sur les processus de dissolution et de passivation d'un acier inoxydable austénitique AISI 316L en milieu chlorure acidifié à pH 2. Ce milieu permet d'étudier le comportement du système dans un environnement agressif, potentiellement plus proche des conditions d'utilisation de l'acier. La présence de chlorures permettra d'étudier la corrosion localisée alors que l'acidité du système exacerbe les cinétiques de dissolution. Les processus de corrosion dans des milieux proches (H_2SO_4 , NaCl...) sont également documentés, ce qui nous aidera dans la confrontation des résultats obtenus à la littérature. La comparaison des analyses avant et après un chargement de 72h permettra de mettre en évidence les effets de l'absorption d'hydrogène alors que l'étude de différents temps de désorption permettra de décorrélérer l'influence de l'hydrogène mobile et de l'hydrogène piégé. La même approche que celle développée en milieu borate sera suivie. Celle-ci sera enrichie par des essais de spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) afin de caractériser les concentrations de cations dissous, et par des analyses par microscopie électrochimique à balayage (SECM) afin d'évaluer si le pH de l'électrolyte est localement affecté par le chargement.

1. Effet de l'hydrogène sur les processus de dissolution

1.1 Courbes de polarisation potention-dynamique et activité électrochimique

Dans ce chapitre, le milieu d'étude est plus agressif que précédemment de par son acidité (pH 2) et de sa concentration en chlorure (3,5 % massique soit environ $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$). Le comportement électrochimique dans ce milieu a tout d'abord été évalué par des courbes de polarisation dans le domaine anodique jusqu'à atteindre un seuil de densité de courant de $0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$. Les courbes de polarisation réalisées avant et après chargement en hydrogène ainsi que pour différentes durées de désorption sont présentés en Figure V-1.

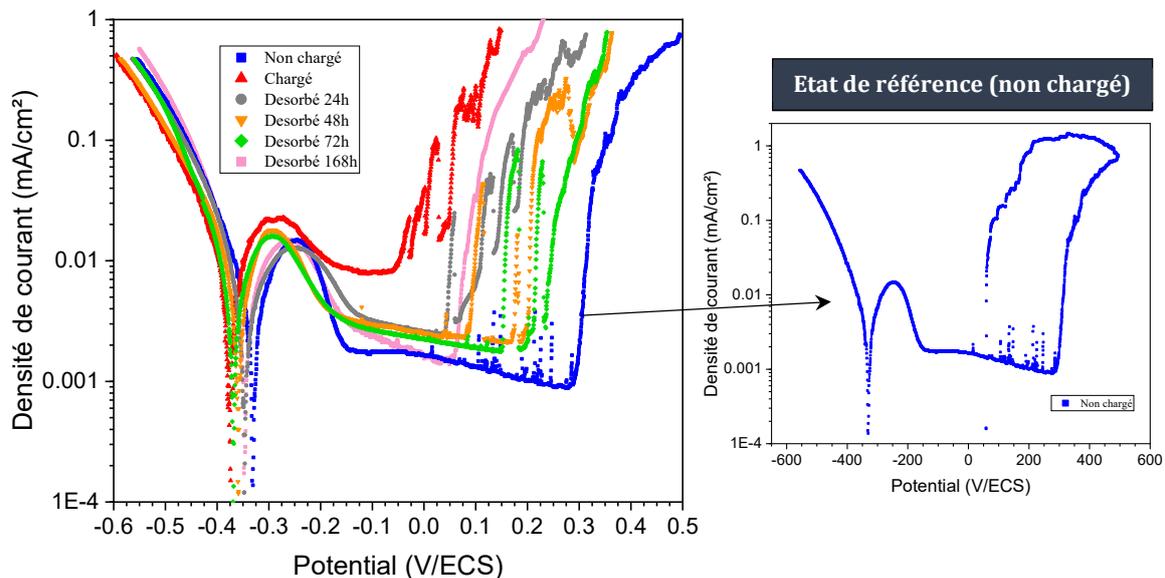


Figure V-1 : Polarisation par balayage en potentiel d'un acier AISI 316L non chargé (dont le balayage retour est donnée en exemple) et chargé en hydrogène 72h et désorbé 24h, 48h, 72h et 168h en milieu NaCl 3.5% acidifié à pH 2.

Les potentiels de corrosion, densités de courant passif, potentiels et densités de courant critique ainsi que les potentiels de piqûration relevés pour les états chargé et non chargé en hydrogène ainsi que les différents temps de désorption issus de la Figure V-1 sont présentés dans le Tableau V-1.

Pour l'échantillon non chargé, le potentiel de corrosion est d'environ $-331 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Notons que le comportement au voisinage du potentiel de corrosion ne permet pas une détermination raisonnable de la densité de courant de corrosion. Il précède une augmentation de la densité de courant correspondant à un pic d'activité avec une densité de courant critique de $14,8 \mu\text{A.cm}^{-2}$ (à $-247 \text{ mV}_{\text{ECS}}$), suivi d'un palier passif à environ $1,8 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Le plateau passif s'étend d'une plage allant d'environ $-144 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ à $279 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Des sauts de densité de courant entre $0,03$ et $0,27 \text{ V}_{\text{ECS}}$ sont observés puis, une augmentation importante de la densité de courant se produit bien avant le potentiel d'oxydation de l'eau dans ce milieu (environ $1,4 \text{ V}_{\text{ECS}}$). Ces variations de densité de courant témoignent de la formation de piqûres métastables dans un premier temps puis d'une cinétique de propagation très rapide, avec un potentiel de piqûres estimé à $290 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Ce mode

de corrosion est confirmé par une forte hystérésis observée sur le balayage retour (qui, pour une question de lisibilité de la figure, est seulement présentée ici pour l'échantillon non chargé).

Tableau V-1 : Données issues des courbes de polarisation.

Echantillons	[H] _{locale} (wppm)	E _{corr} (mV _{ECS})	J _{crit} (μA.cm ⁻² et (E _{crit}))	J _{pass} (μA.cm ⁻² à -0.1V _{ECS})	E _{piq} (mV _{ECS})
Non Chargé	0	-331	14,8 (-244)	1,8	290
Chargé 72h	533	-376	22,5 (-283)	8,0	-60
Désorbé 24h	192	-346	12,8 (-252)	3,2	41
Désorbé 48h	119	-359	17,9 (-290)	3,0	200
Désorbé 72h	114	-368	16,0 (-296)	2,7	235
Désorbé 168h	106	-347	14,9 (-264)	2,4	62

L'effet d'un chargement de 72h en hydrogène sur les courbes de polarisation peut être observé sur la Figure V-1. Une très légère diminution du potentiel de corrosion (d'environ 40 mV par rapport à l'échantillon non chargé) est observée, le portant à environ -376 mV_{ECS}. Cette diminution traduit un comportement légèrement moins noble du matériau. L'intensité critique du pic d'activité est également affectée par l'absorption d'hydrogène atteignant une valeur d'environ 23 μA.cm⁻², et la transition active/passive est bien moins marquée qu'avant chargement. Il est d'ailleurs difficile après chargement de définir un palier passif, le minimum de densité de courant atteint se situe autour de 8 μA.cm⁻². La corrosion localisée se produit beaucoup plus tôt qu'avant chargement, avec un potentiel de piqûres d'environ -60 mV_{ECS}. L'augmentation de la densité de courant montre la formation de piqûres stables dont les cinétiques de propagation semblent plus lentes que pour l'échantillon non chargé.

Intéressons-nous maintenant à l'effet du temps de désorption (donc à la diminution en surface de la concentration locale en hydrogène). Les faibles variations observées sur la partie cathodique ne sont pas exploitées (un potentiel compris entre 541 mV_{ECS} et 594 mV_{ECS} est obtenu pour une densité de courant de -500 μA.cm⁻²). Le potentiel de corrosion, bien qu'ayant des valeurs fluctuantes, semble revenir à des valeurs proches de la valeur initiale lorsque le temps de désorption augmente. Cette observation est ici soutenue par l'évolution de la densité critique du courant ainsi que l'évolution de la densité du courant de passivation. Ces densités de courant augmentent sensiblement après chargement puis diminuent au fur et à mesure du temps de désorption. Alors que la première (J_{crit}) traduit une compétition entre la dissolution du matériau et la formation d'une couche passive, la seconde (J_{pass}) traduit un état stationnaire où le film passif octroi une certaine stabilité au système. Même si l'effet n'est pas marqué sur le pic d'activité, nous retrouvons une transition active/passive mieux définie et un palier passif plus marqué dès 24h de désorption. L'effet du temps de désorption sur l'évolution de la densité de courant passif (relevée à -100 mV_{ECS}) est présenté en Figure V-2-a, avec les carrées rouge donnant la densité de courant passif au cours de la désorption et les pointillés bleus la densité de courant passif pour l'échantillon non chargé. La Figure V-2-b, elle, présente la densité de courant passif en fonction de la concentration locale en hydrogène correspondant à chaque échantillon, comme dans le chapitre précédent. Cette concentration est calculée à partir de la concentration globale mesurée par TDS sur des échantillons de 500 μm d'épaisseur redistribuée sur une épaisseur d'environ 76 μm,

correspondant à l'épaisseur sur laquelle l'hydrogène est distribué (mesures SKPFM présentées au chapitre III).

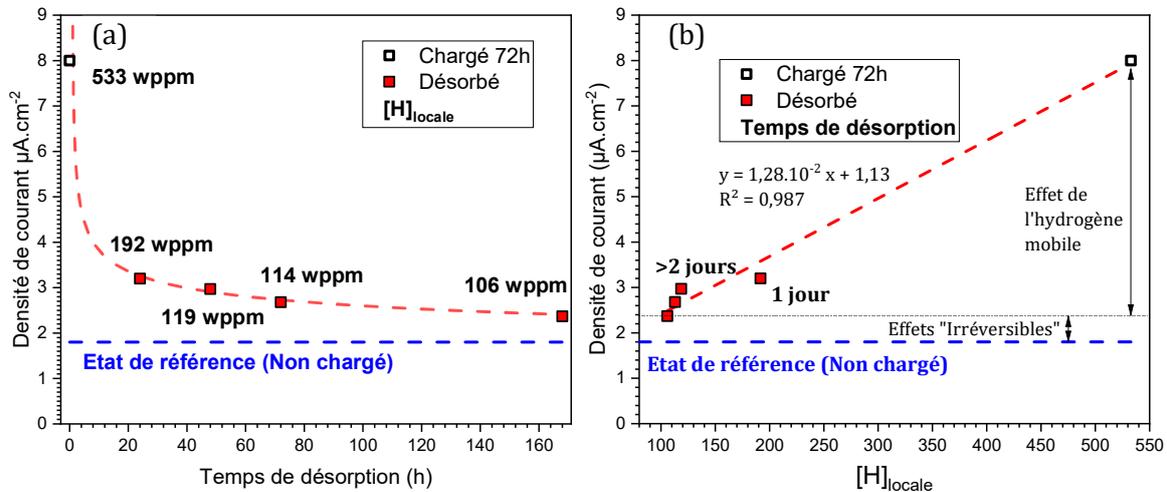


Figure V-2 : Evolution de la densité de courant passif (j_{pass}) en fonction a) du temps de désorption de l'hydrogène et b) de la concentration locale d'hydrogène.

La densité de courant passif diminue rapidement après 24h de désorption et se rapproche peu à peu de la valeur initiale sans hydrogène. L'évaluation de la concentration d'hydrogène sur des temps longs de désorption (2, 3 et 6 semaines) a permis d'estimer une concentration locale d'hydrogène piégé d'environ 100 wppm très proche de la concentration atteinte après une semaine de désorption. Comme en milieu Borate, la relation entre densité de courant et concentration en hydrogène semble quasi-linéaire avec une pente de droite de $1,28 \cdot 10^{-2}$, pente plus importante qu'en milieu borate pouvant traduire un effet exacerbé de l'hydrogène dans ce milieu vis-à-vis du tampon borate. Néanmoins, après des temps longs de désorption, une partie irréversible est attribuée à l'hydrogène piégé et / ou à des changements structuraux irréversibles.

Comme mentionné précédemment, la Figure V-1 indique une accentuation des phénomènes de corrosion localisée attribués à la piqûration après absorption d'hydrogène. Au fur et à mesure de la désorption, de manière générale, le potentiel de piqûration tend à augmenter, augmentant ainsi le domaine de passivité du matériau. L'aspect des échantillons a été évalué par microscopie optique (MO) et électronique à balayage (MEB) afin de caractériser leur état de dégradation, les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-3.

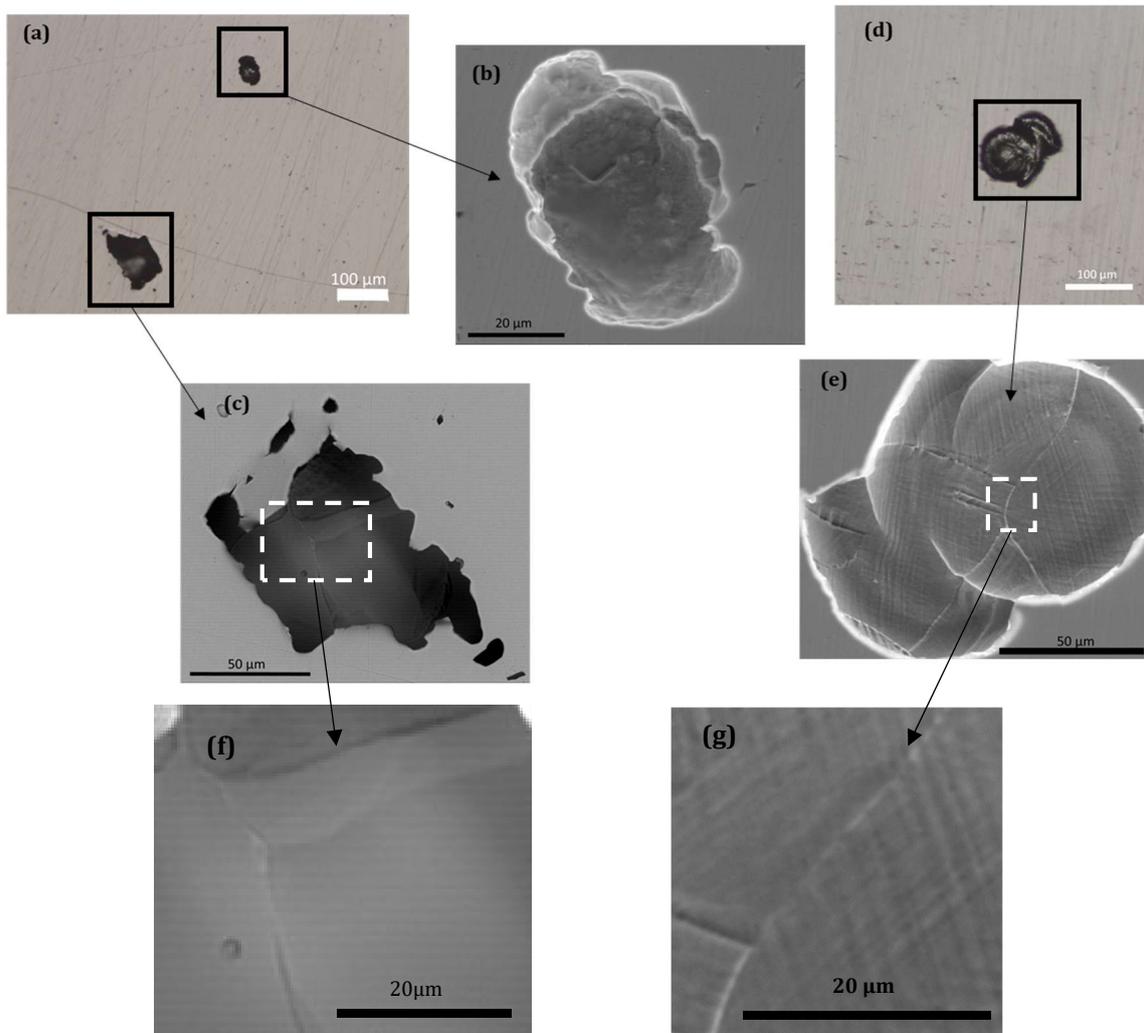


Figure V-3 : Exemple de morphologie des piqûres sur l'échantillon non chargé a) microscopie optique b-c) MEB et sur l'échantillon chargé d) microscopie optique et e) MEB, f-g) zoom sur le fond de piqure démontrant la présence de joints de grains, sans déformation pour f et avec des bandes de déformation pour g

Des piqûres de diamètre inférieurs à 500 microns ont été observées à la surface des échantillons après les essais de polarisation. Ces analyses microscopiques ont permis de mettre en évidence une augmentation du nombre de piqûres induite par le chargement en hydrogène. La densité de piqûres de diamètre supérieur à 100 μm passe de 1 à 10 par cm^2 , et celle de diamètre compris entre 50 et 100 μm passe de 5 à 11 par cm^2 .

Par ailleurs, le bord de certaines piqûres présente un aspect plutôt poreux suggérant la présence de piqûres perforantes avec une zone confinée sous-jacente recouverte par un voile métallique qui s'effondre par la suite [61, 354]. D'après Ernst et Newmann [354], pour un acier inoxydable austénitique AISI 304 en milieu NaCl, la présence systématique d'un couvercle métallique perforé localement est nécessaire pour permettre la croissance stable des piqûres. Le processus de piqûration est décrit dans un schéma présenté en Figure V-4. Dans un premier temps, le métal est attaqué sous le couvercle puis, si le système est suffisamment occlus, la croissance des piqûres se poursuit. Après un certain temps, la profondeur des piqûres est suffisamment importante pour maintenir un système confiné, malgré un effondrement du couvercle. La propagation de la piqûre se poursuit et peut entraîner la perforation du matériau. Si le couvercle s'effondre avant que la profondeur soit suffisante pour maintenir un système confiné,

la propagation de la piqûre s'arrête. Ce type de piqûres est conforme à ce qui est attendu pour un acier inoxydable austénitique dans ce milieu. En effet, d'après Fregonese *et al.* [355], sur un acier AISI 316L en milieu NaCl à pH 2, les piqûres se développent sous un couvercle métallique permettant la formation d'un milieu occlus et une propagation rapide.

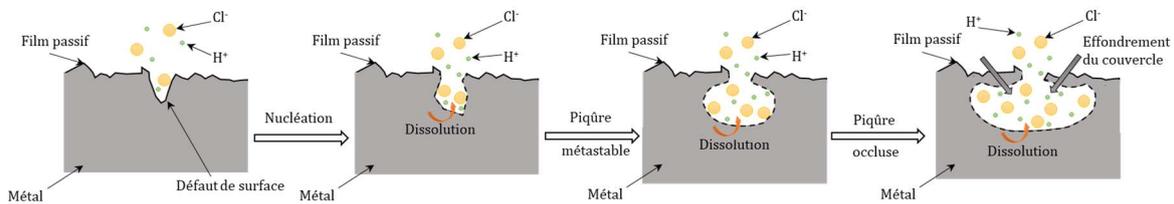


Figure V-4 : Schématisation de l'amorçage d'une piqûre sur un défaut de surface puis de sa propagation jusqu'à effondrement du couvercle.

Des analyses profilométriques (via un STeP 400 de Anton Paar en mode profilomètre) ont permis de montrer que la piqûre présentée en Figure V-3-b a une profondeur d'environ $10\ \mu\text{m}$ et la piqûre présentée en Figure V-3-c a une profondeur de plus de $35\ \mu\text{m}$. Ces piqûres sont donc particulièrement profondes et sont à l'origine de l'augmentation de la densité de courant à partir de $280\ \text{mV}_{\text{ECS}}$ pour l'échantillon non chargé. La piqûre présentée en Figure V-3-d et e, est représentative des plus grosses piqûres formées sur l'échantillon chargé en hydrogène avec une forme circulaire caractéristique. Les analyses profilométriques sur cette piqûre témoignent d'une profondeur d'une vingtaine de micromètres. Ces piqûres semblent plus larges suggérant des formes plus ouvertes. De plus, des bandes de glissement sont observées en fond de piqûre (Figure V-3-e et Figure V-5-g), mettant ainsi en évidence la formation de dislocations après chargement en hydrogène en bon accord avec les résultats du chapitre III, rappelons ici que ces dislocations ont été associées à une augmentation de la dureté, pouvant conduire à un changement de phase métallurgique de l'austénite vers la martensite. Une analyse EBSD, conduite en fond de piqûre, présentée en Figure V-5, suggère un écart angulaire de l'ordre de 15° entre la trace des lignes de glissement et le plan $\{111\}$, pouvant occasionner des défauts de surface propices à l'amorçage d'une piqûre.

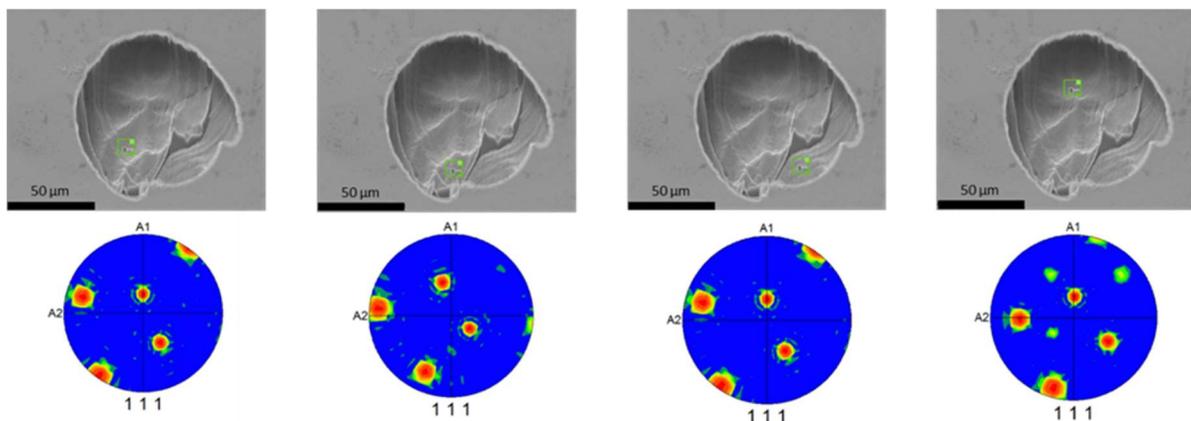


Figure V-5 : Analyse EBSD conduite au fond d'une piqûre d'un échantillon chargé en hydrogène – écart angulaire entre la trace du plan de glissement et le plan $\{111\}$ d'environ 15° .

Les courbes de polarisation montrent que l'hydrogène provoque une augmentation de la réactivité de surface de l'échantillon, probablement attribuable à une augmentation des cinétiques de dissolution. Ce résultat est en accord avec la littérature [190, 191, 237], en effet des résultats présentés par Kong *et al.* [237] sur un acier AISI 316L corroyé, Wang *et al.* [191] sur un acier AISI 304 et Qiao et Luo [172] sur un acier 304 recuit (1050°C 30 min), en milieu $H_2SO_4 + Cl^-$ montrent unanimement une nette augmentation de la densité de courant lors de balayages potentiodynamiques après absorption d'hydrogène. La plage du domaine passif est largement diminuée après absorption d'hydrogène, notamment à cause d'une diminution du potentiel de piqûration. Un constat similaire (diminution du potentiel de piqûration) est réalisé par Ningshen et Mudali [175] sur un acier recuit AISI 316L en milieu 0,5M NaCl. La formation de piqûres à des potentiels plus faibles traduit une plus grande réactivité localisée, pouvant être due à différents phénomènes comme la présence d'une plus grande concentration locale de défauts à la surface du matériau. La désorption de l'hydrogène entraîne un retour vers les propriétés initiales traduisant un effet partiellement réversible. Un article de la littérature de Yashiro *et al.* [190] fait état d'un phénomène similaire (réversibilité) uniquement sur le potentiel de piqûration d'une feuille d'acier AISI 304 en milieu NaCl + Na_2SO_4 , appuyant ainsi les résultats obtenus ici.

1.2 Etude des effets de l'hydrogène sur la dissolution

Les essais potentiostatiques (évolution de la densité de courant à potentiel fixe en fonction du temps) dans le domaine passif permettent d'obtenir la densité de courant à l'état stationnaire (j_{ss}) et de mettre en lumière les contributions simultanées des cinétiques de dissolution et de passivation. Le potentiel d'étude a été choisi en accord avec les courbes de polarisation potentiodynamique présentées précédemment et est de -100 mV_{ECS} pendant une heure. La densité de courant résiduelle est obtenue en moyennant de la densité de courant mesurée sur les 100 dernières secondes de test. La Figure V-6-a présente l'évolution de la densité de courant anodique en fonction du temps dans le milieu NaCl 3.5% acidifié à pH 2 pour l'échantillon non chargé, chargé 72h et différents temps de désorption sur une durée de 1h (permettant ainsi une comparaison avec le chapitre IV).

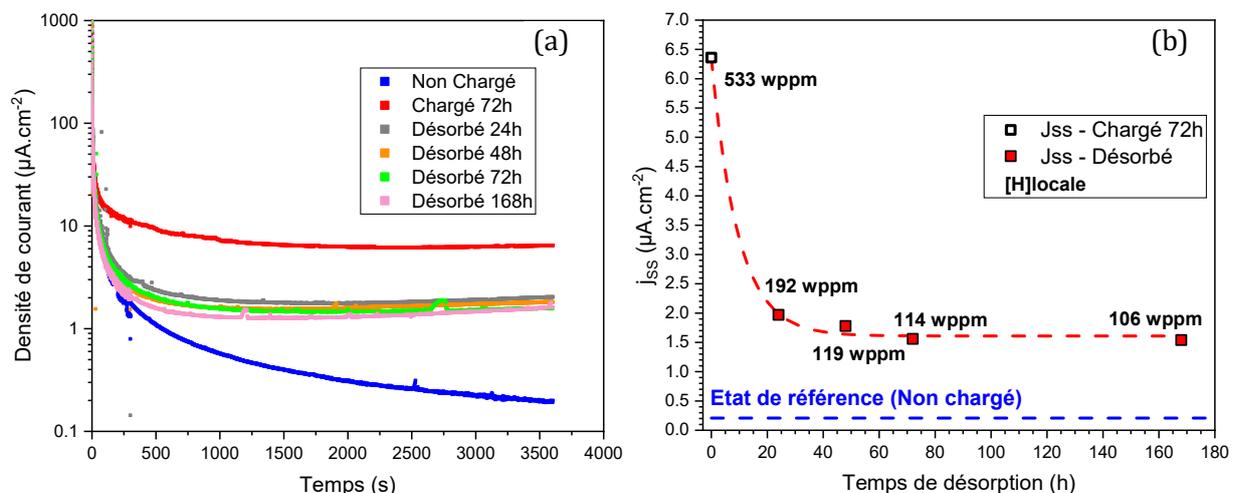


Figure V-6 : a) Courbes de polarisation potentiostatique pour acier AISI 316L non chargé, chargé 72h en hydrogène et pour différents temps de désorption b) évolution de la densité de courant à l'état stationnaire en fonction du temps de désorption.

La densité de courant de l'échantillon non chargé diminue rapidement pendant les premières secondes puis diminue de façon moins importante sans se stabiliser complètement. La valeur atteinte est de $0,208 \pm 0,009 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur les 600 dernières secondes. En revanche l'échantillon chargé en hydrogène présente un état stationnaire à des densités de courant bien plus élevées de l'ordre de $6,36 \pm 0,05 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'hydrogène provoque donc une augmentation de la réactivité de surface, conformément aux essais potentiodynamiques. Ces résultats sont en accord avec la littérature [172, 237] respectivement sur des aciers AISI 316L et 304 en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, où une augmentation de la densité de courant lors d'essais potentiostatiques avant et après chargement cathodique a été constatée. Les différents temps de désorption donnent des états intermédiaires jusqu'à atteindre une valeur de i_{ss} d'environ $1,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, mais l'allure des transitoires suggère une lente remontée de la densité de courant au cours du temps au-delà de 2000 secondes, pouvant traduire des phénomènes de piqûration. Malgré une diminution importante des densités de courant mise en évidence en Figure V-6-b, ici, le retour des propriétés électrochimiques n'est que partiel avec la désorption de l'hydrogène. Le Tableau V-2 donne l'ensemble des densités de courant estimées à la fin des essais comme indiqué précédemment.

Tableau V-2 : Densité de courant à l'état stationnaire, paramètres de modélisation (eq. (1 & 2)) et densité de courant de croissance et anodique corrigée à l'état stationnaire obtenus par essais potentiostatiques en solution de chlorure acidifiée sur une durée de 1h.

Echantillons	$[\text{H}]_{\text{locale}}$ (wppm)	j_{ss} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	α	C	j_{Scroiss} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	j_{Sac} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Non Chargé	0	$0,208 \pm 0,009$	1.32	-7.44	$0,0118 \pm 0,0001$	$0,184 \pm 0,003$
Chargé 72h	533	$6,36 \pm 0,05$	0.99	-7.89	$0,110 \pm 0,001$	$6,32 \pm 0,01$
Désorbé 24h	192	$1,97 \pm 0,04$	1.18	-7.89	$0,0293 \pm 0,0003$	$1,99 \pm 0,01$
Désorbé 48h	119	$1,78 \pm 0,03$	1.00	-8.48	$0,0575 \pm 0,0005$	$1,75 \pm 0,01$
Désorbé 72h	114	$1,56 \pm 0,02$	1.22	-7.58	$0,0236 \pm 0,0002$	$1,56 \pm 0,01$
Désorbé 168h	106	$1,54 \pm 0,05$	1.03	-7.94	$0,0811 \pm 0,0007$	$1,55 \pm 0,05$

Comme au chapitre précédent, les différents modèles de croissance du film suggèrent que la forte chute de densité de courant dans les premières secondes correspondrait majoritairement à la croissance d'une couche d'oxyde stable. Par manque de données dans la littérature, malgré une solution plus agressive, nous considérerons comme précédemment une étape de nucléation puis de développement d'une première couche atomique d'oxyde de 370 ms [38]. En supposant, après la formation d'une première couche d'oxyde, que le courant de croissance est bien supérieur au courant de dissolution du film, la densité de courant de croissance peut alors être décrite en utilisant l'équation empirique suivante, utilisée par de nombreux auteurs afin d'estimer les cinétiques de croissance de l'oxyde sur des aciers inoxydables [76, 330–332] et d'autres alliages [333, 334] :

$$\log j(t) = C - \alpha \cdot \log t \quad (\text{V. 1})$$

avec C une constante, $j(t)$ et t respectivement la densité de courant à un instant donné et le temps, et α la pente des étapes initiales de la droite représentant $\log i(t)$ en fonction de $\log t$ [9, 40].

Les régressions linéaires données en Figure V-7-a, b, c permettent d'extraire ces deux constantes sur une plage allant de 370 ms [38] à 2 secondes, avant et après chargement ainsi que pour les différents temps de désorption, qui seront reportées dans le Tableau V-2.

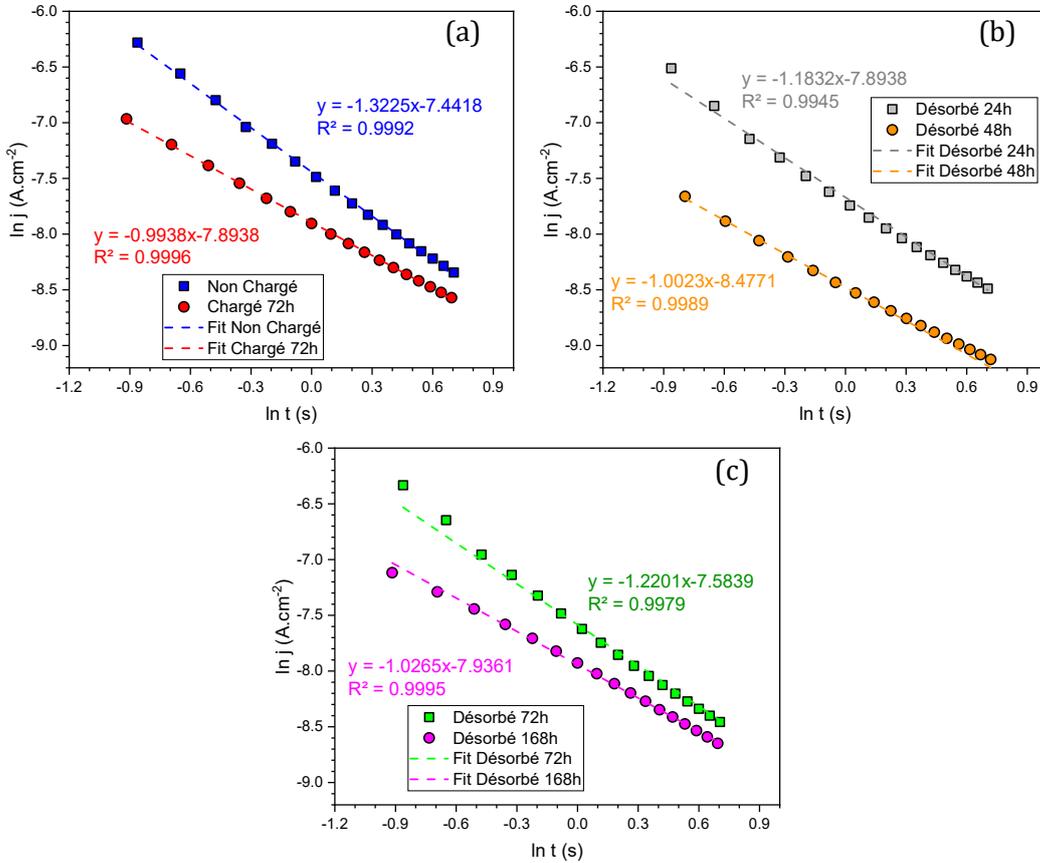


Figure V-7 : Détermination des paramètres α et C par régression linéaire des courbes log-log pour les échantillons a) non chargé et chargé 72h b) désorbés 24h et 48h c) désorbés 72h et une semaine.

La différence entre échantillon chargé et non chargé est bien plus marquée qu'en solution tampon borate, mais aucune tendance particulière ne semble se dégager sur l'évolution des constantes C et α . Comme précédemment, la densité de courant initiale est considérée comme largement dominée par la croissance du film à cause d'un champ électrique particulièrement intense lié à un film passif très peu épais. La dissolution du film est alors négligée et les constantes C et α , déterminées par régression linéaire en Figure V-7-a, b, c, sont attribuées aux la densités de courant de passivation ($j_{exp}(t) = j_{croiss}(t)$).

Pour des temps plus longs, il est possible de définir une densité de courant anodique corrigée $j_{ac}(t)$ tel que :

$$j_{ac}(t) = j_{exp}(t) - j_{croiss}(t) \quad (V.2)$$

avec $j_{exp}(t)$ la densité de courant mesurée expérimentalement, $j_{croiss}(t)$ la densité de courant de croissance du film passif déterminée grâce à l'équation (V.1) et $j_{ac}(t)$ la densité de courant

anodique corrigée. Cette densité de courant correspond à tous les phénomènes anodiques autres que la croissance du film, comme la dissolution et/ou l'oxydation d'espèces telles que l'hydrogène.

Les résultats obtenus pour des échantillons non chargés, cathodiquement chargés en hydrogène et présentant différents temps de désorption sont représentés en Figure V-8-a-f. La croissance du film devient rapidement négligeable, témoignant d'une plus grande réactivité de surface dans ce milieu vis-à-vis du milieu tampon borate (*cf. Chapitre IV*). Après chargement en hydrogène, la stabilisation rapide du courant à une valeur élevée suggère une augmentation sensible des cinétiques des processus anodiques tels que la dissolution et/ou l'oxydation d'espèces. Le film passif est donc moins stable mais sa cinétique de croissance semble relativement peu affectée. Les modélisations réalisées après 24h, 48h et 72h de désorption montrent un courant encore dominé par des processus anodiques (dissolution, oxydation d'hydrogène...). Une densité de courant anodique corrigée un peu moins marquée est obtenue après une semaine de désorption, témoignant d'une probable diminution des cinétiques de dissolution. Sur le Tableau V-2, la densité de courant à l'état stationnaire (moyenné sur les 100 dernières secondes d'essai) est comparée à la densité de courant de croissance (j_{Scroiss}) et à la densité anodique corrigée (j_{Sac}) à l'état stationnaire issues de la moyenne sur les 100 dernières secondes des modélisations de la Figure V-8. Ces données suggèrent que dans tous les cas, en régime stationnaire, la densité de courant de croissance est négligeable, la densité de courant anodique corrigée est alors très proche de la densité de courant mesurée. Dans les différents cas présentés en Figure V-8, la densité de courant attribuée à la Figure V-9 permet de caractériser l'effet de l'hydrogène mobile vis-à-vis d'effets irréversibles en représentant la densité de courant expérimentale ainsi que la densité de courant de croissance et anodique corrigée à l'état stationnaire.

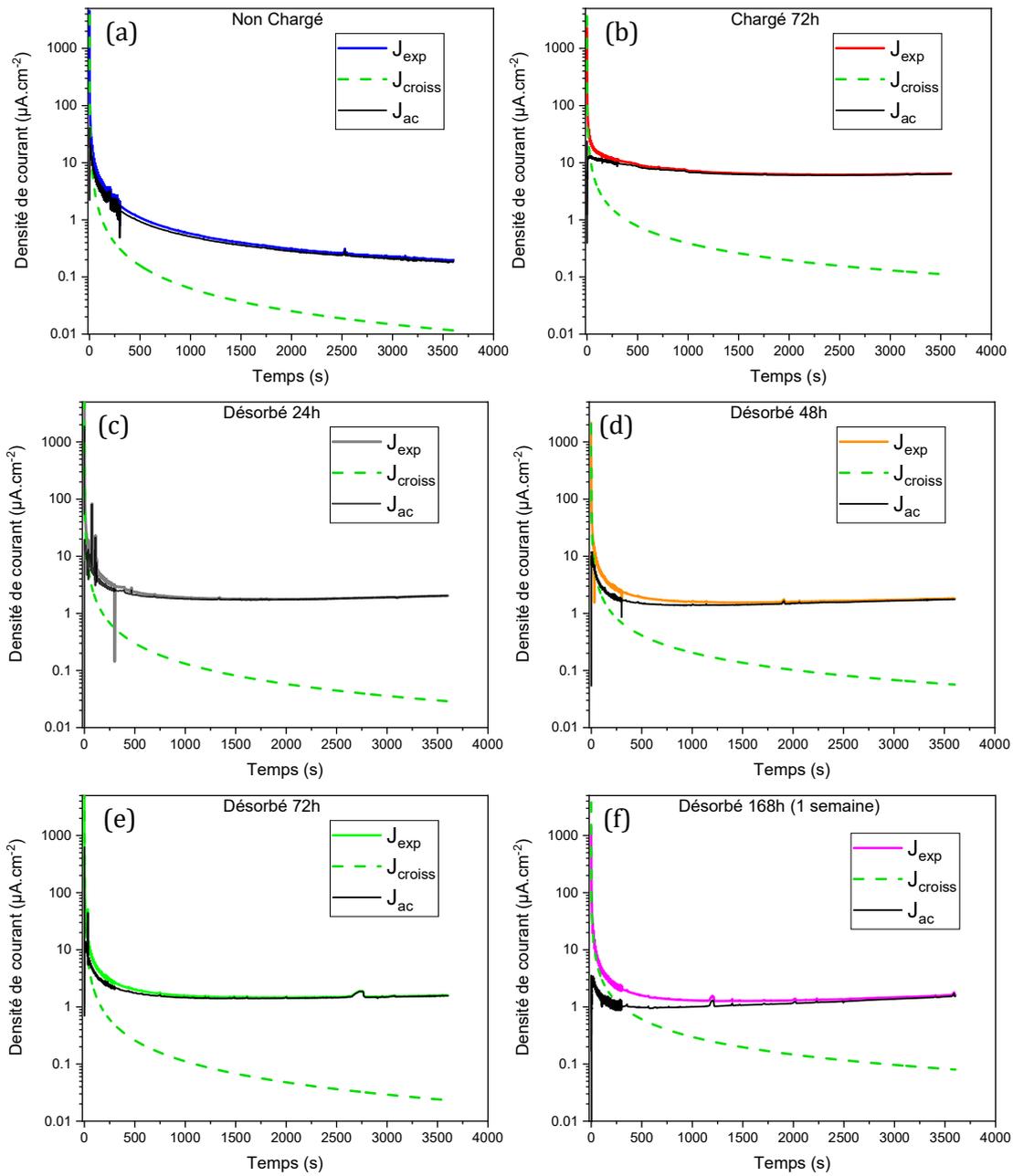


Figure V-8 : Modélisation des densités de courant de passivation (eq. (1)) et dissolution (eq. (2)) d'échantillons a) non chargé, b) chargé 72h en hydrogène c) désorbé 24h d) désorbé 48h e) désorbé 72h f) désorbé une semaine d'un acier AISI 316L en solution NaCl 3.5% à pH 2.

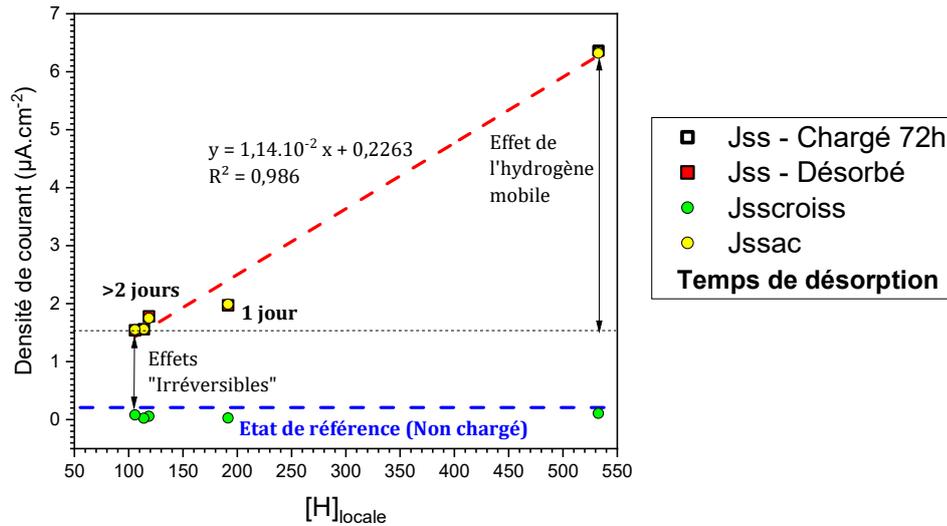


Figure V-9 : Evolution de la densité de courant expérimentale à l'état stationnaire, de la densité de courant de croissance et anodique corrigée à l'état stationnaire en fonction de la concentration en hydrogène.

La Figure V-9 montre ici un fort impact de l'hydrogène sur la densité de courant à l'état stationnaire (J_{ss}). Cet effet semble quasi-réversible suggérant ainsi que l'hydrogène mobile est en grande partie responsable de l'augmentation de la densité de courant, déjà relevé en milieu tampon borate. De plus, comme précédemment, l'évolution de la densité de courant à l'état stationnaire (J_{ss}) en fonction de la concentration locale d'hydrogène en surface semble linéaire avec une partie irréversible. La pente de la partie linéaire ($1,14 \cdot 10^{-2}$) est également supérieure à celle obtenue en tampon borate, suggérant un effet exacerbé de l'hydrogène dans ce milieu vis-à-vis du tampon borate. La partie irréversible peut être due aux modifications microstructurales irréversibles (transformation martensitique observée dans certains grains, augmentation de la densité de dislocations, boucles lacunaires...) suite au chargement en hydrogène ainsi qu'à une concentration d'hydrogène piégé non négligeable. La densité de courant de croissance ($J_{sscroiss}$) semble stable vis-à-vis de la concentration en hydrogène, la densité de courant à l'état stationnaire (J_{ss}) étant majoritairement dictée par la densité de courant anodique corrigée (J_{ssac}). L'augmentation de cette dernière avec la concentration d'hydrogène peut être interprétée en termes d'augmentation de la concentration de cations dissous et / ou d'oxydation de l'hydrogène à la surface du matériau. Ces deux contributions semblent difficiles à déconvoluer à partir de l'analyse des densités de courants. En ce sens, nous avons donc réalisé des essais complémentaires de spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP).

Dans cet objectif, et afin d'établir une corrélation avec les mesures ICP, la charge anodique corrigée a été estimée pour chaque échantillon, sur la totalité de la durée des essais (4 heures), à l'aide de la densité courant anodique corrigée obtenu à partir des équations (V.1) et (V.2) de la façon suivante [36, 38, 329] :

$$Q_{ac} = \int_{t=0}^t j_{ac} \quad (V.3)$$

avec Q_{ac} la charge attribuée aux processus anodiques autres que la croissance du film, t le temps et j_{ac} la densité de courant anodique corrigée calculée précédemment. Les résultats obtenus après 4 heures de polarisation sont donnés dans le Tableau V-3.

La charge anodique corrigée traduit le nombre d'électrons échangés dans le cadre de réactions à la surface du matériau. L'absorption d'hydrogène provoque une forte augmentation de cette charge calculée qui passe de $1,1 \cdot 10^{-2}$ à $13 \cdot 10^{-2} \text{ C.cm}^{-2}$. A l'image de la densité de courant relevée à l'état stationnaire (j_{ss}), la désorption entraîne une diminution de la charge anodique corrigée calculée qui atteint une valeur de $4,9 \cdot 10^{-2} \text{ C.cm}^{-2}$ après une semaine de désorption. La Figure V-10 permet de caractériser l'effet de l'hydrogène mobile vis-à-vis d'effets irréversibles en représentant la charge anodique corrigée en fonction de la concentration en hydrogène.

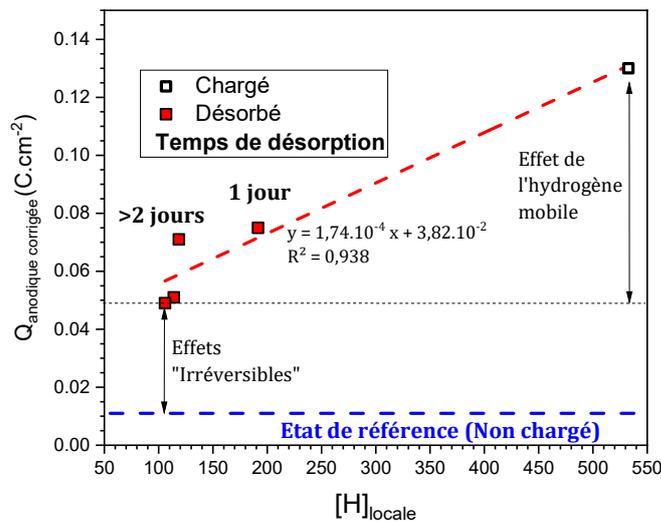


Figure V-10 : Evolution de la charge anodique corrigée en fonction de la concentration en hydrogène.

La Figure V-11 présente les résultats des analyses ICP permettant d'obtenir les concentrations en cations métalliques (Fe, Cr, Ni) mesurées après 4 heures de polarisation potentiostatique à $-0,1V_{ECS}$. Les essais ont été menés sur une durée totale de 4 h afin de dépasser les seuils de détection de l'ICP. L'absorption d'hydrogène entraîne une nette augmentation des concentrations des éléments dissous qui diminuent ensuite progressivement avec le temps de désorption. Les ratios entre les masses des éléments dissous montrent notamment une dissolution préférentielle du nickel, par rapport à la composition de l'alliage. Ce résultat démontre clairement qu'une part non négligeable du courant anodique corrigé est associé aux processus de dissolution.

Les concentrations des cations dissous peuvent être utilisées pour déterminer une charge de dissolution (la quantité d'électron engagée dans les réactions de dissolution) [52, 101, 172, 235]:

$$Q_{ICP} = \sum Q_i \tag{V.4}$$

$$Q_i = \frac{m(i)}{M(i)} \times \frac{F \cdot z_i}{S} \tag{V.5}$$

avec Q_{ICP} la charge totale de dissolution ($C.cm^{-2}$), Q_i la charge de dissolution d'un élément i (Fe, Cr et Ni), $m_{(i)}$ la masse dissoute de l'élément i (g), $M_{(i)}$ la masse molaire de l'élément i ($g.mol^{-1}$), z_i l'état d'oxydation de l'élément i , F la constante de faraday ($A.mol^{-1}$) et S la surface active (cm^2). Cette charge peut être comparée à la charge de dissolution obtenue par essai potentiostatique en considérant que la charge calculée peut être entièrement attribuée à la dissolution.

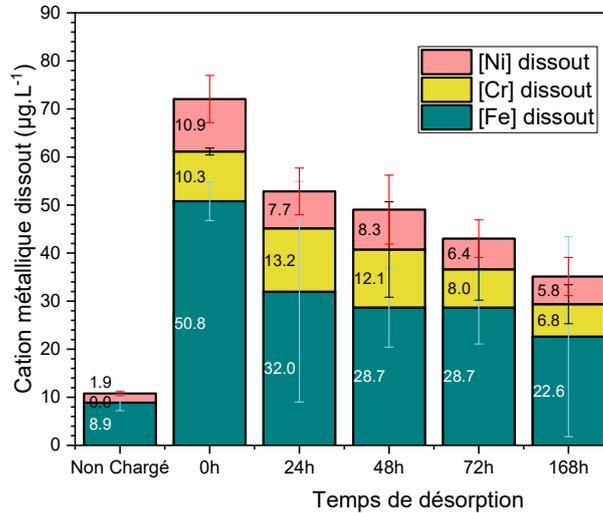


Figure V-11 : Concentration des métaux dissous ($\mu g.L^{-1}$) en solution de chlorure acidifiée à pH 2 mesurée par ICP-AES après 4h d'essai potentiostatique à $-100 mV_{ECS}$ d'un acier AISI 316L non chargé, chargé en hydrogène ainsi que pour plusieurs temps de désorption

En considérant un état d'oxydation de 2,5 pour le fer (soit 50% de Fe II et 50% de Fe III, approximation issue des résultats XPS présentés dans la partie suivante), 3 pour le chrome et 2 pour le nickel [38, 64, 172, 235], les charges de dissolution obtenues par ICP et les charges anodiques corrigées obtenues par essais potentiostatiques sont présentées en Tableau V-3.

Tableau V-3 : Charges anodiques corrigées issues des densités de courant d'état stationnaire (équation (V.3)) et charges de dissolution issues des analyses ICP (équation (V.4 et V.5)) après 4h de polarisation potentiostatique.

Echantillons	$[H]_{locale}$ (wppm)	Q_{ac} ($10^{-2} C.cm^{-2}$)	Q_{diss} ICP ($10^{-2} C.cm^{-2}$)	ΔQ ($10^{-2} C.cm^{-2}$)
Non Chargé	0	1,1	1,1	0
Chargé 72h	533	13	7,9	5,1
Désorbé 24h	192	7,5	6,0	1,5
Désorbé 48h	119	7,1	5,5	1,6
Désorbé 72h	114	5,1	4,8	0,3
Désorbé 168h	106	4,9	3,9	1,0

L'augmentation des charges de dissolution mesurées par ICP (passant de $1,1 \cdot 10^{-2} C.cm^{-2}$ à $7,9 \cdot 10^{-2} C.cm^{-2}$) permet de confirmer l'augmentation des cinétiques de dissolution. D'autres études ont mis en évidence une augmentation des cinétiques de dissolution d'aciers inoxydables

austénitiques [172, 191, 237] et de fer [101, 192] après absorption d'hydrogène. En milieu chlorure (0,1M NaCl) acidifié (0,5M H₂SO₄), Qiao et Luo [172] ont observé une augmentation de la charge totale lors de polarisations potentiostatique sur un acier inoxydable austénitique AISI 304 chargé passant d'environ 0,75 C.cm⁻² à environ 3,8 C.cm⁻² après absorption d'hydrogène. Cependant, dans ces travaux, l'hydrogène absorbé n'avait pas été quantifié ne permettant pas de relier l'augmentation de la charge à la concentration en hydrogène. Le rapport entre les deux valeurs ($k = Q_{\text{chargé}}/Q_{\text{non chargé}} = 5$) est du même ordre de grandeur que celui obtenu dans notre étude ($k=11,8$), même si les charges relevées sont bien moins importantes ici (milieu d'étude bien moins agressif et un temps de polarisation plus court). De multiples facteurs peuvent expliquer cette différence entre les deux ratios tels que la différence de composition chimique entre les matériaux étudiés, la concentration locale d'hydrogène absorbé ou encore un milieu d'étude bien plus acide dans leurs travaux pouvant potentiellement, en partie, masquer les effets de l'hydrogène.

Les charges de dissolution calculées par ICP après chargement en hydrogène et différents temps de désorption sont plus faibles que celles obtenues par polarisation potentiostatique. Cette différence peut être partiellement expliquée par le fait que seuls les éléments majoritaires dans la composition de l'alliage sont détectés par ICP, alors que les autres éléments participent probablement au processus de dissolution. Il semble peu probable que cette explication suffise à justifier un tel écart entre les valeurs obtenues. Les résultats des essais SKPFM et GD-OES, présentés dans le chapitre III, montrent une importante concentration d'hydrogène sous la surface après un chargement cathodique. Les hypothèses seraient que l'hydrogène peut s'oxyder à l'interface métal-film puis les ions H⁺ peuvent être extraits par le champ électrique intense, ou l'hydrogène peut diffuser du cœur vers la surface de la couche d'oxyde puis être oxydé en ion H⁺ à l'interface film-électrolyte, contribuant ainsi à l'augmentation de la densité de courant.

En supposant que la différence de charge entre ICP et les essais potentiostatiques peut être attribuée à l'oxydation de l'hydrogène, celle-ci peut être estimée par :

$$Q_H = Q_{ac} - Q_{ICP} = \Delta Q \quad (V.6)$$

Avec Q_{ac} la charge anodique corrigée calculée par essai potentiostatique (après avoir retranché la charge de croissance du film passif), Q_{ICP} la charge de dissolution des éléments majoritaires obtenue par ICP et enfin Q_H la charge attribuée à l'oxydation de l'hydrogène (représenté par ΔQ dans le Tableau V-3). Cette charge peut alors être convertie en une concentration d'hydrogène oxydé de la manière suivante :

$$n_H = \frac{Q_H}{F \cdot Z} \quad (V.7)$$

avec n_H la quantité d'hydrogène oxydé (mol), F la constante de Faraday et z la charge de l'ion H⁺ (1).

L'équation (V.7) permet d'estimer que $5,3 \cdot 10^{-7}$ mol.cm⁻² d'hydrogène ont pu être oxydés en 4h d'essai. Le chapitre III donne une concentration d'hydrogène absorbé de 533 wppm sur une profondeur de 76 μ m, représentant ainsi, pour un échantillon de 1 cm² de surface, une quantité de $3,2 \cdot 10^{-5}$ mol d'hydrogène largement supérieure à la quantité d'hydrogène désorbé (estimée grâce à l'équation (V.7)), ce qui semble cohérent. La Figure V-12 donne la différence entre les

charges calculées par les deux techniques représentant ainsi la charge de désorption de l'hydrogène en fonction du temps de désorption et de la concentration en hydrogène. Globalement cette charge semble diminuer avec le temps de désorption puisque la quantité d'hydrogène susceptible d'être oxydé diminue également.

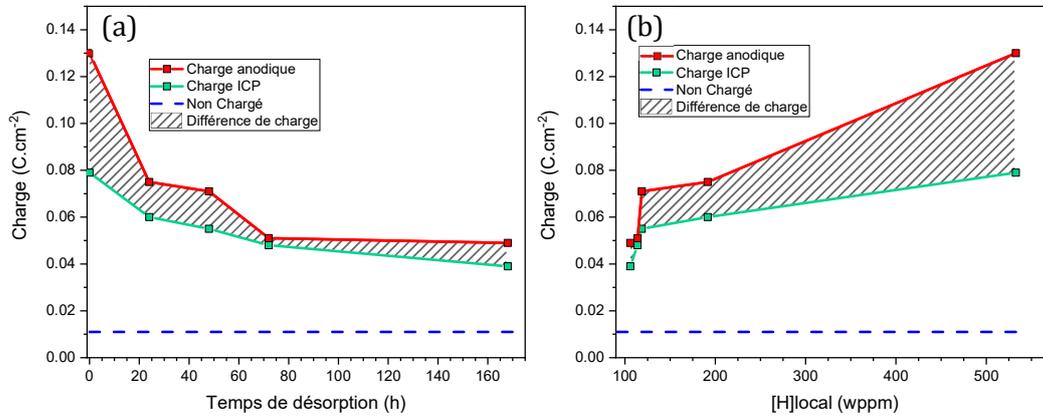


Figure V-12 : Différence de charge calculée issue des essais potentiostatiques (charge anodique) et ICP a) en fonction du temps de désorption et b) en fonction de la concentration en hydrogène.

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB – FEI Quanta 200) montrent en Figure V-13 - a, b pour l'échantillon non chargé et Figure V-13 - c, d pour l'échantillon chargé, que de très petites piqûres se forment lors des essais potentiostatiques. Une partie de la charge de dissolution est donc due à la formation de ces petites piqûres sur la surface du matériau. De plus, nous avons réalisé des découpes sur certaines piqûres à l'aide de faisceau d'ions focalisé (FIB) sous un MEB (Zeiss CrossBeam 340) afin de caractériser ces piqûres en profondeur, et les résultats obtenus sont présentés en Figure V-13 – e et f.

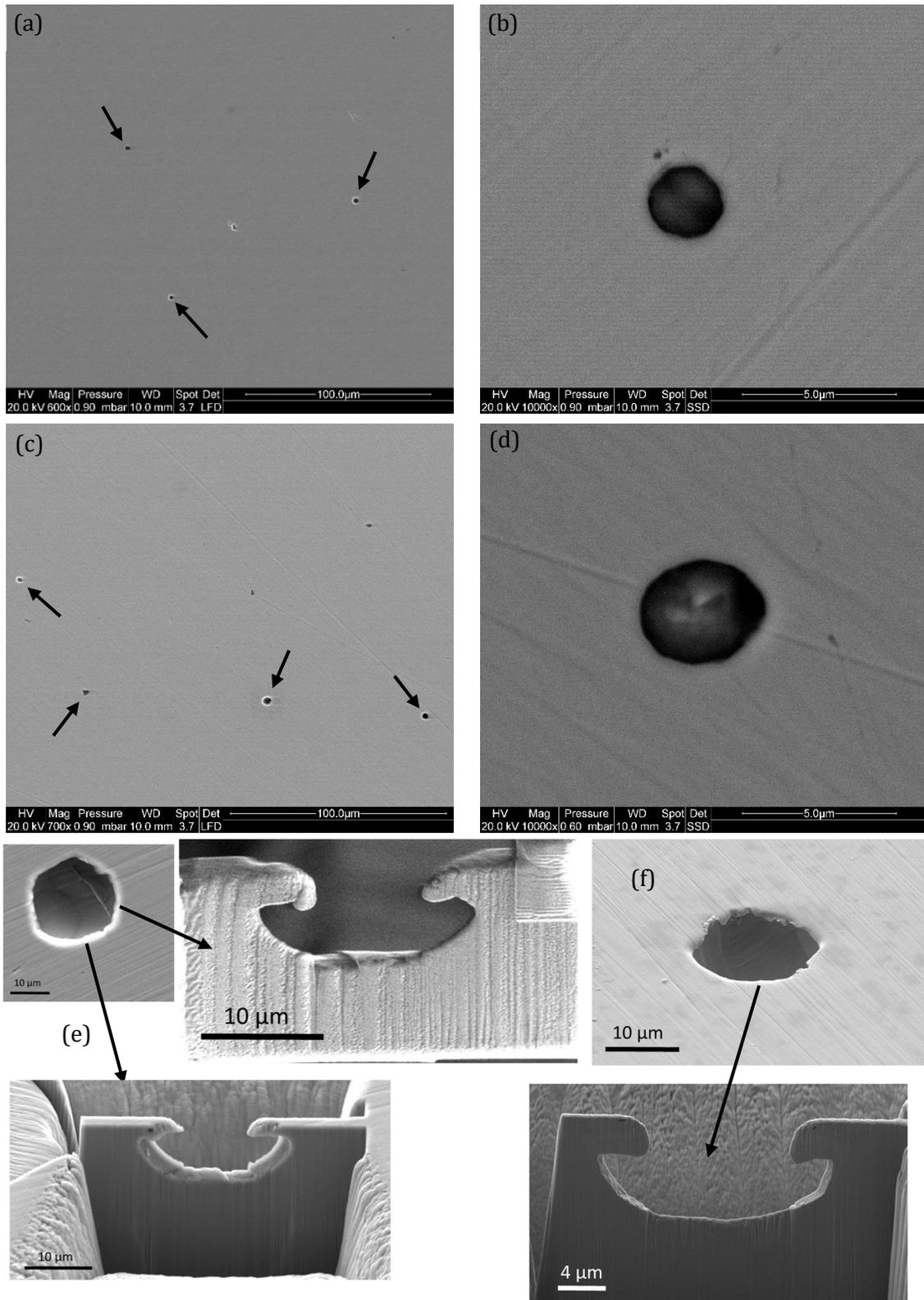


Figure V-13 : Cliché MEB de a-b) l'échantillon non chargé c-d) l'échantillon chargé après 1h de passivation à $-0,1V_{ECS}$ e-f) découpe de deux piqûres occluses par FIB.

Les piqûres observées semblent être réparties de façon hétérogène sur les échantillons (chargés ou non) et ont pour la plupart, un diamètre inférieur à 3 μm , pouvant occasionnellement aller jusqu'à 5 μm . Des analyses par Microscopie à Force Atomique (AFM) ont permis de déterminer la profondeur de certaines de ces piqûres, qui peut dépasser 1,5 μm . Pour certaines,

leur profondeur est supérieure à cette valeur et ne peut pas être mesurée par AFM car elle dépassait la gamme de déformation du tube piézoélectrique de l'appareil. Ces piqûres sont profondes et témoignent de l'initiation de sites de corrosion localisée à des potentiels correspondant au palier passif. Les coupes FIB de piqûres, présentées en Figure V-13-e et f, supportent l'hypothèse formulée précédemment de la formation de piqûres occluses. Il faut rajouter qu'il est difficile de pouvoir comparer les densités de ces défauts en raison de leur petite taille et de leur répartition inhomogène. Néanmoins, nous avons réalisé plusieurs panoramas au MEB sur des zones d'environ 1 mm^2 au centre des échantillons, dont l'analyse nous a permis d'estimer une distribution du nombre de piqûres en fonction de leur taille pour un échantillon non chargé et un chargé 72h (Figure V-14).

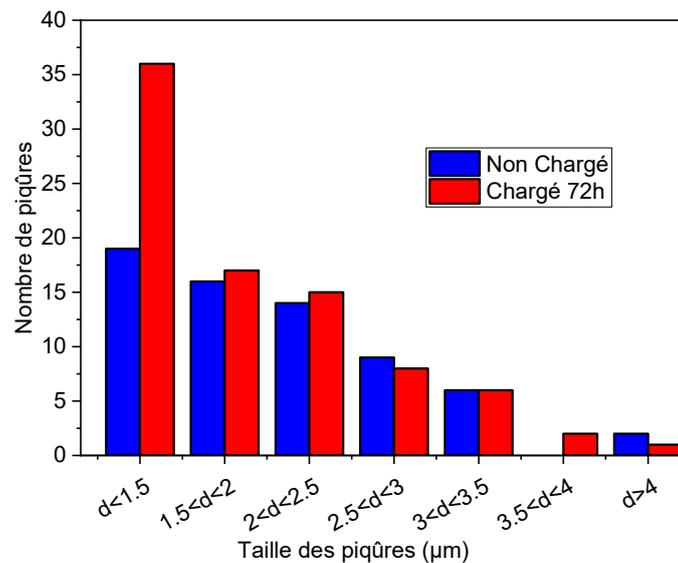


Figure V-14 : Distribution du nombre de piqûres en fonction de leur diamètre issue de panorama MEB.

La densité de piqûres (dont le diamètre est supérieur à $1 \mu\text{m}$) passe de $57,9 \text{ mm}^{-2}$ pour l'échantillon non chargé à $74,4 \text{ mm}^{-2}$ pour l'échantillon chargé avec un diamètre moyen respectif de $2,1 \mu\text{m}$ et $1,9 \mu\text{m}$. L'absorption d'hydrogène engendre donc une légère augmentation de la surface totale occupée par ces piqûres passant de $228,5 \mu\text{m}^2$ à $248,9 \mu\text{m}^2$ par mm^2 d'échantillon. La Figure V-14 permet de constater une augmentation du nombre de piqûres de très petites tailles sur l'échantillon chargé en hydrogène. Par ailleurs, la densité de piqûres avec un diamètre important ne semble pas être affectée par le chargement. Néanmoins, ces données doivent être considérées avec précaution puisqu'une surface de seulement 1 mm^2 a été cartographiée sur des échantillons de 1 cm^2 de surface. La piqûration étant un phénomène local, une estimation de la densité d'aussi petites piqûres sur une grande surface est difficile. De plus, les cartographies ont été menées au centre des échantillons qui ont une surface de 1 cm^2 et présente donc une interface métal / résine (enrobage) conduisant à des effets de bord. Ces effets de bord ont une influence non négligeable sur la distribution et la stabilité des piqûres induisant une erreur potentielle sur la distribution présentée préalablement. La faible quantité de grosses piqûres présentes sur les surfaces analysées ne permet pas une analyse statistique satisfaisante.

Les essais de polarisation dynamique et potentio-statique ont permis de mettre en évidence une augmentation des cinétiques de dissolution après absorption d'hydrogène. Celle-ci est en partie réversible, traduisant les effets de l'hydrogène mobile. Dans ce milieu, l'hydrogène piégé semble avoir un impact plus important qu'en solution borate puisque les charges de dissolution calculées par essais potentio-statiques et ICP donnent une charge plus importante après une semaine de désorption qu'avant chargement en hydrogène. Les analyses suggèrent également qu'une partie du courant mesuré est attribuable à l'oxydation de l'hydrogène au cours de la désorption. La prochaine partie consistera en la caractérisation de la couche d'oxyde par spectrométrie de photo-électrons induits par rayons X (XPS) et par spectroscopie d'impédance électrochimique.

2. Effet de l'hydrogène sur les propriétés du film passif

2.1 Analyse par photo-électrons induits par rayons X (XPS)

Comme dans le chapitre précédent, nous avons utilisé la spectroscopie de photo-électrons induits par rayons X (XPS) pour caractériser les fines couches d'oxydes formées sur une surface métallique par passivation dans le milieu NaCl à pH 2. Les résultats seront ici présentés en deux parties. Une première partie aura pour objectif de mettre en évidence les effets de la passivation en milieu de chlorure acidifié par comparaison avec un film d'oxyde natif formé à l'air libre. Puis dans la seconde partie nous discuterons des effets de l'absorption d'hydrogène sur la composition chimique du film passif après passivation dans le même milieu. Ces résultats nous permettront par la suite de mieux définir un circuit équivalent en Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.

a) Effet de la passivation et du milieu de passivation sans chargement en hydrogène

Afin d'étudier les effets du processus de passivation appliqué en solution de chlorure acidifiée des échantillons ont été analysés par XPS et seront comparés à un échantillon non passivé dont l'oxyde natif s'est formé à l'air après polissage mécanique. Les spectres de niveau de cœur, présentés en Figure V-15, permettent de mettre en évidence des différences entre les couches d'oxyde formées en milieu chlorure acidifié (à $-0,1V_{ECS}$ pendant 1 heure) et celles formées à l'air libre. La première différence constatée est une augmentation du signal de l'oxygène, traduisant une plus grande quantité d'oxyde, de plus, nous constatons à partir de ces spectres un important enrichissement en chrome et oxyde de chrome. Enfin, nous relevons une diminution de l'intensité du nickel, ce qui traduit un appauvrissement en nickel métallique correspondant probablement au métal sous-jacent. Pour plus de détails, les comparaisons des spectres des autres éléments sont présentées en Annexe V.1.

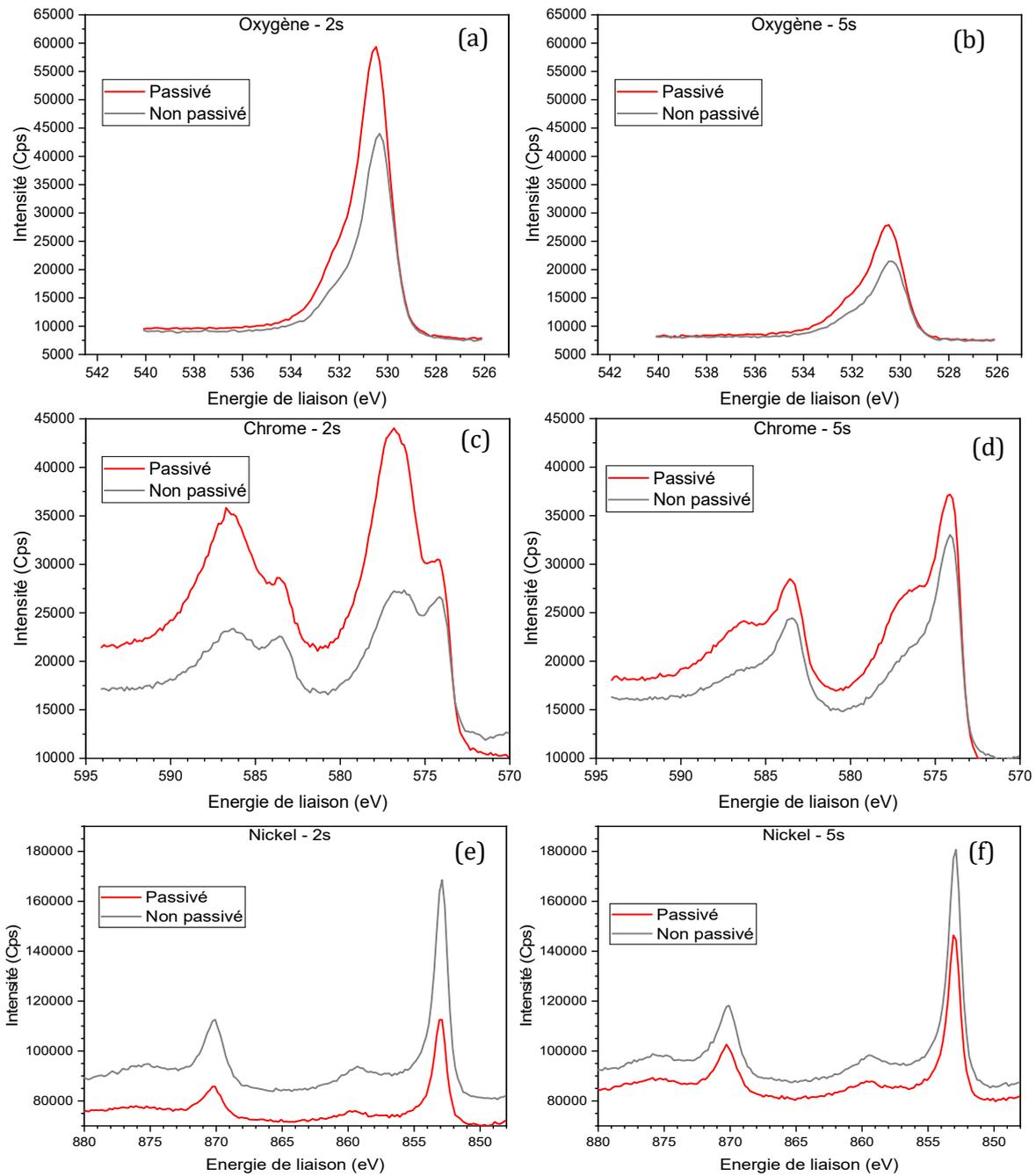


Figure V-15 : Comparaison entre un échantillon non passivé (film natif) et un échantillon passivé en milieu chlorure acidifié des spectres XPS de a-b) Oxygène (2 à 5 secondes d'abrasion) c-d) Chrome (2 à 5 secondes d'abrasion) e-f) Nickel (2 à 5 secondes d'abrasion).

La quantification des éléments chimiques a été obtenue à l'aide de la méthode présentée dans le chapitre II. Afin d'obtenir cette quantification, il est néanmoins nécessaire de faire l'approximation que la composition chimique est homogène sur la couche mesurée. Cette supposition peut induire une atténuation de certains phénomènes observés comme l'enrichissement ou l'appauvrissement en un élément chimique d'une fine couche de surface par la participation au signal de couche sous-jacente. Dans un premier temps, la Figure V-16 présente l'évolution de la fraction atomique d'oxygène associés aux oxydes et hydroxydes corrigés de la pollution, estimé à l'aide des modélisations réalisées dans la région de l'oxygène.

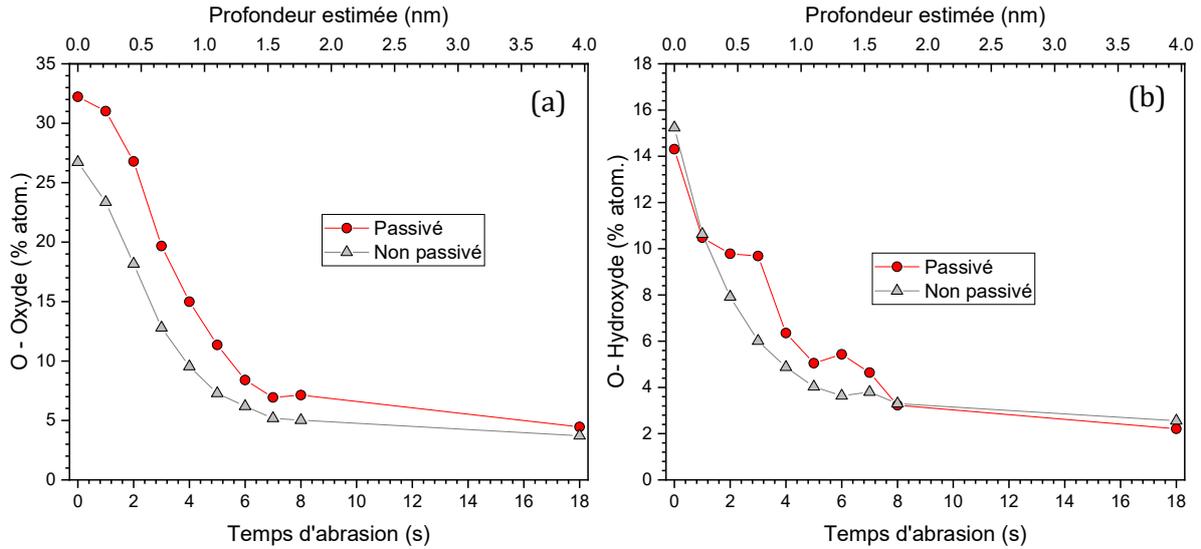


Figure V-16 : Evolution des fractions atomiques d'oxygène de surface en fonction du temps d'abrasion attribuées aux a) oxydes et b) hydroxydes d'un acier AISI 316L non passivé et passivé en solution de chlorure acidifiée. Fractions estimées par $C_i = 100 \times \frac{I_{ci}}{\sum_1^n I_{ck}}$ avec k tous les éléments (O, Fe, Ni, Cr, Mo).

Le fait que les fractions obtenues en Figure V-16 ne tombent pas à zéro au cœur du matériau est probablement dû à des effets de rugosité [336]. Les taux d'oxydes et hydroxydes semblent mettre plus de temps à stabiliser pour l'échantillon passivé en milieu NaCl 3.5% acidifié à pH 2, cette particularité se retrouve sur les spectres à 2s et 5s en Annexe V.I. Cette différence traduit probablement la formation d'un film passif plus épais que dans les deux systèmes précédemment étudiés. De nombreux travaux font état de films d'oxyde bicouches formés sur des aciers inoxydables en milieu acide ou chloruré [40, 56, 64, 239, 263]. Ici, la résolution en profondeur ne permet pas de séparer la contribution des deux couches composant généralement les films passifs.

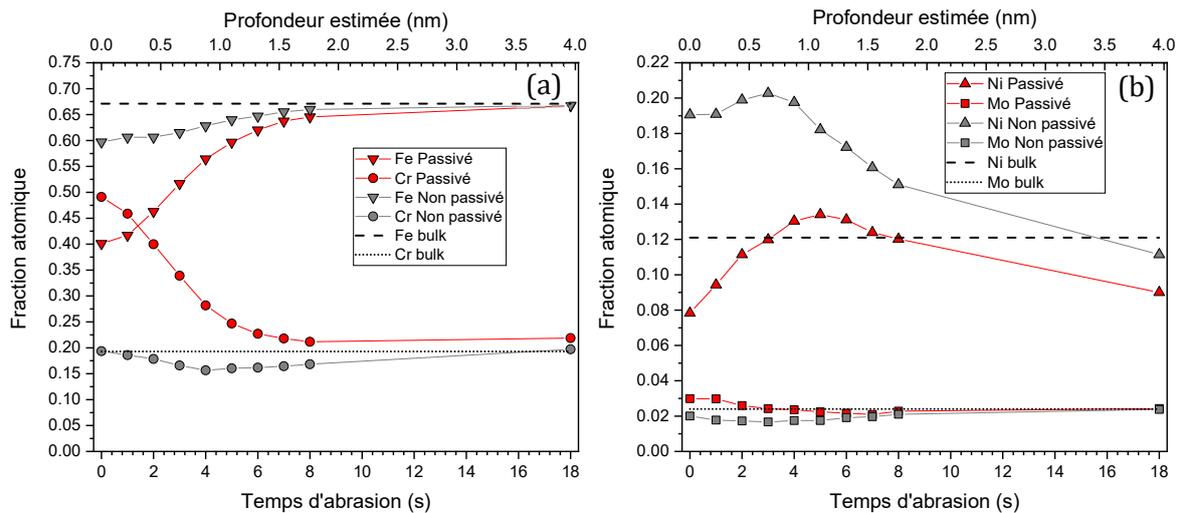


Figure V-17 : Evolution des fractions atomiques de surface en fonction du temps d'abrasion de a) Fer et chrome, b) Nickel et Molybdène d'un acier AISI 316L non passivé et passivé en milieu chlorure acidifié. Fractions estimées par $C_i = 100 \times \frac{I_{ci}}{\sum_1^n I_{ck}}$ avec k Fer, Chrome, Nickel, Molybdène tout état d'oxydation et i Fer, Chrome, Nickel, Molybdène tout état d'oxydation.

La Figure V-17 permet de suivre l'évolution des fractions atomiques des atomes métalliques (fer, chrome, nickel et molybdène) détectés sur l'épaisseur de la couche analysée en comparaison avec les pourcentages atomiques de l'alliage massif (indiqués en pointillé sur la Figure V-17).

Un important enrichissement en chrome et un appauvrissement en fer sont observés en extrême surface sur la Figure V-17-a pour l'échantillon passivé milieu NaCl 3.5% pH 2 vis-à-vis de l'oxyde natif. La composition en molybdène pour ces deux échantillons est relativement stable, contrairement au nickel qui présente une augmentation de sa fraction atomique jusqu'à atteindre un pic. Comme précédemment, la faible présence d'oxydes de nickel laisse penser qu'il s'agit du métal apparent sous la couche d'oxyde, la position du pic peut donc traduire une épaisseur de couche passive. Ce résultat est en accord avec les travaux de Olsson et Landolt [73] qui montrent, pour un acier inoxydable en environnement NaCl 0,4M + HCl 0,1M, que la fraction d'oxyde de nickel dans le film passif est négligeable. De plus, plusieurs travaux ont démontré un enrichissement en nickel du métal apparent juste sous la couche passive [69, 71-73, 271, 337]. Comme le fer, le nickel subi une déplétion de surface plus forte dans ce milieu, néanmoins un pic de concentration traduisant un probable enrichissement du métal apparent est observé et laisse penser que la couche d'oxyde formée dans ce milieu est plus épaisse que l'oxyde natif. La composition de la couche d'oxyde est ici fortement impactée par le milieu de passivation.

L'évolution de la fraction atomique des différents éléments métalliques (Fe, Cr, Ni et Mo) au degré d'oxydation 0 est présentée en Figure V-18. Les profils de fraction atomique du fer, chrome et molybdène augmentent progressivement jusqu'à atteindre un palier. Vu qu'il n'y a pas d'élément métallique au degré d'oxydation 0 dans la couche passive, les signaux recueillis témoignent de la contribution du métal sous-jacent et sont donc atténués par la couche d'oxyde. Ils augmentent au fur et à mesure de l'abrasion du film passif jusqu'à atteindre un palier lorsque celui-ci est complètement érodé. Seul le profil du nickel a une forme plus particulière très proche du profil présenté précédemment, ce qui s'explique par une quantité négligeable de nickel sous forme oxydée et donc un signal représentant uniquement la contribution du nickel métallique. Le pic de concentration représente probablement une couche de métal sous-jacent enrichie en nickel.

L'évolution de fraction atomique des cations à différents degrés d'oxydation (Fe II, Fe III, Cr III et Mo VI) est présentée en Figure V-19. Les cations de nickel et de molybdène IV ne sont pas présentés ici car de concentration trop faible pour considérer qu'ils sont réellement présents dans le film passif. Ces figures sont plus représentatives de la composition du film passif que les précédentes car elles permettent de s'affranchir du métal sous-jacent.

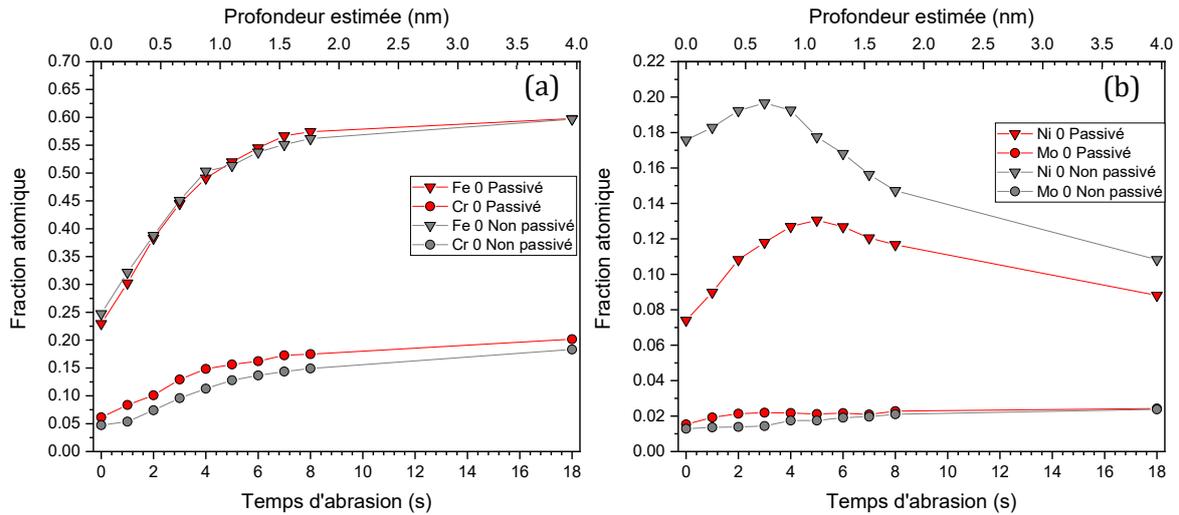


Figure V-18 : Evolution des fractions atomiques de surface de degrés d'oxydation 0 en fonction du temps d'abrasion du a) Fer et Chrome b) Nickel et Molybdène d'un acier AISI 316L non passivé et passivé en milieu chlorure acidifié. Fractions estimées par $C_i = 100 \times \frac{I_{ci}}{\sum_1^n I_{ck}}$ avec k Fer, Chrome, Nickel, Molybdène tout état d'oxydation et i Fer, Chrome, Nickel, Molybdène état d'oxydation 0.

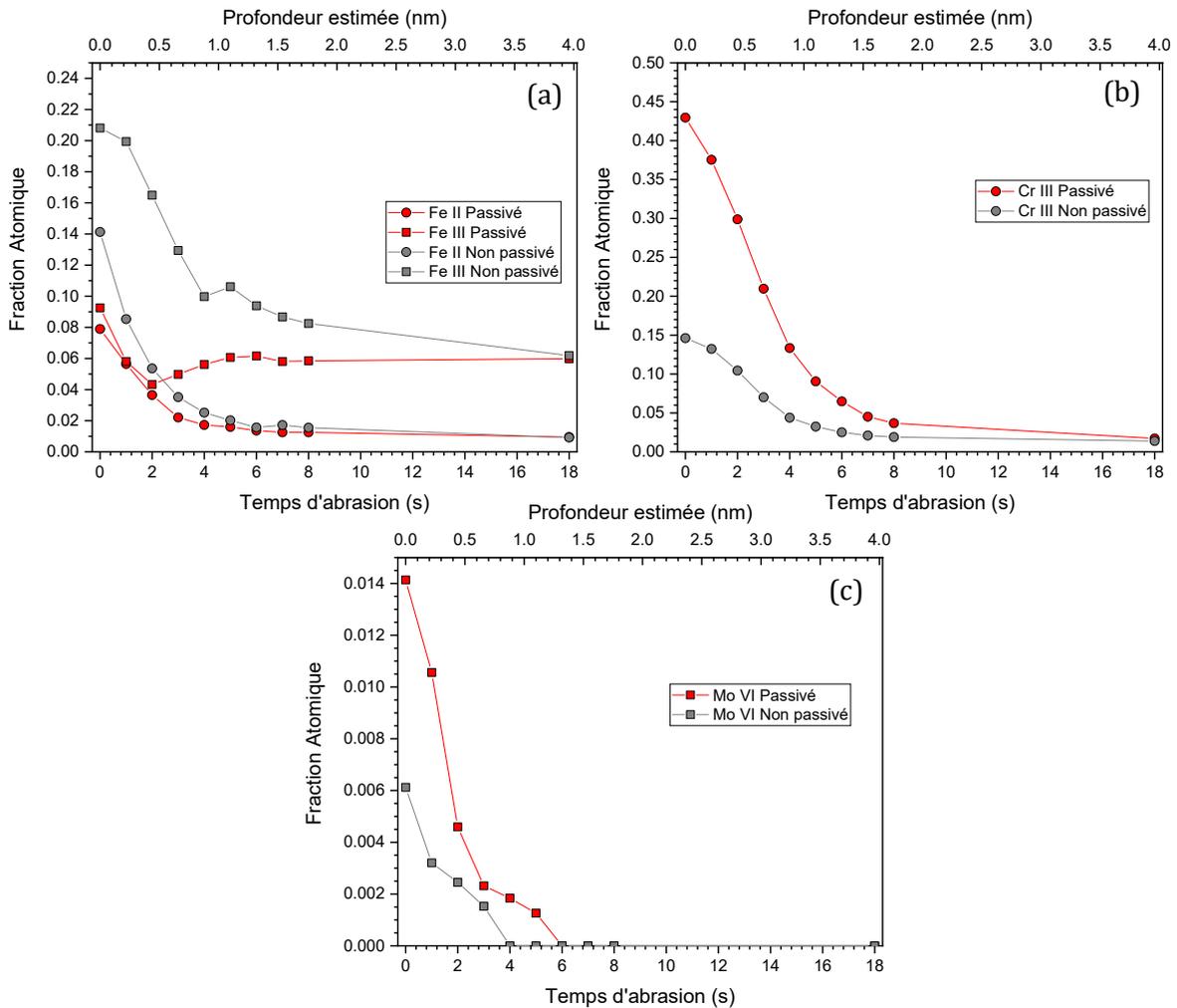


Figure V-19 : Evolution des fractions atomiques de surface en fonction du temps d'abrasion des oxydes de a) Fer b) Chrome c) Molybdène d'un acier AISI 316L non passivé et passivé en milieu chlorure acidifié. Fractions estimées par $C_i = 100 \times \frac{I_{ci}}{\sum_1^n I_{ck}}$ avec k Fer, Chrome, Nickel, Molybdène tout état d'oxydation et i Fer, Chrome, Nickel, Molybdène état d'oxydation >0

L'enrichissement en Fe III vis-à-vis du Fe II constaté sur l'oxyde natif n'est pas reproduit dans le milieu de passivation où le rapport entre les deux états d'oxydation est de presque 50%. Le fait que la fraction atomique de Fe III ne retombe pas plus proche de 0 est dû au compromis choisi pour la correction de la ligne de base des spectres. L'enrichissement de surface en chrome observé précédemment (cf. Figure V-18) se traduit ici par une forte augmentation de la teneur en oxyde de Cr III dans le film passif. Les compositions chimiques calculées des couches d'oxydes sont données en Figure V-20.

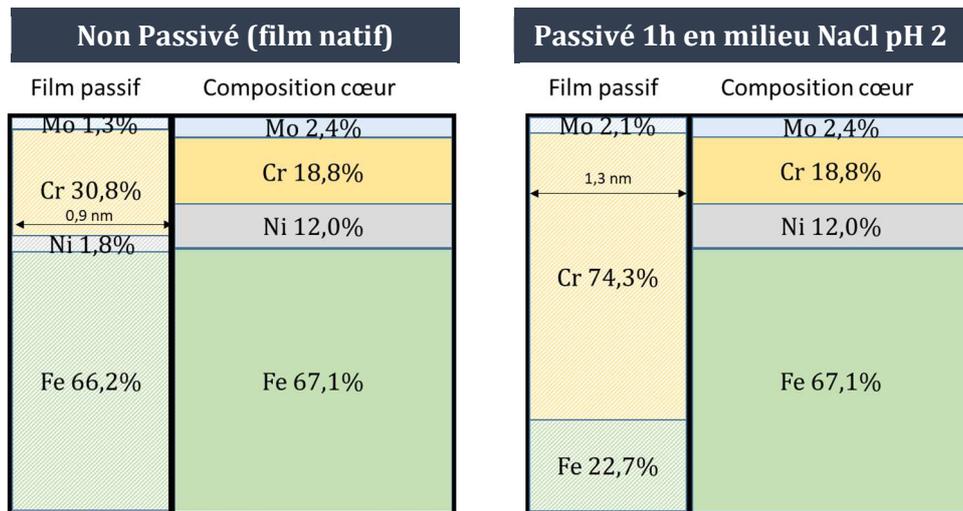


Figure V-20 : Schéma de la composition calculée du film passif en comparaison du cœur de l'échantillon non passivé (film natif formé à l'air libre) et de l'échantillon passivé en milieu NaCl pH 2 pendant 1h à $-0,1V_{ECS}$.

Cette figure permet de constater que la passivation en milieu acide entraîne un important enrichissement en chrome de la couche passive au détriment du fer et du nickel, ce dernier étant absent sous forme d'oxyde. Les fractions atomiques de chrome III atteignent alors des valeurs de 0,31 et 0,77 respectivement pour le film natif et l'échantillon passivé en milieu acide, montrant un enrichissement local particulièrement important. Ce résultat est en accord avec la littérature, en effet, Maurice *et al.* [338] ont obtenu pour un acier Fe-18Cr-13Ni {100} également passivé (2h à $500mV_{ESH}$) en milieu acide (H_2SO_4), un taux de chrome dans le film passif de 82%, proche de celui obtenu dans notre étude. De plus Peng [276] obtient, pour les mêmes conditions de passivation sur un Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo {100}, un taux de 67% de chrome dans le film passif. Le film passif formé en milieu NaCl semble légèrement enrichi en Mo VI vis-à-vis du film d'oxyde natif, résultat en accord avec ceux obtenus par Peng [276].

Les différents profils présentés donnent de nombreuses indications permettant, en utilisant la vitesse d'abrasion calculée précédemment, d'estimer l'épaisseur de la couche passive. L'évolution de la concentration d'oxyde jusqu'au palier, le pic de concentration du nickel (qui correspond probablement au métal sous-jacent), la chute de concentration en oxyde de chrome et en chrome total (appauvrissement du métal sous-jacent), et la disparition des oxydes de molybdène, se produisent pour un temps moyen d'abrasion de 4 secondes pour le film d'oxyde natif et de 6 secondes après passivation en solution de chlorure acidifiée. Moyennant les approximations des mesures, l'épaisseur d'oxyde peut être estimée à environ 0,9 nm pour l'oxyde

natif et de 1,3 nm après passivation. Comme cela a été mentionné précédemment, la profondeur analysée étant supérieure à l'épaisseur de la couche, cette valeur d'épaisseur est probablement sous-estimée. L'état de l'art, établi dans le chapitre I donne une épaisseur, pour un film passif formé sur un acier inoxydable austénitique en milieu acide chloruré dans des conditions de potentiel et température proche de celle appliquée ici, comprise entre 1 nm et 1,5 nm [271, 283, 356]. Plus généralement, les films passifs formés en milieu acide dans des conditions de temps et potentiel similaire à notre étude ont une épaisseur estimée entre 0,5 nm [87] et 2,6 nm [357]. La littérature permet donc de valider les estimations effectuées. Contrairement au milieu borate, les différences de composition chimique (cations métalliques) entre le film passif en milieu acide et le film natif sont importantes témoignant d'une dissolution préférentielle de certains éléments.

b) Effet de l'hydrogène absorbé sur la passivation en solution de chlorure acidifiée

Cette seconde partie traite des effets de l'hydrogène sur l'épaisseur et la composition du film passif formé sur un acier inoxydable AISI 316L passivé en milieu chlorure acidifié. La Figure V-21 montre que le chargement en hydrogène provoque une diminution de l'intensité des pics de l'oxygène et de l'oxyde de chrome traduisant de probables modifications de composition et / ou de structure de la couche d'oxyde formée après chargement. Plus de détails sont disponibles en Annexe V.2, où la contribution des autres éléments chimiques est présentée.

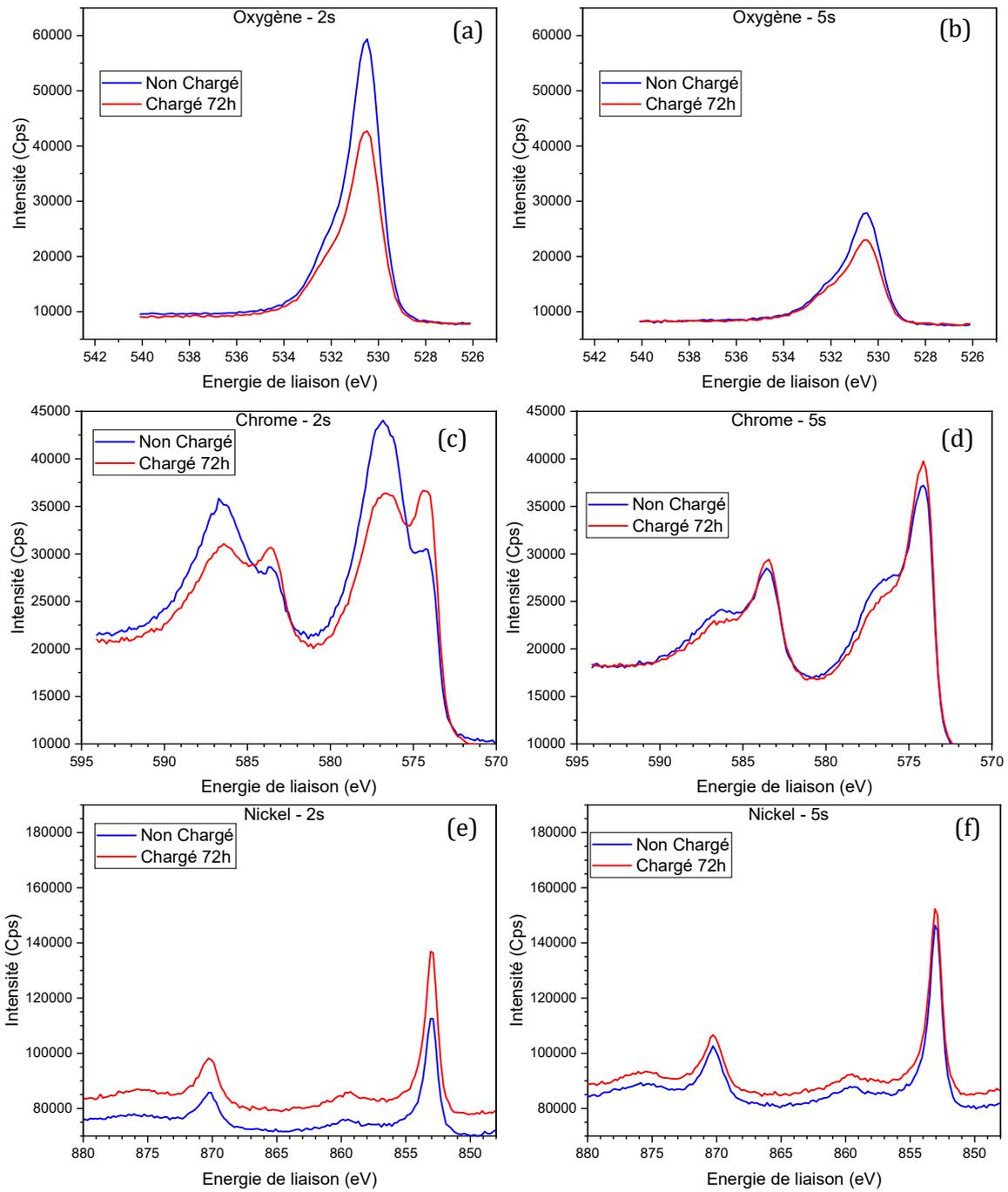


Figure V-21 : Comparaison entre un échantillon non chargé et chargé 72h passivé en milieu chlorure acidifié des spectres XPS de a-b) Oxygène (2 à 5 secondes d'abrasion) c-d) Chrome (2 à 5 secondes d'abrasion) e-f) Nickel (2 à 5 secondes d'abrasion).

La Figure V-22 montre que l'absorption d'hydrogène provoque une diminution du taux d'oxyde et l'atteinte du palier de concentration plus tôt traduisant une probable diminution de l'épaisseur du film passif.

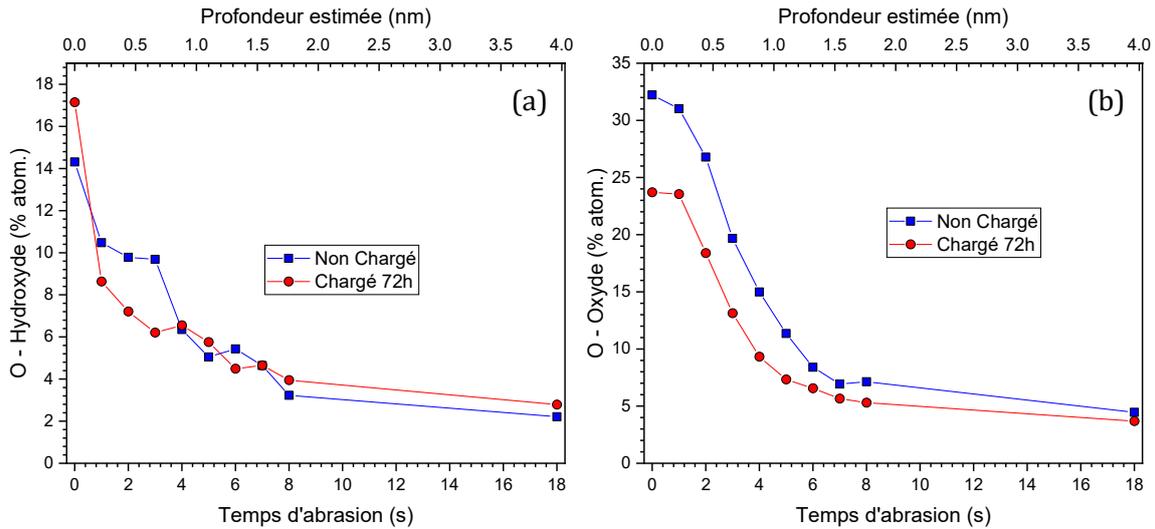


Figure V-22 : Evolution des fractions atomiques d'oxygène de surface en fonction de la profondeur d'abrasion attribués aux a) oxydes et b) hydroxydes d'un acier AISI 316L non chargé et chargé en hydrogène passivé en milieu NaCl 3.5% pH 2. Fractions estimées par $C_i = 100 \times \frac{I_{ci}}{\sum_1^n I_{ck}}$ avec k tous les éléments (O, Fe, Ni, Cr, Mo).

La Figure V-23-a, b permet de suivre l'évolution des fractions atomiques des atomes métalliques (fer, chrome, nickel et molybdène) détectés sur l'épaisseur de la couche analysée en comparaison avec les pourcentages atomiques de l'alliage massif (indiqués en pointillé sur la Figure V-23).

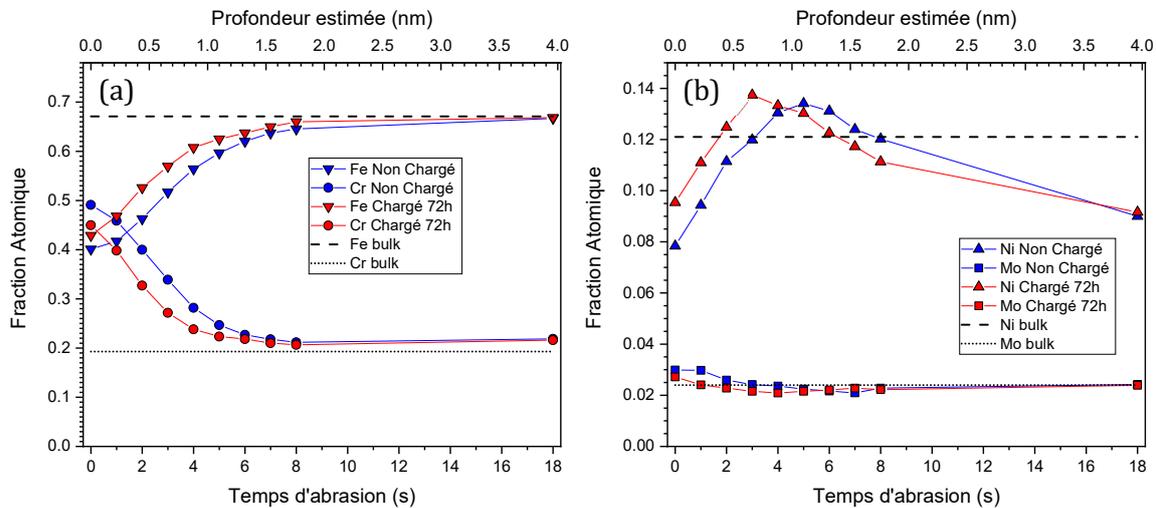


Figure V-23 : Evolution des fractions atomiques de surface en fonction du temps d'abrasion de a) Fer et chrome, b) Nickel et Molybdène d'un acier AISI 316L non chargé et chargé 72h en hydrogène puis passivé en milieu Borate. Fractions estimées par $C_i = 100 \times \frac{I_{ci}}{\sum_1^n I_{ck}}$ avec k Fer, Chrome, Nickel, Molybdène tout état d'oxydation et I_{ci} Fer, Chrome, Nickel, Molybdène tout état d'oxydation.

Ces figures permettent de mettre en évidence une augmentation de la concentration de fer et une diminution de la concentration en chrome après chargement en hydrogène sur l'ensemble du film passif. La Figure V-23-b ne montre pas de variation du taux de molybdène. Il n'y a pas d'enrichissement en nickel mais une modification de la forme du profil. Le pic de concentration apparaît vers 4 secondes après chargement en hydrogène au lieu de 6 secondes avant chargement,

traduisant une diminution de l'épaisseur du film passif après chargement. L'évolution de la fraction atomique des différents éléments métalliques (Fe, Cr, Ni et Mo) au degré d'oxydation 0 est présentée en Figure V-24.

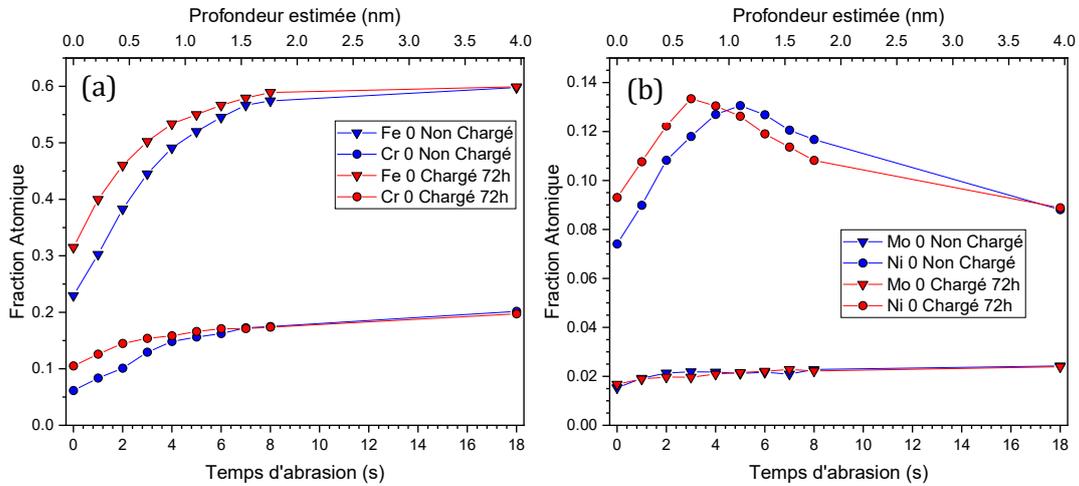


Figure V-24 : Evolution des fractions atomiques de surface de degrés d'oxydation 0 en fonction du temps d'abrasion du a) Fer et Chrome b) Nickel et Molybdène d'un acier AISI 316L non chargé et chargé en hydrogène en milieu chlorure acidifié. Fractions estimées par $C_i = 100 \times \frac{I_{ci}}{\sum_{k=1}^n I_{ck}}$ avec k Fer, Chrome, Nickel, Molybdène tout état d'oxydation et I_{ci} Fer, Chrome, Nickel, Molybdène état d'oxydation 0.

Les profils de fraction atomique du fer, chrome et molybdène augmentent progressivement jusqu'à atteindre un palier. Comme précédemment, ces signaux témoignent de la contribution du métal sous-jacent. Pour le fer et le chrome, les signaux des métaux sont plus importants après chargement traduisant une probable diminution d'épaisseur du film passif. Comme précédemment, le pic de concentration du nickel représente probablement une couche de métal sous-jacent enrichie en nickel. Celle-ci apparaît plus rapidement après absorption d'hydrogène.

L'évolution de fraction atomique des cations à différents degrés d'oxydation (Fe II, Fe III, Cr III et Mo VI) est présentée en Figure V-25-a, b, c. Les cations de nickel et de molybdène IV ne sont pas présentés ici car de concentration trop faible pour considérer qu'ils sont réellement présents dans le film passif. Ces figures sont plus représentatives de la composition du film passif que les précédentes car elles permettent de s'affranchir du métal sous-jacent.

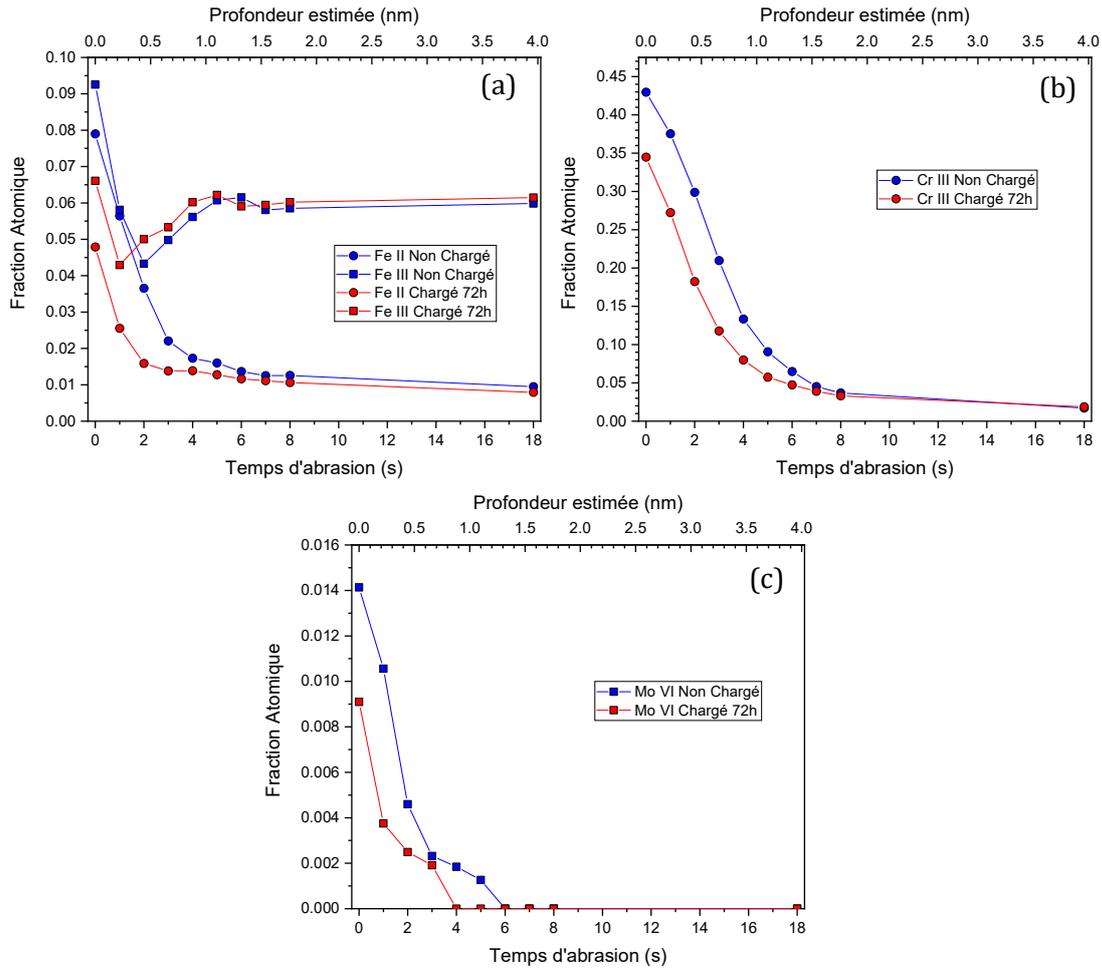


Figure V-25 : Evolution des fractions atomiques de surface en fonction de la profondeur d'abrasion des oxydes de a) Fer b) Chrome c) Molybdène d'un acier AISI 316L non chargé et chargé 72h en hydrogène puis passivé en milieu chlorure acidifié. Fractions estimées par $C_i = 100 \times \frac{I_{ci}}{\sum_1^n I_{ck}}$ avec k Fer, Chrome, Nickel, Molybdène tout état d'oxydation et I_{ci} Fer, Chrome, Nickel, Molybdène état d'oxydation >0

L'échantillon non chargé semble montrer des fractions atomiques en oxyde de fer, chrome et molybdène plus élevées. Ce résultat est probablement dû au fait qu'une épaisseur plus importante d'oxydes contribue au signal, en ramenant ces oxydes sur une base de 100% de la composition chimique, les concentrations d'oxydes en extrême surface avant et après chargement sont proches (~26% pour les oxydes de fer, ~70% pour le chrome III, ~2,2% pour le molybdène VI). Les compositions chimiques calculées des couches d'oxyde sont données en Figure V-26.

La composition chimique de la couche passive ne semble pas ou peu affectée par le chargement cathodique. Dans les deux cas, un important enrichissement en chrome est constaté, au détriment du fer et du nickel. Ces concentrations calculées sont en accord avec la littérature sur des aciers Fe17Cr [357, 358], Fe18Cr [359], Fe22Cr (110) [239] et Fe17Cr14,5Ni2,3Mo (100) [276] passivés en milieu H_2SO_4 .

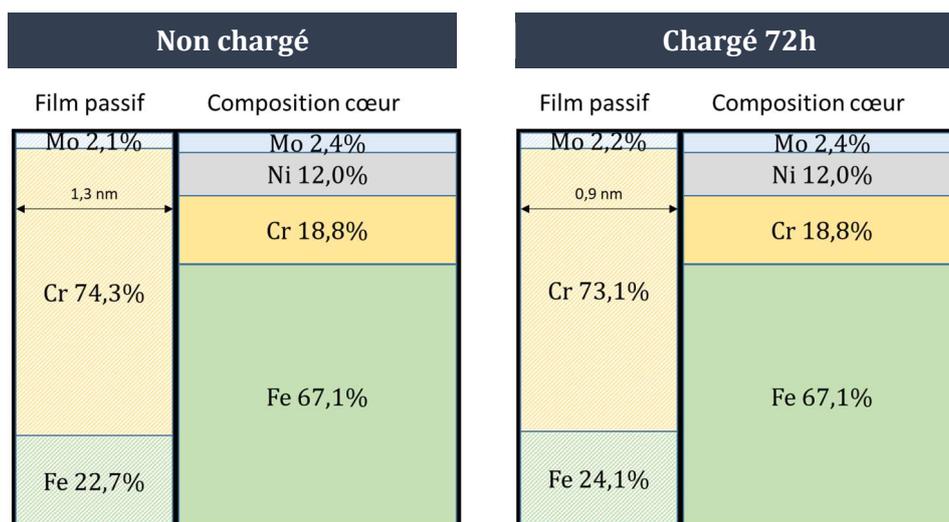


Figure V-26 : Schéma de la composition calculée du film passif en comparaison du cœur avant et après chargement en hydrogène.

En milieu NaCl, l'absorption d'hydrogène ne semble pas engendrer de modification de la composition chimique du film passif formé mais seulement une légère diminution d'épaisseur de la couche d'oxydes. Les différences entre les profils de l'échantillon non chargé et chargé en hydrogène permettent d'estimer que l'épaisseur d'oxydes de l'échantillon chargé est d'environ 0,9 nm au lieu de 1,3 nm pour le non chargé. Les résultats suggèrent ici que l'hydrogène affecte les processus de passivation. Une acidification locale de l'électrolyte due à la désorption de l'hydrogène pourrait expliquer une réduction de l'épaisseur du film. Cette réduction d'épaisseur peut être corrélée avec une diminution du caractère protecteur octroyé par la couche d'oxyde, néanmoins la XPS est une technique *ex-situ* qui peut entraîner des changements du film malgré toutes les précautions prises lors des étapes de transfert.

2.2 Analyse par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Des essais de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) en solution de chlorure acidifiée ont été réalisés afin de comparer la réactivité du système et la stabilité de la couche d'oxyde dans le domaine passif avant et après chargement en hydrogène. Les résultats obtenus apportent des éléments complémentaires qui nous permettront de mieux interpréter les résultats d'XPS.

Les essais de EIS ont été réalisés sur des échantillons de 1 cm² dont le protocole est détaillé dans le chapitre II. La Figure V-27-(a, b et c) présente les diagrammes de Bode et de Nyquist obtenus par EIS en solution de chlorure acidifiée avant et après chargement en hydrogène ainsi que pour différents temps de désorption.

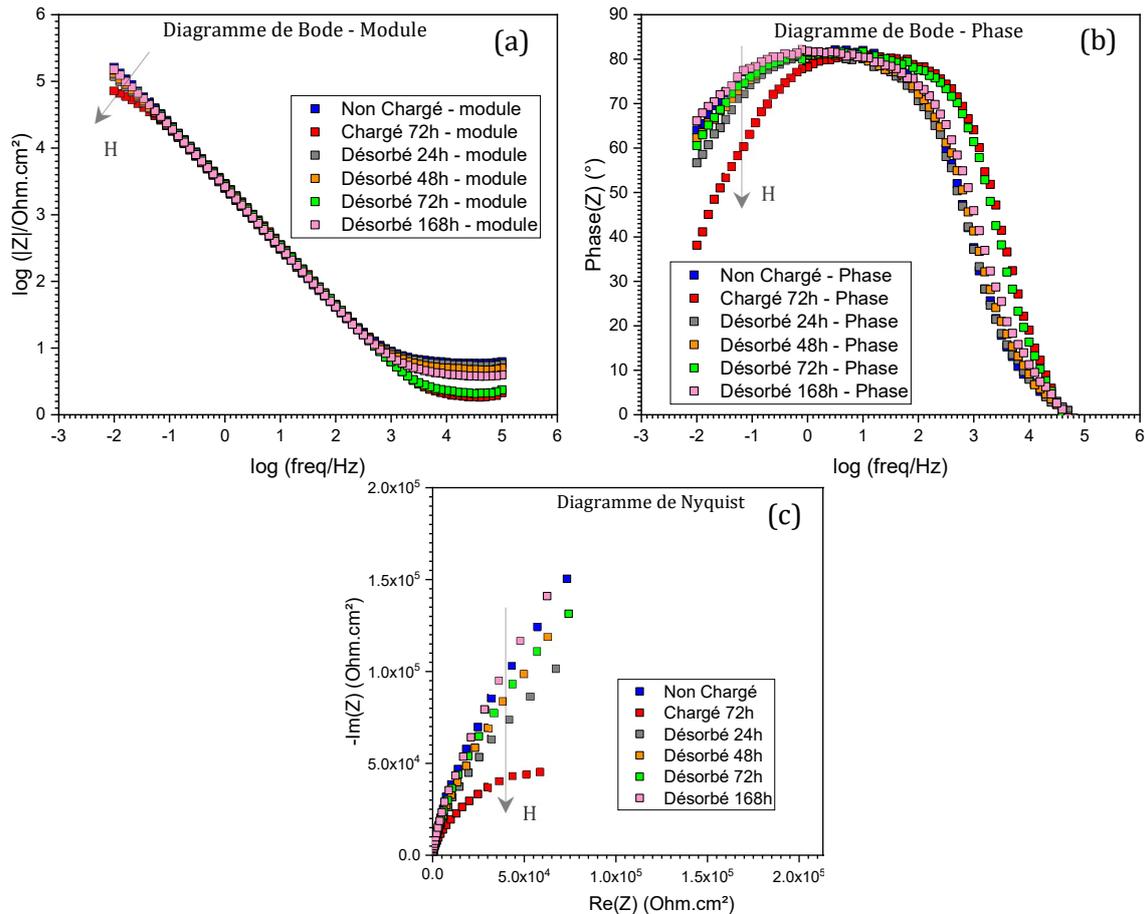


Figure V-27 : Diagrammes d'impédance pour un acier inoxydable AISI 316L non chargé, chargé 72h et pour différents temps de désorption à $-0,1 V_{ECS}$ en solution de chlorure acidifiée a) Diagramme de Bode - module et b) Diagramme de Bode - Phase c) Diagramme de Nyquist.

Comme en solution tampon borate, l'échantillon non chargé a un comportement quasi bloquant, qui ne permet pas la formation d'une boucle sur le diagramme de Nyquist dans la gamme de fréquences étudiée en raison de la formation de la couche passive. Le module, extrait des diagrammes de Bode, montre une résistance élevée ($\sim 1,5 \cdot 10^5 \text{ ohm.cm}^{-2}$ à 10 mHz), même si celle-ci semble moins importante qu'en solution tampon borate (*cf. Chapitre IV*). Cette valeur est en bon accord avec des résultats issus de la littérature sur des aciers AISI 316L en milieu chlorure [175] et en milieu de chlorure acidifié [9]. Comme au chapitre précédent, plusieurs constantes de temps seront nécessaires ici. Dans ce milieu également, la combinaison d'une résistance élevée et d'un palier maximal de la phase inférieure à 90° laisse penser à un comportement capacitif non idéal.

Après chargement en hydrogène, la phase indique également une seconde constante de temps. Les modules des diagrammes de Bode et les diagrammes de Nyquist montrent une diminution de l'impédance tout en gardant un comportement quasi-bloquant. Ces effets sont partiellement réversibles au fur et à mesure de la désorption de l'hydrogène.

D'après les courbes de polarisation par balayage anodique et les observations microscopiques présentées précédemment, l'acier étudié forme une couche d'oxyde présentant de nombreuses petites piqûres à la surface. Ces piqûres d'un diamètre généralement inférieur à 3

μm et de profondeur pouvant dépasser $1 \mu\text{m}$ constituent des défauts (porosités) traversant le film jusqu'au métal sous-jacent. La modélisation d'un film passif en spectroscopie d'impédance électrochimique a été largement étudiée dans la littérature [34, 40, 90, 236, 244, 261–263, 340–344]. La plupart de ces circuits expriment la capacité par le biais d'éléments de phase constante (CPE) qui ne seront pas redéfinis ici (*cf. Chapitre IV*).

Le circuit utilisé en milieu borate n'est pas applicable ici car il ne tient pas compte des défauts (piqûres) présents à la surface du matériau. Un second circuit proposé dans la littérature semble être plus cohérent avec les différents résultats obtenus précédemment pour l'analyse des impédances réalisées en solution de chlorure acidifiée. Ce dernier est présenté en Figure V-28.

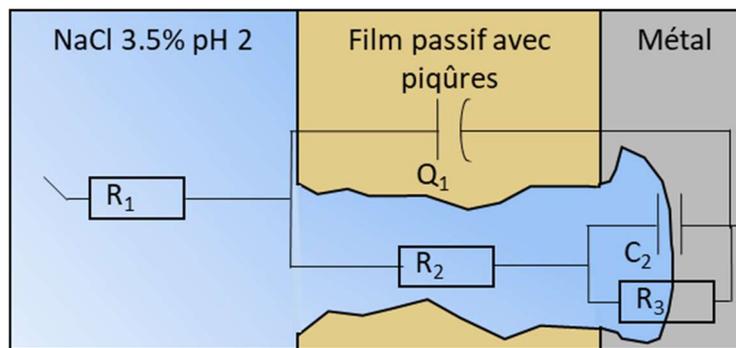


Figure V-28 : Circuit électrique utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédance en solution de chlorure acidifiée.

Modèle électrique : En milieu acide, les observations microscopiques (*cf. Figure V-3, Figure V-13 & Figure V-14*) et les courbes de polarisation (*cf. Figure V-1*) montrent la présence de piquûres. Dans ce modèle, la couche passive est considérée comme imparfaite (présence de pores) avec un gradient capacitif. La résistance R_s représente la résistance d'électrolyte, Q_1 le comportement pseudo capacitif de la couche d'oxyde, R_1 la résistance d'électrolyte à l'intérieur d'une porosité (ou de la piquûre). Pour finir, R_2 et C_2 représentent respectivement la résistance de transfert de charge et la capacité de double couche [9, 40, 244, 245, 263, 344].

Comme au chapitre précédent, les modélisations ont été réalisées à l'aide du logiciel *Simad*® développé au *Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques* de la Sorbonne Université. Les résultats obtenus sont présentés en Figure V-29, réparti en 6 figures pour plus de lisibilité correspondant respectivement aux a-b) échantillons non chargé et chargé 72h, c-d) désorbé 24h et 48h et e-f) désorbé 72h et 168h. Les modélisations sont présentées en traits continus et sont fidèles aux résultats expérimentaux (nuages de points) sur la majeure partie de la gamme de fréquences étudiée (de légers écarts peuvent être observés sur les phases en hautes fréquences).

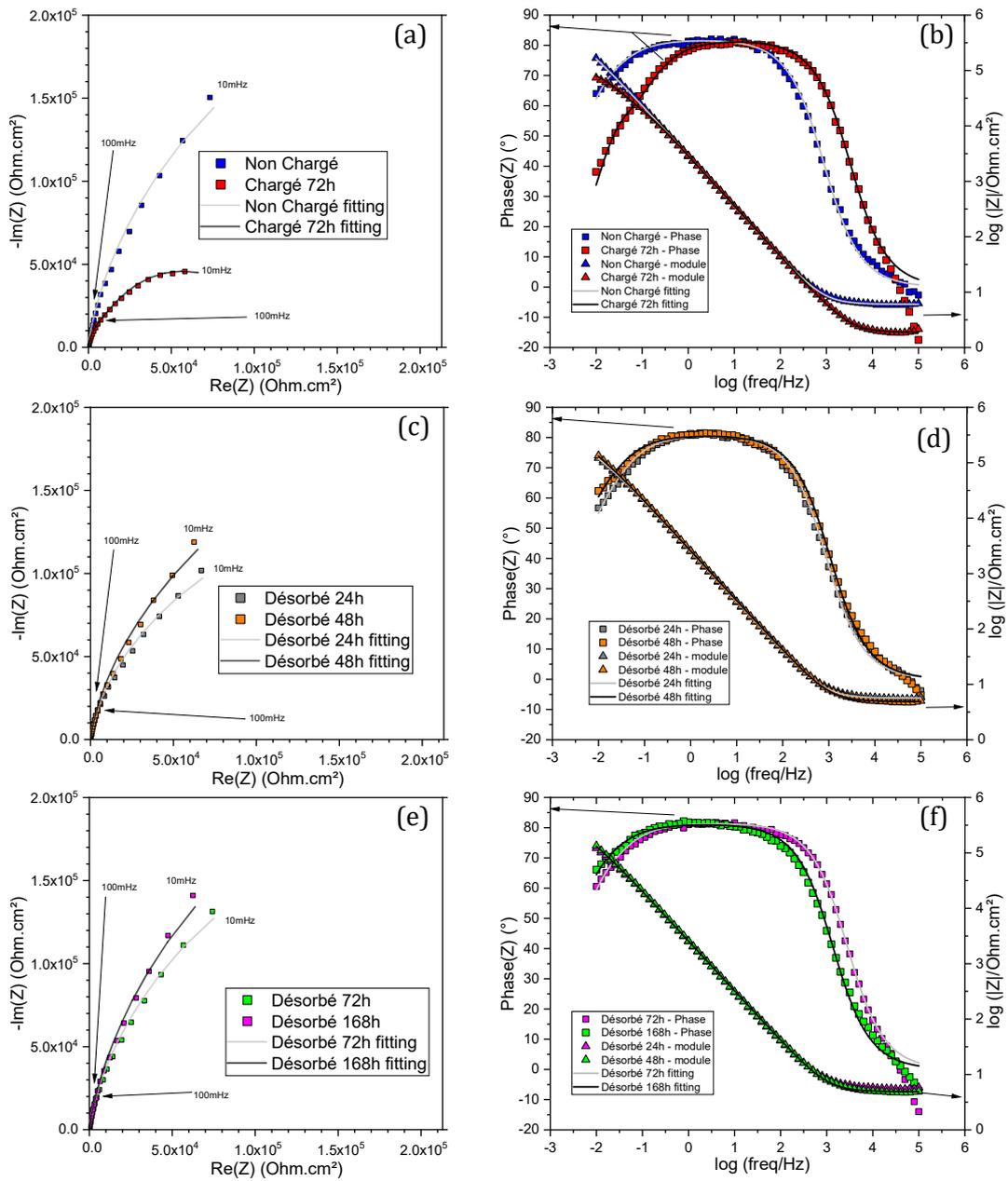


Figure V-29 : Diagrammes de Nyquist et de Bode et leurs modélisations associées pour un acier inoxydable AISI 316L à $-0,1 V_{ECS}$ en solution de chlorure acidifiée pour des échantillons a-b) non chargé et chargé 72h en hydrogène c-d) Désorbé 24h et 48h c) Désorbé 72h et 168h.

Tableau V-4 : Paramètres de modélisation obtenus avec le circuit équivalent B pour un acier AISI 316L non chargé, chargé en hydrogène et à plusieurs temps de désorption.

Echantillons	$[H]_{\text{locale}}$ (wppm)	R_s (Ohm.cm ²)	Q_1 (10 ⁻⁶) F.cm ⁻² .s ⁻¹)	α_1	R_1 (10 ⁵) Ohm.cm ²)	C_2 (10 ⁻⁶) F.cm ⁻²)	R_2 (10 ⁵) Ohm.cm ²)
Non Chargé	0	6,03	65,1	0.910	3,77	80,2	1,18
Chargé 72h	533	1,86	65,8	0.905	0,637	197	0,548
Désorbé 24h	192	5,63	76,4	0.900	2,08	184	0,863
Désorbé 48h	119	4,87	74,8	0.898	2,94	141	1,20
Désorbé 72h	114	2,12	67,4	0.906	2,91	94,5	1,16
Désorbé 168h	106	3,93	72,0	0.903	4,07	82,5	1,20

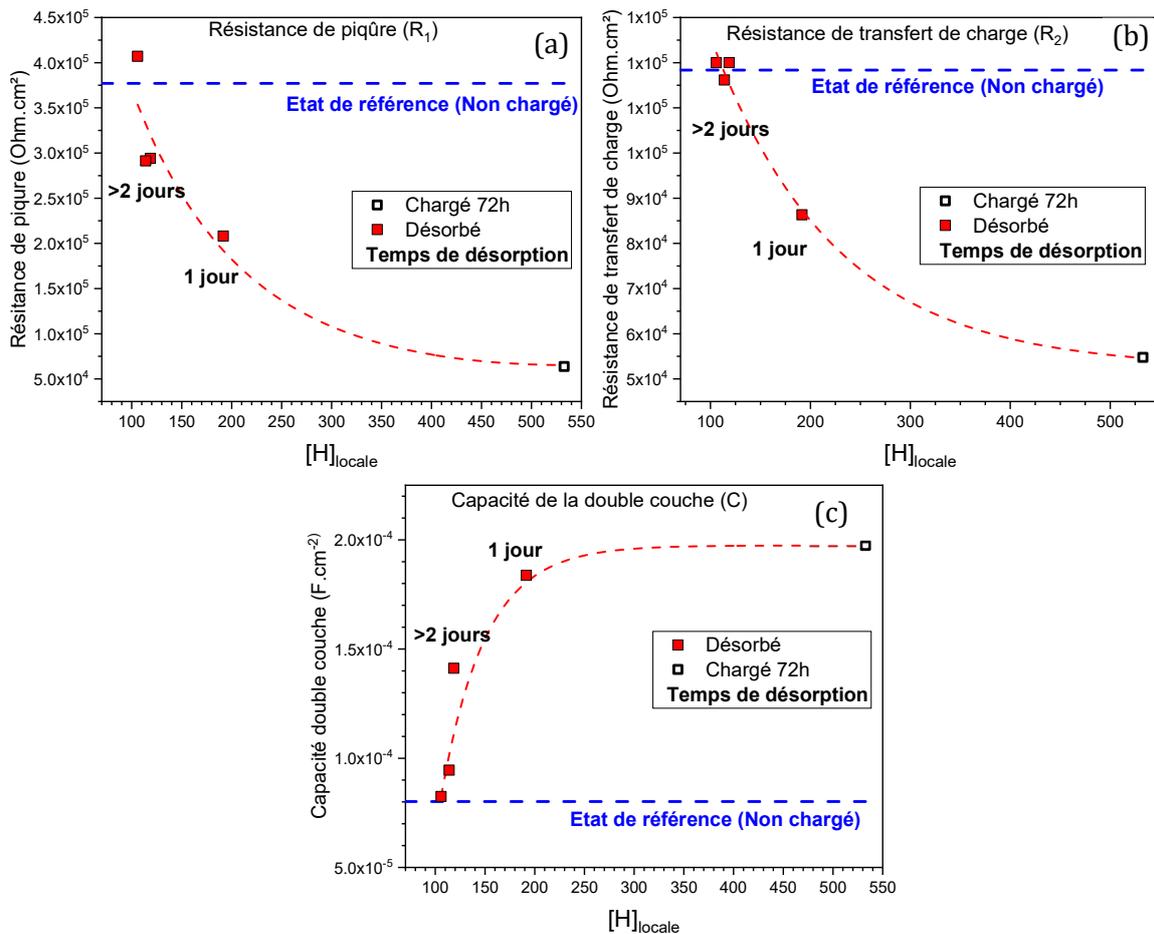


Figure V-30 : Evolution de la résistance a) des piqûres, b) du transfert de charge et c) de la capacité de double couche en fonction de la concentration en hydrogène lors de la désorption d'un échantillon chargé 72h.

Les paramètres, issus des modélisations réalisées à l'aide du logiciel *Simad*®, sont présentés en Tableau V-4 . Dans un premier temps, considérons l'évolution des résistances en milieu chlorure acidifié. L'évolution de la résistance R_1 , attribuée ici à une résistance à l'intérieur d'une porosité, est présentée en Figure V-30-a. Elle diminue de façon significative avec la concentration en hydrogène. Cette diminution peut avoir plusieurs origines comme une augmentation du nombre ou de la taille des piqûres formées. La résistance étant calculée sur

l'ensemble de la surface de l'échantillon (1 cm²), une augmentation de la surface active réelle et donc du volume total représenté par les piqûres entraînerait inexorablement une diminution de la résistance. De plus, la résistance R₂ présentée en Figure V-30-b, attribuée aux transferts de charges à l'interface métal / solution (fond de piqûre), diminue également, pouvant traduire une augmentation de la surface active en fond de piqûre (donc des piqûres plus nombreuses et / ou plus grosses) ainsi qu'une augmentation de la réactivité du métal due à la présence d'hydrogène.

La Figure V-30-c présente l'évolution de la capacité de double couche. Cette capacité, de l'ordre de 100 µF.cm⁻², valeur en accord avec la littérature pour une capacité de double couche électrochimique [234, 242], traduit les effets capacitifs de l'interface métal / solution en fond de piqûres. L'augmentation de la capacité constatée avec la concentration en hydrogène peut être attribuée à une augmentation de la surface active qui représente le fond des piqûres. Ainsi, cette augmentation peut être liée à des piqûres plus nombreuses et / ou plus grosses, ce qui est en accord avec les analyses de l'évolution des résistances.

Considérons maintenant l'exposant correctif (α) de toutes les CPE. Dans tous les systèmes étudiés, cet élément a une valeur d'environ 0,9 (proche de 1) donc un comportement principalement capacitif.

Comme au chapitre précédent, le comportement capacitif non idéal est ici traduit par une distribution de capacité normale sur la couche d'oxyde (Hirshorn *et al.* [261]). Cette capacité peut être estimée à l'aide de nombreux modèles, trois d'entre eux ont été retenus et sont déjà présentés dans le chapitre précédent. En supposant que cette capacité est proportionnelle à l'épaisseur de l'oxyde, l'épaisseur du film passif (d_{film}) peut être estimée en reliant la capacité calculée à la constante diélectrique locale (ε_i) [261, 262] :

$$C = \frac{\varepsilon_i \varepsilon_0}{d_{film}} \quad (V.8)$$

Avec ε₀ la permittivité du vide (8,85 10⁻¹⁴ F.cm⁻¹), ε_i la permittivité relative de la couche d'oxyde supposée constante et de valeur 15,6 [40, 87, 96, 98, 191, 257, 262, 263].

En solution de chlorure acidifiée les capacités ont pu être calculées à l'aide du modèle de Hsu et Mansfeld [179] présenté précédemment. Une capacité de 8,93 10⁻⁵ F.cm⁻² est obtenue pour l'échantillon non chargé alors que pour l'échantillon chargé celle-ci vaut 7,66 10⁻⁵ F.cm⁻². Ici, cette capacité semble peu affectée par l'absorption d'hydrogène. L'ensemble des capacités calculées par la méthode de Hsu et Mansfeld est donné dans le Tableau V-5.

Bien que les capacités calculées soient en accord avec certains articles issus de la littérature [40, 145, 175, 246, 263], celles-ci sont élevées vis à vis des valeurs attendues pour un film d'environ 1 nm d'épaisseur (de l'ordre d'une dizaine de microFarads). L'utilisation de l'équation (V.8) avec les valeurs de capacités calculées par la méthode de Hsu et Mansfeld donne des épaisseurs comprises entre 0,1 nm et 0,2 nm, valeurs bien plus faibles que celles estimées par XPS. Ces épaisseurs sont présentées en Figure V-32.

Les diagrammes de Nyquist et de Bode témoignent ici d'une résistance élevée du système étudié. De plus, la présence de deux constantes de temps difficiles à déconvoluer et des réactions secondaires telles que l'oxydation de l'hydrogène au cours de la désorption, peuvent justifier l'utilisation des équations proposées par Hirschorn *et al.* [262, 348] déjà présentées dans le

chapitre IV. Un raisonnement similaire à celui conduit dans le chapitre précédent, permet également de valider l'application de ce modèle à la gamme de fréquences analysée. L'application de ce modèle permet d'obtenir des capacités, données dans le Tableau V-5, généralement comprises entre $9 \cdot 10^{-6}$ et 10^{-5} F.cm⁻². Les épaisseurs correspondantes obtenues en utilisant l'équation (V.8), représentées en Figure V-32, sont de l'ordre de 1,5 nm. Ces épaisseurs sont en accord avec celles estimées par XPS sur un échantillon non chargé. Contrairement aux résultats obtenus par XPS, aucune variation d'épaisseur significative n'a été relevée après absorption d'hydrogène.

La dernière méthode, expliquée par Benoit *et al.* [343] et présentée dans le chapitre précédent, permet d'évaluer l'épaisseur de la couche d'oxyde sans passer par une modélisation à l'aide d'un circuit équivalent, en traçant les diagrammes Cole-Cole. La Figure V-31-(a, b, c) présente les diagrammes Cole-Cole obtenus après application de la méthode préalablement décrite aux données présentées en Figure V-27-(a, b, c) :

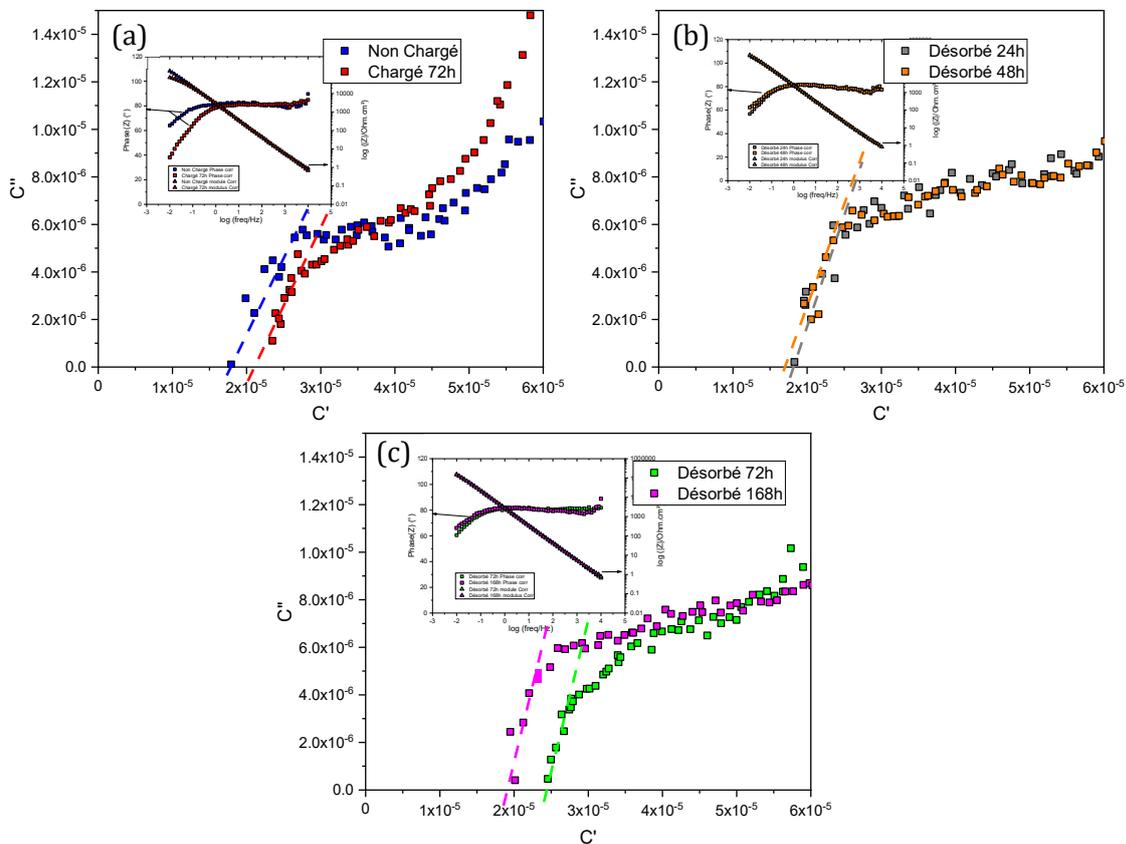


Figure V-31 : Diagrammes Cole-Cole représentant la capacité imaginaire calculée en fonction de la capacité réelle calculée en milieu de chlorure acidifié et diagramme de Bode corrigés associés pour les échantillons : a) Non Chargé et Chargé 72h, b) Désorbé 24h et 48h, c) Désorbé 48h et 168h.

Les capacités déterminées par cette dernière méthode (Tableau V-5) sont proches de $2 \cdot 10^{-5}$ F.cm⁻², qui, d'après l'équation (V.8), équivaut à un film passif d'épaisseur d'environ 0,8 nm. Cette troisième méthode permet d'estimer des épaisseurs légèrement inférieures de celles

obtenues par XPS. Cependant, elle ne permet pas de mettre en évidence de variation significative de l'épaisseur du film après absorption/désorption d'hydrogène.

Les valeurs des capacités des films passifs calculées grâce aux trois modèles vus précédemment dans le chapitre IV sont présentées dans le Tableau V-5. Les épaisseurs de films passifs correspondantes, calculées à l'aide de l'équation (V.8), sont également données.

Tableau V-5 : Comparaison des capacités calculées et de l'épaisseur d'oxyde correspondante par la formule de Hsu et Mansfeld [179], par l'utilisation de la loi de puissance proposée par Hirschorn et al. [262, 348] et par les diagrammes Cole-Cole proposés par Benoit et al. [343]

Echantillons	[H] _{locale} (wppm)	C _{eff} (10 ⁻⁶ F.cm ⁻²)		C _∞ (10 ⁻⁶ F.cm ⁻²)		d (nm)	
		Hsu et Mansfeld	d (nm)	Hirschorn	d (nm)	Benoit et al.	d (nm)
Non Chargé	0	89,3	0,15	9,91	1,39	17,9	0,77
Chargé 72h	533	76,6	0,18	9,01	1,53	21,1	0,65
Désorbé 24h	192	104	0,13	9,39	1,47	18,1	0,76
Désorbé 48h	119	106	0,13	8,87	1,56	17,1	0,81
Désorbé 72h	114	91,8	0,15	9,41	1,48	24,4	0,57
Désorbé 168h	106	104	0,13	9,35	1,48	18,8	0,73

Les constantes choisies, notamment la constante diélectrique de l'oxyde (les valeurs dans la littérature peuvent passer de 10 [100, 234, 257, 343, 348] à plus de 30 [238, 245, 246, 259, 260]), vont grandement influencer sur les épaisseurs estimées par spectroscopie d'impédance électrochimique d'où une potentielle différence avec l'épaisseur estimée par XPS.

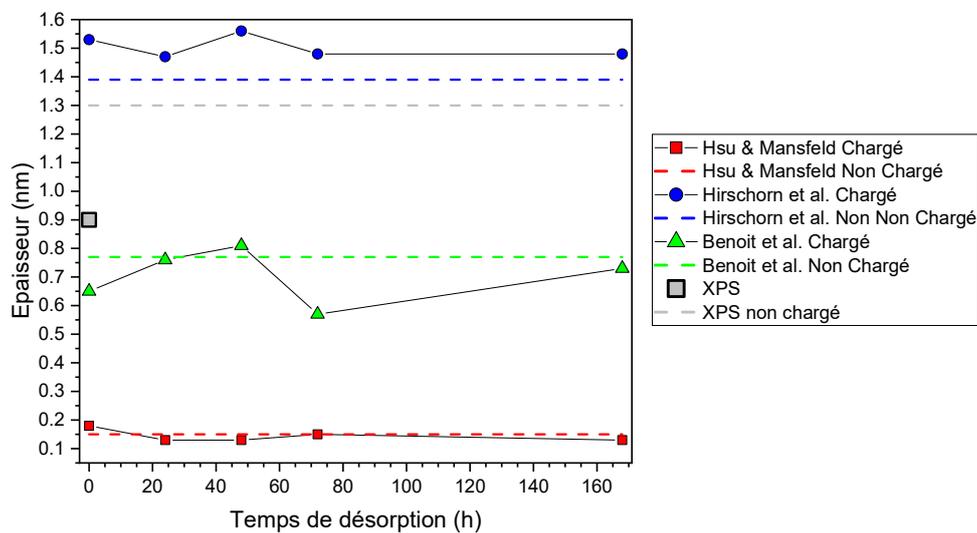


Figure V-32 : Comparaison de l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps de désorption obtenue par trois méthodes en impédance et XPS

La Figure V-32 permet de visualiser les épaisseurs obtenues par les trois méthodes différentes appliquées aux résultats expérimentaux d'impédance et replace l'estimation faites en XPS. Cette figure met en évidence que la méthode de Hsu et Mansfeld n'est pas applicable au système étudié. La Figure V-32 montre également que la méthode de Benoit *et al.* donne des

épaisseurs proches de celles obtenues par XPS après chargement en hydrogène, alors que la méthode de Hirschorn *et al.* donne des épaisseurs proches de celles obtenues par XPS avant chargement. Ces deux méthodes de calcul semblent permettre d'encadrer l'épaisseur du film passif par mesure *in-situ*.

Les épaisseurs calculées par impédances et XPS en solution de chlorure acidifiée correspondent à la gamme basse trouvée dans la littérature [34, 54, 87, 144, 191, 239, 246, 257, 271, 276, 277, 283, 292, 356–358] en solution acide qui va de 0,4 nm [356] à 5,26 nm [66] sur des aciers inoxydables. Cette épaisseur dépend naturellement du potentiel, de la température et de la durée de passivation. Vis-à-vis de ces considérations, les épaisseurs calculées sont acceptables.

L'analyse des résultats d'impédance proposée ici suggère une augmentation du nombre et/ou de la taille des piqûres. Une augmentation du nombre de petites piqûres a été constatée précédemment par microscopie électronique à balayage (MEB). Malheureusement les surfaces analysées (de l'ordre de 1mm²) n'ont pas permis de mettre en évidence une modification de la taille et/ou de la densité des grosses piqûres. Plusieurs hypothèses peuvent alors être posées. La première hypothèse est simplement que la surface analysée par MEB est trop petite pour donner une estimation de la distribution des grosses piqûres. De plus l'augmentation de la densité de très grosses piqûres constatée par polarisation dynamique conforte cette hypothèse. Une seconde hypothèse, consiste en la modification de la forme des piqûres avec la concentration en hydrogène. Celles-ci seraient alors plus profondes ou encore une plus grande quantité de piqûres occluses. La troisième hypothèse est une remise en cause du modèle électrique équivalent sélectionné ou de la justification physique donnée à chaque composant, même s'il semble essentiel de tenir compte des défauts de surface de la couche d'oxyde. Il est néanmoins certain que le circuit sélectionné ne rend pas compte de l'ensemble des phénomènes surfaciques comme la dissolution du film passif, l'oxydation de l'hydrogène... La prise en compte de ces phénomènes, sans omettre la piqûration, nécessiterait l'introduction de nouvelles constantes de temps. Ces constantes seraient alors particulièrement difficiles à déconvoluer induisant une erreur certaine sur les paramètres calculés et la fiabilité des interprétations.

3. Effet de la désorption de l'hydrogène sur l'électrolyte

De nombreux résultats présentés dans les chapitres IV et V montrent une augmentation des cinétiques anodique avec l'absorption d'hydrogène. Plusieurs hypothèses peuvent permettre d'expliquer ce phénomène dont une acidification locale de l'électrolyte lors de la désorption de l'hydrogène. Le couplage d'essais potentiostatiques (Figure V-6) avec des analyses ICP (Figure V-11) permettent de mettre en évidence qu'après absorption d'hydrogène, une partie de la charge n'est pas attribuable à la dissolution de métaux. Les analyses par SKPFM et GD-OES présentées dans le chapitre III montrent une concentration locale en hydrogène particulièrement importante sous la surface de chargement. Cette charge pourrait alors être attribuée à l'oxydation de l'hydrogène absorbé à la surface du métal lors de la désorption. Cette oxydation entraînerait alors la formation de H⁺ provoquant ainsi une diminution du pH.

Des travaux réalisés par Katona *et al.* [360] suggèrent une compétition entre la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) et la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) à un potentiel cathodique, notamment sur du platine (matériau sur lequel la surtension de la HER est

particulièrement faible) en milieu acide. Ils expliquent que la HER s'intensifie à pH acide et que le palier de diffusion de l'oxygène, suite à une limitation de la ORR par la diffusion, conduit à un courant dépendant de la concentration en hydroxyde, donc aux protons et au pH [270]. L'idée ici est alors d'observer par SECM, les évolutions du courant de ce palier sur la sonde de platine au cours de la désorption d'un échantillon d'acier inoxydable préalablement chargé afin de témoigner d'une potentielle acidification locale de l'électrolyte.

La procédure préalablement détaillée dans le chapitre II est appliquée à un échantillon non chargé et à un échantillon préalablement chargé en hydrogène. Les résultats obtenus se présentent sous la forme d'un ensemble de voltamétries cycliques à différents temps d'immersion (résultats bruts présentés en Figure V-33- a et b) dont uniquement quatre sont présentés pour plus de lisibilité en Figure V-33-c pour l'échantillon non chargé en hydrogène et Figure V-33-d pour l'échantillon chargé 72h.

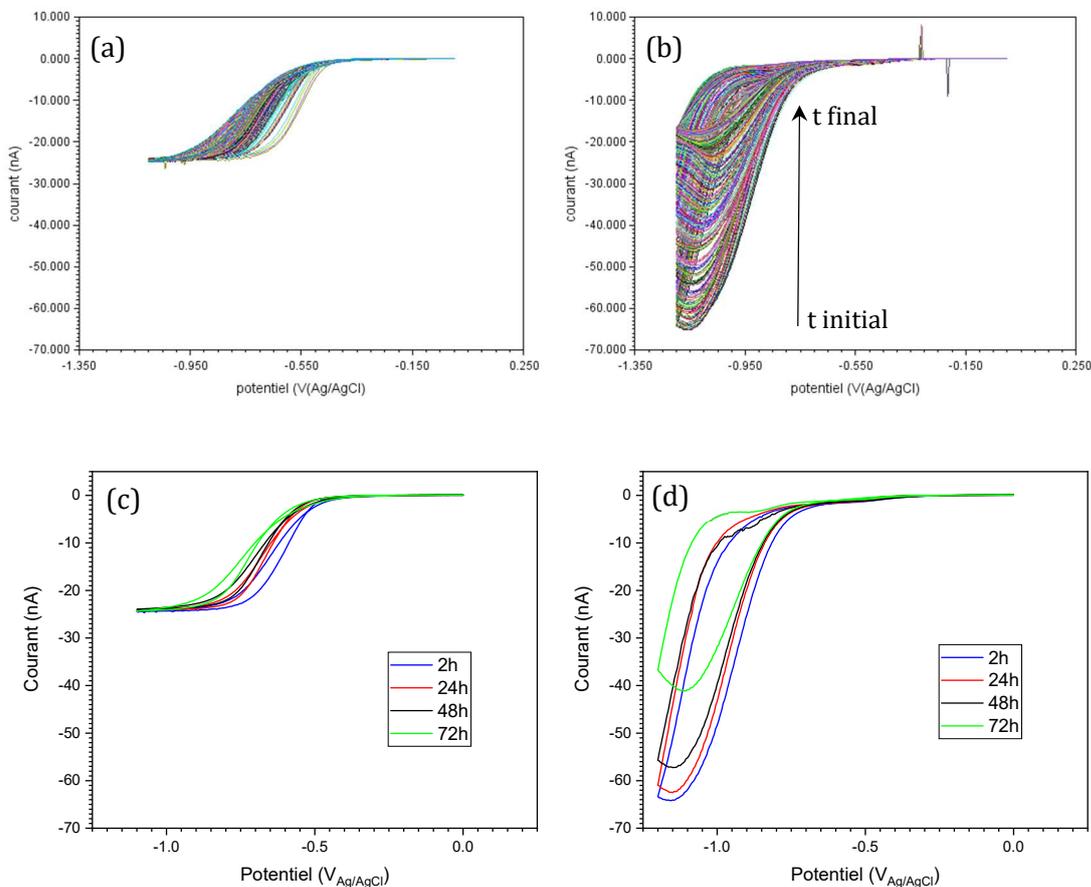


Figure V-33 : Exemple de voltamétries cycliques d'une sonde en platine de diamètre de 5 μm placée à environ 3 μm d'un échantillon a) non chargé données brutes d) chargé données brutes a) non chargé après 2h, 24h, 48h, 72h d'immersion b) chargé après 2h, 24h, 48h, 72h d'immersion.

Les voltamétries de la sonde en platine réalisées à 3 μm de l'échantillon non chargé semblent assez reproductibles au cours du temps d'immersion (Figure V-33-a et c). Une chute de courant est observée entre -350 $\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ et -900 $\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. L'application de la loi de Nernst à la HER dans une solution à pH 2 donne un potentiel de -0,323 $\text{V}_{\text{Ag/AgCl}}$, l'activité de réduction est donc

en partie attribuable à la REH [361–363]. Un palier est atteint vers -24 nA, ce type de palier est souvent attribué à un processus limité par la diffusion [364–366]. Au vu des faibles dimensions de la sonde, ce palier a une densité de courant particulièrement élevée (de l'ordre de $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), bien supérieure à une simple ORR en milieu acide [367] témoignant ainsi d'une compétition avec une ou d'autres réaction. Pour l'échantillon chargé, Figure V-33-b et d, les voltamétries successives de la sonde en platine présentent une forte évolution du courant de la zone cathodique allant d'environ -65 nA à -20 nA. Le palier précédemment cité est fortement décalé. Initialement, le courant atteint au niveau de ce palier est bien plus cathodique que précédemment et semble revenir autour des -20 nA après un certain temps d'immersion. Ce temps correspond à un temps de désorption de l'hydrogène pour l'échantillon chargé. Une interprétation possible de cette observation est à associer à l'oxydation de l'hydrogène en surface du matériau. Ce dernier est en effet susceptible de diminuer localement le pH. Le flux d'hydrogène diminuant avec le temps de désorption, l'activité d'oxydation de l'hydrogène en surface diminue, réduisant ainsi son influence locale sur le pH de l'électrolyte. L'hypothèse est donc qu'après chargement, le pH au voisinage de l'échantillon est bien plus faible que pour l'échantillon non chargé, puis que ce pH augmente au cours du temps avec la diminution du flux de protons expliquant ainsi les variations de courants relevées sur la sonde en platine en Figure V-33-b.

Dans le cadre de cette hypothèse, le suivi du courant cathodique relevé sur le plateau ($-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) en fonction du temps d'immersion, témoigne de l'évolution de la concentration en protons proche de la sonde. Cette évolution est présentée en Figure V-34 – a en fonction du temps de désorption et Figure V-34 – b en fonction de la concentration locale en hydrogène.

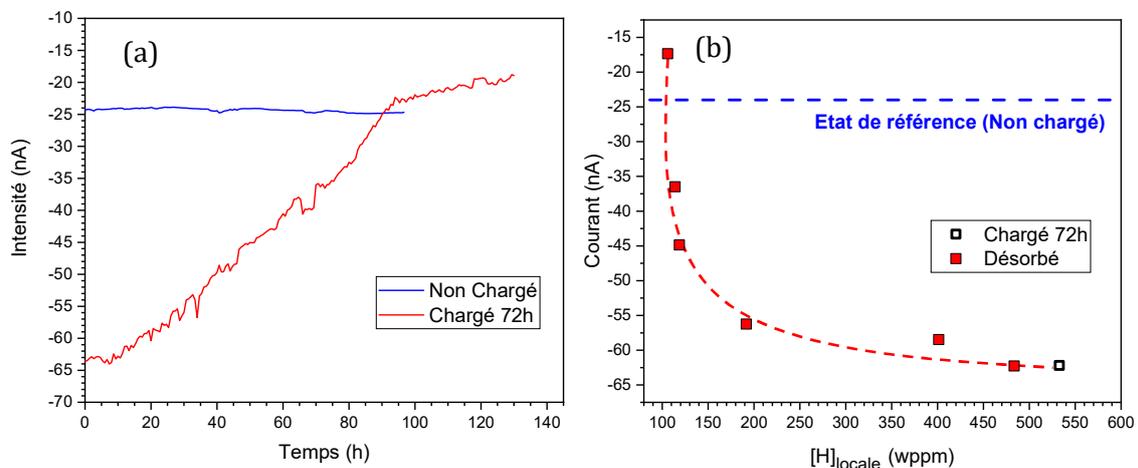


Figure V-34 : Evolution de l'intensité de réduction des cations à -900 mV en fonction a) du temps d'immersion et b) de la concentration locale en hydrogène.

La Figure V-34-a montre que le courant de la sonde en platine se stabilise à de faibles valeurs (vers -24 nA) pour l'échantillon non chargé. Ce courant semble stable au cours du temps d'immersion traduisant une probable stabilité du pH. Au contraire, une évolution du courant de la sonde proche de l'échantillon chargé est constatée. Ce courant, initialement proche de -65 nA, atteint des valeurs similaires à l'échantillon non chargé après environ 80 heures d'immersion. L'évolution du courant en fonction de la concentration en hydrogène suggère une corrélation

importante avec la concentration en hydrogène mobile, résultat en accord avec une acidification locale. Néanmoins, il est important de noter que la concentration en hydrogène au cours de la désorption, présentée dans le chapitre III, a été évalué lors d'une désorption à l'air libre. Les cinétiques de désorption sont probablement modifiées ici car l'échantillon est en constante immersion sous polarisation anodique. La Figure V-34-b est donc donnée à titre indicatif. Si ce courant est issu d'une compétition entre la ORR et la HER, les conditions d'aération de la solution étant similaires dans les deux cas, un courant plus important en valeur absolue suggère la présence d'une plus grande concentration d'ions H^+ donc un pH local (proche de l'échantillon) plus faible. Ces ions H^+ sont probablement issus de la désorption de l'échantillon chargé ce qui devrait entraîner la formation d'un gradient de concentration en protons depuis la surface vers l'électrolyte. Il est néanmoins nécessaire d'évoquer que d'autres hypothèses semblent plausibles afin d'expliquer les variations constatées au cours du temps d'immersion en Figure V-34. L'une d'elles, est que l'absorption d'hydrogène entraîne une augmentation des cinétiques de dissolution (constatée précédemment) induisant une plus grande concentration de cations dissous au voisinage de la sonde. La réduction de ces cations sur le platine pourrait contribuer aux cinétiques de réduction observée dans le cadre d'un effet catalytique par exemple. Des essais supplémentaires seront suggérés en perspectives pour conforter ces deux hypothèses.

4. Discussion et Synthèse

Ce chapitre consiste en l'étude des effets de l'absorption d'hydrogène sur les processus de corrosion d'un acier AISI 316L trempé et revenu dans un milieu de chlorure acidifiée (pH 2). Le chargement en hydrogène a conduit à une concentration locale d'environ 526 wppm (extrapolation d'un profil). Une désorption progressive à température ambiante a permis d'établir une gamme de concentration en hydrogène. Par ailleurs, la désorption a permis de déconvoluer les effets induits par l'hydrogène mobile des effets « irréversibles » dus à l'hydrogène piégé et / ou à des changements structuraux irréversibles. Le milieu d'étude de ce chapitre a été choisi afin d'exacerber les processus de dissolution, et principalement les processus de corrosion localisée. Les interactions hydrogène-processus anodique ont été évaluées par de nombreuses techniques expérimentales permettant une analyse du comportement électrochimique du système, de la composition et structure du film passif et des aspects cinétiques des échanges solide / milieu.

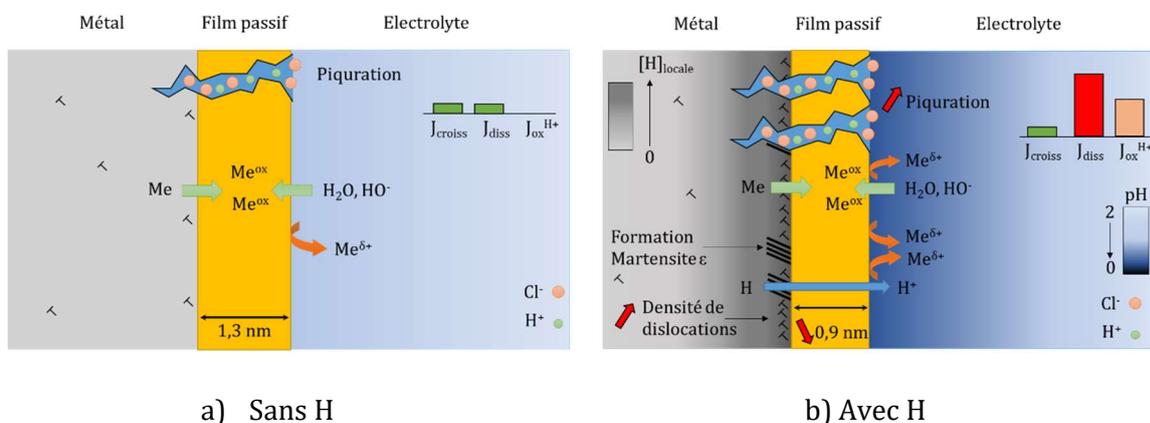


Figure V-35 : Schémas des processus anodiques : a) sans hydrogène, b) après absorption d'hydrogène.

La majeure partie des effets constatés après chargement est résumée en Figure V-35-a et b : un effet global de l'hydrogène sur la densité de courant dans le domaine passif et un effet sur la dissolution, l'oxydation de l'hydrogène, l'augmentation de la densité de piqûres, la légère diminution d'épaisseur de la couche d'oxyde et la formation d'un gradient de pH (Figure V-35-b).

La Figure V-36-a permet de mettre en relief qu'une tendance similaire est suivie par le courant de passivation (polarisations potentiodynamiques) et le courant stationnaire (polarisations potentiostatiques). Les densités de courant diminuent avec la désorption de l'hydrogène mettant en évidence des effets quasiment réversibles pour des teneurs en hydrogène voisine de 100 wppm. Notons qu'après une semaine de désorption, la densité de courant mesurée lors des essais potentiodynamique ne revient pas totalement vers les valeurs de l'échantillon non chargé, un test potentiodynamique conduit pour un temps de désorption plus long aurait permis d'être plus affirmatif sur le caractère totalement réversible du processus. Les densités de courant relevées sont globalement plus importantes qu'en milieu tampon borate, témoignant des effets du milieu acide et des chlorures. Les cinétiques de retour vers les propriétés initiales semblent différentes en solution acide, ce qui n'est pas expliqué pour le moment. La Figure V-36-b, présente l'évolution de la charge de dissolution obtenue par ICP (associée aux mesures de concentration des cations dissous) et la charge anodique corrigée (intégration des courbes potentiostatiques j versus t).

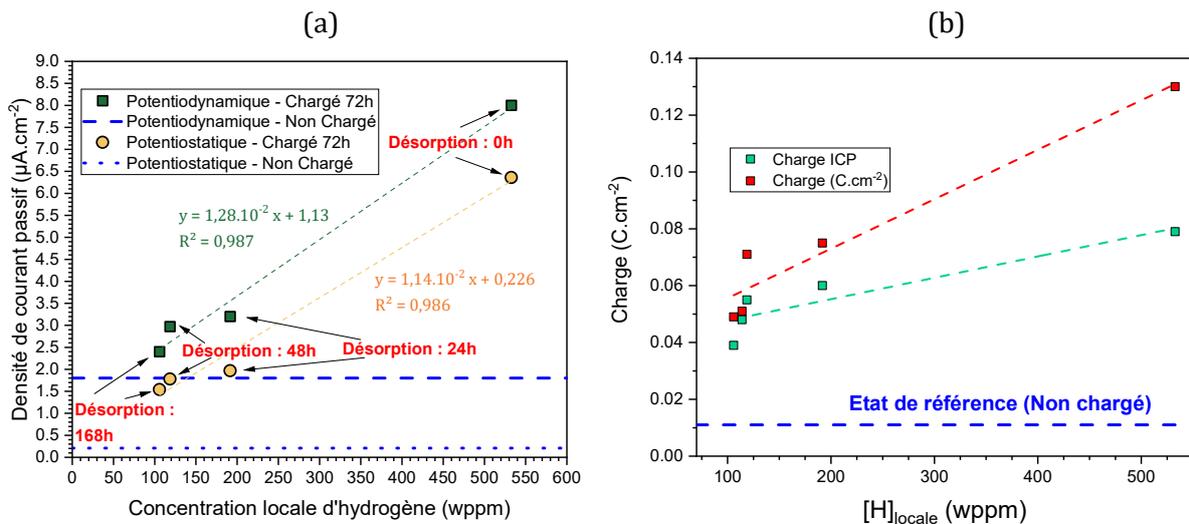


Figure V-36 : Evolution de la densité de courant passif à $-0.1 V_{\text{ECS}}$ en fonction de la concentration en hydrogène lors de la désorption.

La différence de charges obtenues par ICP et potentiométrie (Figure V-36-b) peut, en partie, être attribuée à l'oxydation de l'hydrogène. En effet, lors de la désorption, l'hydrogène peut s'oxyder à la surface du matériau formant ainsi un proton. La formation de H^+ à la surface du matériau entraînerait une acidification locale de l'électrolyte au voisinage de la surface. Des essais par SECM ont été réalisés afin de questionner cette hypothèse. L'augmentation de la densité de courant, constatée par SECM à $10 \mu\text{m}$ de l'échantillon supporte une augmentation de pH et suggère donc une augmentation de la concentration en protons. Même si des analyses complémentaires semblent nécessaire pour valider cette hypothèse, une relation peut être envisagée entre la diminution des propriétés de tenue à la corrosion (augmentation des cinétiques de dissolution)

et une acidification locale de l'électrolyte en surface de l'échantillon chargé. Cette hypothèse permet d'expliquer également les effets réversibles de la désorption de l'hydrogène sur les propriétés électrochimiques. Une concentration en hydrogène moins importante dans le matériau provoquera une désorption plus faible entraînant ainsi une acidification moindre, comme le suggère la Figure V-34-b présentée précédemment.

Par ailleurs, les variations d'épaisseur du film passif constatées par XPS peuvent expliquer en partie l'augmentation des cinétiques de dissolution. En effet, un film moins épais est souvent considéré comme moins protecteur, engendrant ainsi un transfert ionique plus important. De plus, certaines études expliquent qu'une diminution du pH, suggérée ici par SECM, engendre une diminution de l'épaisseur du film passif [66, 368, 369]. Néanmoins, les variations d'épaisseur constatées par XPS n'ont pas été confirmées par analyses *in-situ* de la capacité du film d'oxyde.

Dans ce milieu, la présence de petites piqûres profondes a été constatée en relation avec les instabilités de courant observées sur le palier passif (courbes potentiodynamiques). Les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique ainsi que les microscopies après polarisation potentiodynamique suggèrent que l'hydrogène a une certaine influence sur la taille et le nombre des piqûres formées traduisant un état du film passif moins bien construit. Ce point est confirmé par le potentiel de piqûration qui intervient pour des potentiels plus faibles en présence d'hydrogène. Ce phénomène n'est que partiellement réversible contrairement à la densité de courant de passivation. L'observation du fond des piqûres formées sur l'échantillon chargé a montré systématiquement la présence de signes de déformation plastique au voisinage de joints de grains (concentration de contrainte). Ainsi il est probable que la présence d'hydrogène a conduit à la formation défauts cristallins qui restent présents après désorption et qui favorisent la formation de piqûres.

La théorie du Point Defect Model, présentée dans le chapitre I et décrite sur la Figure V-37, est un modèle proposant des mécanismes d'entretien et d'évolution du film passif par une combinaison de différents processus interfaciaux [45, 52].

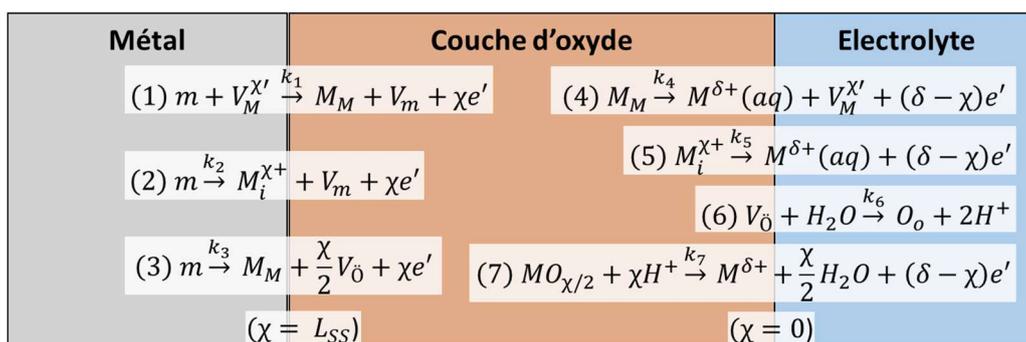


Figure V-37 : Résumé de la génération de défauts et des réactions d'annihilation envisagées dans le PDM pouvant se produire aux interfaces de la couche d'oxyde barrière sur un métal. Avec. $V_M^{\chi'}$ lacune cationique, $M_i^{\chi+}$ cation interstitiel, $V_{\bar{O}}$ lacune anionique (oxygène), $M^{\delta+}(aq)$ cation à l'interface entre la couche externe et la solution, M_M cation en site cationique, O_o ion oxyde en site anionique, $MO_{\chi/2}$ oxyde de film passif stœchiométrique [45, 52].

Rappelons que les équations (1), (2), (4), (5), (6) de la Figure V-37 sont dites conservatives du réseau car elles ne modifient pas la position des interfaces alors que les équations (3) et (7)

entraînent un déplacement des interfaces et sont dites non-conservatives du réseau [45]. Selon ce modèle, l'augmentation de la densité de courant traduit la modification de certaines constantes cinétiques associées à ces réactions. Les résultats obtenus en solution tampon borate ne montrent aucune modification ni de l'épaisseur ni de la composition du film passif après absorption d'hydrogène. De plus, les modifications de composition chimique du film d'oxyde relevées en solution de chlorure acidifiée, sont faibles et traduisent un entretien similaire du film passif. Au vu des résultats obtenus par ICP, témoignant que l'augmentation du courant anodique corrigée (essais potentiostatiques) peut être attribuée à une augmentation de la concentration de métal dissous, une augmentation des cinétiques de l'équation (7) de la Figure V-37 est donc à suspecter. Les essais Mott-Schottky réalisés en tampon borate (chapitre IV) témoignent d'une conservation du nombre de porteurs de charges (attribuées aux lacunes d'oxygène) dans le film passif. Couplée à la densité de courant de l'état stationnaire, une augmentation du coefficient de diffusion de ces lacunes a été déterminée. Ces résultats permettent de déduire une augmentation des constantes cinétiques k_3 et k_6 traduisant une accélération de la formation et de l'annihilation des lacunes anioniques après absorption d'hydrogène. Une augmentation de la constante cinétique de l'équation (3) de la Figure V-37 sans augmentation de la constante de l'équation (7) induirait une croissance de l'épaisseur du film passif après absorption d'hydrogène, ce qui n'a pas de sens vis-à-vis des résultats expérimentaux obtenus en milieu Borate. De plus, une concentration plus importante de cations dissous en solution, montre une augmentation de la constante cinétique k_7 . Les lacunes cationiques n'étant pas les porteurs de charges majoritaires au potentiel étudié et la composition du film passif (taux d'oxyde, ratio des états d'oxydation etc...) étant peu impactée, il peut être supposé que les constantes cinétiques k_1 , k_2 , k_4 et k_5 sont peu modifiées.

MacDonald [46, 52] donne un ensemble d'équations associées à son modèle dont l'une décrit la densité de courant passif à l'état stationnaire comme dépendant de la génération et du transport des cations interstitiels, des lacunes cationiques et des lacunes anioniques selon l'équation :

$$I_{ss} = \delta F \left[k_2^0 e^{a_2 V} e^{b_2 L_{ss}} e^{c_2 p H} + k_4^0 e^{a_4 V} e^{c_4 p H} + k_7^0 e^{a_7 V} e^{c_7 p H} \left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^0} \right)^n \right] \quad (V.9)$$

Les analyses Mott-Schottky ayant montrées que la conduction est dictée par les porteurs de charges de type-n à ce potentiel et les analyses XPS ne montrant pas de modification de l'état d'oxydation des éléments du film passif, l'hypothèse que la densité de courant à l'état passif est majoritairement dominée par le transport de lacunes anioniques peut être posée, permettant ainsi de négliger les deux premiers termes réduisant alors l'équation à :

$$I_{ss} = \delta F \left[k_7^0 e^{a_7 V} e^{c_7 p H} \left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^0} \right)^n \right] \quad (V.10)$$

avec δ la charge des cations dissous, F la constante de Faraday, k_7^0 la constante de dissolution du film liée à l'équation (7) de la Figure V-37 ($\text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$), n l'ordre cinétique de la dissolution du film (donné à 0,6 par MacDonald [52]), V le potentiel, C_{H^+} et $C_{H^+}^0$ les concentrations d'ions H^+ à la surface du matériau à l'état stationnaire et à l'état initial, $a_7 = k_a.(\delta - \chi)$ et $c_7 = k_c.(\delta - \chi)$. En

supposant que l'état d'oxydation des cations dissous et des cations de la couche passive soient les mêmes ($\delta = \chi$) [45], l'équation peut alors être réduite à :

$$I_{ss} = \delta F \left[k_7^0 \left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^0} \right)^n \right] \quad (V.11)$$

En prenant un état d'oxydation moyen des cations dissous en solution de 2,5 (Fe^{II}, Fe^{III}, Ni^{II}, Cr^{III}) et en supposant que la dissolution cationique et l'élimination des lacunes anioniques ne soient pas suffisamment importantes pour affecter de façon significative le rapport $C_{H^+}/C_{H^+}^0$, la constante k_7^0 obtenue avant chargement en milieu tampon borate ($i_{ss} = 1,76 \cdot 10^{-7}$ A.cm⁻²) a pour valeur respective $7,3 \cdot 10^{-13}$ mol.cm⁻³.s⁻¹, proche de 10^{-13} mol.cm⁻³.s⁻¹, valeur donnée par MacDonald [52] pour un alliage hypothétique Ni-Cr-Mo-W-Fe.

Après absorption d'hydrogène, la densité de courant à l'état stationnaire en solution tampon borate est de $2,68 \cdot 10^{-6}$ A.cm⁻². Cette augmentation de la densité de courant est probablement liée à un mixte entre une modification de la constante cinétique calculée précédemment (liée à la structure et à la composition de l'oxyde) et une augmentation de la concentration locale en protons due à la désorption de l'hydrogène absorbé modifiant ainsi le terme $\left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^0} \right)$.

Des encadrements de la constante cinétique et de la concentration locale en protons peuvent être estimés à l'aide de l'équation (V.11) en considérant l'un de ces paramètres constant vis-à-vis de l'autre. En solution tampon borate, la constante cinétique maximale calculée (k_{7max}^0) vaut $1,11 \cdot 10^{-11}$ mol.cm⁻³.s⁻¹ et la concentration locale maximum d'hydrogène atteint $3,7 \cdot 10^{-7}$ mol.L⁻¹ correspondant à un pH de 6,4 (normalement de 8,4 en solution tampon borate). Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de l'augmentation de la constante cinétique tels que la distorsion du réseau cristallin, une déformation plastique ainsi qu'une transformation de phase qui peuvent influencer la réactivité de surface.

Les essais Mott-schottky n'ont pas été conduit en milieu de chlorure acidifié, considéré comme trop agressif pour ce type d'essai, ne permettant pas de justifier un transport de charge uniquement dominé par les lacunes anioniques induisant les simplifications d'équation réalisées précédemment pour le tampon borate. Néanmoins, des résultats issus de la littérature conduits en milieu H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ sur un acier AISI 304 [191, 257], un acier AISI 316L recuit [96], un acier AISI 316L corroyé [9, 237] et en milieu NaCl pH 3 sur un acier AISI 316L [185, 349], témoignent d'un comportement de type-n sur le palier passif en milieu acide. Ces résultats ainsi que ceux obtenus en milieu borate nous amènent à poser l'hypothèse d'un transport de charge dans la couche passive dominé par les lacunes anioniques en milieu agressif. Cette hypothèse permet d'utiliser l'équation (V.11) présentée précédemment. Le cheminement proposé par la suite est donc dépendant de cette hypothèse et doit être considéré avec précaution. De plus, les analyses XPS suggèrent une diminution d'épaisseur du film passif traduisant la modification d'au moins l'une des constantes cinétiques des équations non conservatives. Ces modifications peuvent être une diminution de la cinétique de l'équation (3) de la Figure V-37, une augmentation de l'équation (7) ainsi qu'une combinaison de ces deux possibilités.

En prenant un état d'oxydation moyen des cations dissous en solution de 2,5 (Fe^{II}, Fe^{III}, Ni^{II}, Cr^{III}) et en supposant que la dissolution cationique et l'élimination des lacunes anioniques ne

soient pas suffisamment importantes pour affecter de façon significative le rapport $C_{H^+}/C_{H^+}^0$, la constante k_7^0 obtenue avant chargement en milieu de chlorure acidifié ($i_{ss} = 2,08 \cdot 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$), a pour valeur $8,6 \cdot 10^{-13} \text{ mol.cm}^{-3}.s^{-1}$, également proche de $10^{-13} \text{ mol.cm}^{-3}.s^{-1}$ donnée par MacDonald [52].

Après absorption d'hydrogène, la densité de courant à l'état stationnaire en solution de chlorure acidifiée est de $6,36 \cdot 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$. Comme précédemment, nous supposons que cette augmentation de la densité de courant est liée à un mixte entre une modification de la constante cinétique calculée précédemment et une augmentation de la concentration locale en protons due à la désorption de l'hydrogène absorbé modifiant ainsi le terme $\left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^0}\right)$.

En solution de chlorure acidifiée, la constante cinétique maximale calculée (k_{7max}^0) vaut alors $2,64 \cdot 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-3}.s^{-1}$ et la concentration locale maximum d'hydrogène atteint 3 mol.L^{-1} correspondant ainsi à un pH inférieur à 0 (normalement de 2 en solution de chlorure acidifiée). Cette dernière valeur semble extrême vis-à-vis de la quantité d'hydrogène absorbé par le matériau. La solution réside donc probablement en une combinaison de la diminution de la constante cinétique et une diminution du pH local. Au vu des hypothèses nécessaires, ces dernières analyses, notamment en milieu acide, restent sujettes à discussion.

Conclusions et Perspectives

Conclusions

Dans cette étude, une approche expérimentale a permis d'étudier l'influence du chargement en hydrogène sur les processus anodiques d'un acier inoxydable austénitique AISI 316L. Ces travaux ont été motivés en partie par un manque de connaissances permettant de corréler comportement électrochimique, concentration en hydrogène et mécanismes mis en jeu. Des études antérieures à nos travaux ont cependant permis de mettre en lumière une augmentation des cinétiques de dissolution suite à l'absorption d'hydrogène par voie électrochimique [67, 68, 101, 169, 172, 174, 175, 177]. En revanche, l'hydrogène étant un élément difficilement quantifiable et localisable par les analyses classiques, la majeure partie de ces études n'établissent pas de lien direct avec une concentration en hydrogène. De plus, au vu des faibles coefficients de diffusion de l'hydrogène dans les matériaux austénitiques, la formation d'un gradient de concentration en hydrogène semble très probable. La concentration mesurée sur l'ensemble du matériau par certaines études [101, 172, 177] ne reflète pas la concentration locale en hydrogène au voisinage de la surface. Pourtant cette concentration affecte directement les processus électrochimiques se déroulant à la surface des échantillons. Enfin, l'ensemble des travaux précités n'apportent pas d'explications claires sur les mécanismes qui interviennent dans les modifications des processus de corrosion sous l'effet de l'hydrogène.

Dans un premier temps la concentration totale d'hydrogène incorporé dans le matériau a été évaluée par spectroscopie de désorption thermique (TDS). L'utilisation d'un promoteur (NH_4SCN) en milieu NaOH 0,1M associée à des conditions sévères de chargement cathodique (-100 mA.cm^{-2} à 50°C) nous a permis d'atteindre une concentration totale et moyenne 81 wppm en 72 heures pour un échantillon d'un volume de 20 mm^3 et une épaisseur de 0,5 mm. Des dosages catharométriques réalisés par TDS lors de rampes en température témoignent de la présence d'hydrogène absorbé sous divers états. La majeure partie de cet hydrogène considérée comme diffusible, est associée à une cinétique de désorption amenant à un palier de concentration totale d'environ 16 wppm, atteint après environ 72h de désorption. Cependant, une quantité non négligeable d'hydrogène, considérée comme piégée, reste dans le matériau même après des durées de désorption prolongées. Des analyses par SKPFM sur coupe transverse ont permis de montrer que le chargement modifie de façon marquée la différence de potentiel de contact. Le couplage de ces résultats aux profils de concentrations obtenus par GD-OES montre une corrélation entre le potentiel de surface mesuré par SKPFM et la distribution de l'hydrogène. La différence de potentiel de contact obtenue par SKPFM suggère la présence d'un important gradient de concentration, atteignant 70 à 80 μm de profondeur sous la surface chargée, résultat confirmé par GD-OES. L'application des lois de Fick ainsi que les quantifications globales par TDS nous ont permis d'obtenir un coefficient de diffusion de l'ordre de $2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ainsi qu'une concentration locale d'hydrogène au voisinage de la surface chargée d'environ 1800 wppm (soit $\sim 0,1\text{H/M}$) suite à 72h de chargement atteinte avant le début de la phase de désorption. Des analyses approfondies en MET ont ensuite permis de mettre en évidence une production de défauts cristallins (dislocations, défauts ponctuels, boucles lacunaires) ainsi qu'une transformation de phase (formation de martensite ϵ), résultant de l'importante concentration locale d'hydrogène absorbé (de l'ordre de 500 wppm sur environ 80 μm). Alors que les analyses DRX ne semblent pas indiquer de modification cristallographique profonde après chargement

cathodique, une analyse poussée des propriétés mécaniques de surface caractérisées par nano-indentation a mis en évidence une augmentation de la dureté pouvant être associée à des modifications structurales qui vient confirmer les observations conduites en MET.

Dans un second temps, nos travaux ont permis d'établir une relation directe entre l'augmentation des cinétiques anodiques, déjà constatée par d'autres auteurs, et la concentration locale en hydrogène estimée précédemment. D'autre part, cette étude a permis de palier à un manque de connaissance sur le rôle de l'hydrogène mobile et de l'hydrogène piégé sur les processus anodiques. Pour cela, des essais électrochimiques ont été conduits dans deux milieux différents : l'un favorisant la formation d'une couche d'oxyde stable (tampon borate) permettant ainsi une étude approfondie de la passivation, et l'autre favorisant les processus de dissolution et de corrosion localisée (NaCl 3,5% acidifié à pH 2). Dans les deux milieux, une augmentation des cinétiques des réactions anodiques est constatée suite à l'absorption de l'hydrogène dans le matériau. Les caractérisations électrochimiques ont été réalisées pour différents temps de désorption témoignant d'un effet quasi réversible de l'hydrogène, attribué à la désorption de l'hydrogène mobile, après 48h-72h de désorption à température ambiante. Néanmoins, les essais électrochimiques ont mis en évidence une légère diminution des propriétés de résistance à la corrosion après un temps long de désorption, témoignant ainsi des effets irréversibles pouvant être associés à l'hydrogène piégé ainsi qu'aux défauts cristallins induits par l'hydrogène dont le caractère est probablement que partiellement irréversible. Par rapport aux résultats souvent qualitatifs rapportés dans la littérature, notre approche a permis d'établir des corrélations entre la teneur locale en hydrogène et certains paramètres électrochimiques (densité de courant de passivation, densité de courant de piqûration, résistance de différents paramètres liés à la couche d'oxyde...). Les essais potentiodynamiques et potentiostatiques, couplés avec des analyses ICP en milieu NaCl acidifié, ont révélés une importante augmentation des cinétiques de dissolution après chargement cathodique. En effet, la concentration des éléments dissous en solution augmente d'un facteur 7 pour un échantillon préchargé en hydrogène. Des analyses microscopiques après polarisation témoignent d'une augmentation de la densité de piqûre après absorption d'hydrogène. Néanmoins, nous avons constaté que la réponse en courant ainsi que les concentrations de cations dissous diminuent drastiquement avec le temps de désorption. Alors que des analyses XPS indiquent peu de variations significatives de la composition et épaisseur de la couche d'oxyde formée, les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) suggèrent une diminution de la protection du film passif. Ces effets sont également en grande partie réversible avec la désorption de l'hydrogène. De plus, des calculs de charge suggèrent qu'une partie de la réponse ampérométrique correspond à l'oxydation d'hydrogène à la surface du matériau. Enfin, une approche locale *in-situ*, basée sur des mesures de SECM en cours de désorption, a mis en évidence une potentielle acidification locale.

Finalement, ces analyses ont permis de mieux comprendre les processus mis en jeu. Les résultats précédents montrent des effets principalement réversibles, ce qui suggèrent que les modifications cristallographiques ne sont pas principalement responsables de l'augmentation des cinétiques de dissolution. Peu de modifications de la composition et épaisseur du film passif ont été constatés par XPS ne témoignant pas d'un effet particulier de l'hydrogène sur les processus de passivation. En revanche, les essais conduits en milieu borate suggèrent une augmentation de la

diffusion des lacunes à travers le film permettant ainsi de justifier une augmentation de la cinétique de dissolution.

Perspectives

Le travail et les analyses présentées dans ce manuscrit soulèvent de nombreuses questions concernant les mécanismes favorisant une augmentation des cinétiques de dissolution après absorption d'hydrogène.

Les défauts et la déformation plastique à la surface du matériau, induits par le chargement cathodique, ont probablement une influence non négligeable sur l'état et la structure du film passif formé par la suite sur la surface du matériau. De rares études proposent l'observation d'un film passif au MET après une découpe précise au FIB. Ce type de protocole nécessite une grande maîtrise des outils et sera probablement plus courant dans les années à venir. De telles observations sont susceptibles de fournir d'importants renseignements sur une potentielle dégradation des propriétés de la couche d'oxyde après absorption d'hydrogène.

Les présents travaux suggèrent une acidification locale de l'électrolyte lors de l'oxydation de l'hydrogène. Si cette acidification est significative, elle peut entraîner une augmentation importante des cinétiques de dissolution, expliquant ainsi les différentes observations réalisées dans les chapitres IV et V. Les premiers résultats obtenus par SECM sont intéressants mais doivent être approfondis. De futurs travaux reprenant la méthode développée par SECM devraient permettre une première estimation de l'évolution du pH local au cours de la désorption par un étalonnage de la mesure réalisée à différentes acidités. Il serait également intéressant de développer une sonde locale permettant une mesure directe du pH de l'électrolyte au plus proche de l'échantillon.

Finalement, l'une des difficultés rencontrées dans ces travaux, a été d'incorporer une quantité significative d'hydrogène dans le matériau. En effet, l'acier AISI 316L étudié ici contient une fraction massique non négligeable d'azote. Or cet élément interstitiel occupant les positions octaédriques dans le réseau cubique face centrées, site privilégié pour l'incorporation de l'hydrogène. Le soluté entre alors directement en compétition avec l'azote pour l'occupation des positions interstitielles dans la maille cristalline. Une meilleure connaissance sur les interactions hydrogène – éléments interstitiels pourrait conduire à une compréhension des mécanismes permettant de limiter l'absorption d'hydrogène et donc les possibles conséquences sur les propriétés de durabilité de l'alliage.

Références Bibliographiques

1. Smith D. Inorganic Substances: A Prelude to the Study of Descriptive Inorganic Chemistry [Internet]. Cambridge University Press. Cambridge; 1990. 117 p. [(Cambridge Texts in Chemistry and Biochemistry)]. Disponible sur: doi:10.1017/CBO9780511622922
2. Rahier A. Production électrolytique d'hydrogène. *Techniques de l'ingénieur*. 2019;K850 V1.
3. Vanýsek P. Electrochemical Series. In: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 89^e éd. Chemical Rubber Company; 2008.
4. Guedes D, Cupertino Malheiros L, Oudriss A, Cohendoz S, Bouhattate J, Creus J, et al. The role of plasticity and hydrogen flux in the fracture of a tempered martensitic steel: A new design of mechanical test until fracture to separate the influence of mobile from deeply trapped hydrogen. *Acta Materialia*. 2020;186:133-48.
5. Saintier N, El May M, Odemer G, Hénaff G, Bosch C, Feaugas X, et al. Chapitre 17. Fatigue corrosion/fatigue hydrogène à différentes échelles. In: *Couplage « mécanique-microstructure-corrosion »*. Christine Blanc et Isabelle Aubert. ISTE; 2018. p. 423-52.
6. Koch G, Varney J, Thompson N, Moghissi O, Gould M, Payer J. International Measures of Prevention Application, and Economics of Corrosion Technologies Study. *Nace International*. 2016;216.
7. Feser R, Pound B, Kaiser H, Ekstein GA. Chapter 2 Homogeneous Corrosion of Metallic Materials in Electrolytes. In: *Corrosion and Oxide Films*. Martin Stratmann, Gerald S. Frankel. Wiley-VCH; 2003. p. 63-186.
8. Marcus P, Protopopoff E, Maurice V. Chapitre 5. Chimie des surfaces et passivation des métaux et alliages. In: *Couplage « mécanique-microstructure-corrosion »*. Christine Blanc et Isabelle Aubert. ISTE; 2018. p. 99-132.
9. Duan Z, Man C, Dong C, Cui Z, Kong D, wang L, et al. Pitting behavior of SLM 316L stainless steel exposed to chloride environments with different aggressiveness: Pitting mechanism induced by gas pores. *Corrosion Science*. 2020;167:108520.
10. Miller WH. A treatise on crystallography. Cambridge, For J. & J. J. Deighton; 1839. [cdl; americana].
11. Lekbir C. Effet de la déformation plastique du nickel monocristallin sur l'état d'équilibre de l'hydrogène en surface et subsurface [Thèse]. La Rochelle Université; 2012.
12. Kresse G, Hafner J. First-principles study of the adsorption of atomic H on Ni (111), (100) and (110). *Surface Science*. 2000;459[3]:287-302.
13. Oudar J. Chapter 2. Introduction to Surface Reactions: Absorption from Gas Phase. In: *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. Philippe Marcus. Marcel Dekker; 2002. p. 19-52.
14. Protopopoff E, Marcus P. Chapter 3. Surface Effects on Hydrogen Entry into Metals. In: *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. Philippe Marcus. Marcel Dekker; 2002. p. 53-96.

15. El Alami H. Influence de la déformation plastique sur la réactivité du nickel dans la Réaction d'Evolution de l'Hydrogène en milieu acide : approche cinétique et thermodynamique [Thèse]. La Rochelle Université; 2007.
16. Xu L, Kirvassilis D, Bai Y, Mavrikakis M. Atomic and molecular adsorption on Fe(110). *Surface Science*. 2018;667:54-65.
17. El Alami H, Creus J, Feaugas X. Thermodynamic parameters evolution versus plastic strain during HER on nickel in sulphuric acid. *Electrochimica Acta*. 2007;52[12]:4004-14.
18. Feaugas X, Creus J, Sabot R, El Alami H, Large D, Sahal M, et al. Influence d'un état mécanique sur la réactivité de surface en milieux aqueux des métaux c.f.c. In: *PlastOx 2007 - Mécanismes et Mécanique des Interactions Plasticité - Environnement* [Internet]. Argelès-sur-Mer, France: EDP Sciences; 2009 [cité 13 août 2020]. p. 221-36. Disponible sur: <http://plastox.edpsciences.org/10.1051/ptox/2009016>
19. Oura K, Katayama M, Zotov AV, Lifshits VG, Saranin AA. *Surface Science* [Internet]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2003 [cité 11 avr 2020]. [Advanced Texts in Physics]. Disponible sur: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-05179-5>
20. Gavriljuk VG, Berns H. *High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications* [Internet]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1999 [cité 26 août 2020]. [Engineering Materials]. Disponible sur: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-03760-7>
21. Gavriljuk VG. Carbon, Nitrogen and Hydrogen in Iron-Based Solid Solutions: Similarities and Differences in their Effect on Structure and Properties. *Metallofiz Noveishie Tekhnol*. 2016;38[1]:67-98.
22. Oudriss A. Influence des hétérogénéités métallurgiques sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans le nickel [Thèse]. La Rochelle Université; 2012.
23. Froment M. Corrosion intergranulaire . Sur le mécanisme de la corrosion intergranulaire des matériaux métalliques. *J Phys Colloques*. 1975;36[C4]:C4-371-C4-385.
24. Laleh M, Hughes AE, Xu W, Haghdadi N, Wang K, Cizek P, et al. On the unusual intergranular corrosion resistance of 316L stainless steel additively manufactured by selective laser melting. *Corrosion Science*. 2019;161:108189.
25. Maurice V, Marcus P. Progress in corrosion science at atomic and nanometric scales. *Progress in Materials Science*. 2018;95:132-71.
26. Maurice V, Marcus P. Passive films at the nanoscale. *Electrochimica Acta*. 2012;84:129-38.
27. Baroux B. Chapitre 4 : Interactions métal-eau. In: *La corrosion des métaux - passivité et corrosion localisée*. Dunod; 2014. p. 27-34.
28. Maglione M, Decourt R. *Matériaux diélectriques*. 2010;19.
29. Bedioui F, Griveau S. Voltampérométrie sur électrode solide - Perfectionnement des performances. *Techniques de l'ingénieur*. 2009;14.
30. Baroux B. Chapitre 3 : Propriétés de l'eau. In: *La corrosion des métaux - passivité et corrosion localisée*. Dunod; 2014. p. 21-6.

31. Landolt D, Gerald S. F. 1 Fundamentals. In: Corrosion and Oxide Films. Martin Stratmann, Gerald S. Frankel. Wiley-VCH; 2003. p. 1-62.
32. Sahal M. Influence d'une pré-déformation plastique sur la réactivité anodique du nickel polycristallin dans le milieu acide sulfurique [Thèse]. La Rochelle Université; 2006.
33. Maurice V, Strehblow H-H, Marcus P. In situ STM study of the initial stages of oxidation of Cu(111) in aqueous solution. *Surface Science*. 2000;458[1-3]:185-94.
34. Okamoto G. Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function. *Corrosion Science*. 1973;13:471-89.
35. Sato N, Cohen M. The Kinetics of Anodic Oxidation of Iron in Neutral Solution. *Journal of The Electrochemical Society*. 1964;111[5]:519.
36. Cho E-A, Kim C-K, Kim J-S, Kwon H-S. Quantitative analysis of repassivation kinetics of ferritic stainless steels based on the high field ion conduction model. *Electrochimica Acta*. 2000;45[12]:1933-42.
37. Lillard RS, Vasquez G, Bahr DF. The Kinetics of Anodic Dissolution and Repassivation on Stainless Steel 304L in Solutions Containing Nitrate. *J Electrochem Soc*. 2011;158[6]:C194.
38. Xu H, Sun D, Yu H. Repassivation behavior of 316L stainless steel in borate buffer solution: Kinetics analysis of anodic dissolution and film formation. *Applied Surface Science*. 2015;357:204-13.
39. Cabrera N. Theory of the oxidation of metals. *Reports on Progress in Physics*. 1949;12[1]:163-84.
40. Cui Z, Chen S, Dou Y, Han S, Wang L, Man C, et al. Passivation behavior and surface chemistry of 2507 super duplex stainless steel in artificial seawater: Influence of dissolved oxygen and pH. *Corrosion Science*. 2019;150:218-34.
41. Thompson WT, Kaye MH, Bale CW, Pelton AD. Pourbaix Diagrams for Multielement Systems. In: Revie RW, éditeur. *Uhlig's Corrosion Handbook* [Internet]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2011 [cité 21 mars 2020]. p. 103-9. Disponible sur: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470872864.ch8>
42. Muñoz-Portero MJ, García-Antón J, Guiñón JL, Pérez-Herranz V. Pourbaix diagrams for chromium in concentrated aqueous lithium bromide solutions at 25°C. *Corrosion Science*. 2009;51[4]:807-19.
43. Baroux B. Chapitre 5 : Passivité. In: *La corrosion des métaux - passivité et corrosion localisée*. Dunod; 2014. p. 35-42.
44. Lavigne O. Caractérisation des films passifs pour la définition de nouveaux matériaux : application aux plaques bipolaires métalliques des systèmes PEMFCs [Thèse]. [Lyon]: INSA Lyon; 2009.
45. Macdonald DD. The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects. *Electrochimica Acta*. 2011;56:1761-72.
46. Macdonald DD. Passivity-the key to our metals-based civilization. *Pure Appl Chem*. 1999;28.

47. Macdonald DD. The Point Defect Model for the Passive State. *Journal of Electrochemical Society*. 1992;139[12]:3434-99.
48. Macdonald DD. Steady-State Passive Films. *J Electrochem Soc*. 1992;139[1]:170.
49. Macdonald DD. Theory of Steady-State Passive Films. *J Electrochem Soc*. 1990;137[8]:2395.
50. Macdonald DD, Sun A, Priyantha N, Jayaweera P. An electrochemical impedance study of Alloy-22 in NaCl brine at elevated temperature: II. Reaction mechanism analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004;572[2]:421-31.
51. Macdonald DD, Sikora E, Balmas MW, Alkire RC. The photo-inhibition of localized corrosion on stainless steel in neutral chloride solution. *Corrosion Science*. 1996;38[1]:97-103.
52. Niciu I, Macdonald DD. The passivity of Type 316L stainless steel in borate buffer solution. *Journal of Nuclear Materials*. 2008;379[1-3]:54-8.
53. Macdonald DD. On the tenuous nature of passivity and its role in the isolation of HLNW. *Journal of Nuclear Materials*. 2008;379[1-3]:24-32.
54. Kirchheim R. The growth kinetics of passive films and the role of defects. *Corrosion Science*. 1989;29[2-3]:183-90.
55. Wang L, Seyeux A, Marcus P. Ion Transport Mechanisms in the Oxide Film Formed on 316L Stainless Steel Surfaces Studied by ToF-SIMS with $^{18}\text{O}_2$ Isotopic Tracer. *J Electrochem Soc*. 2020;167[10]:101511.
56. Wang L, Voyshnis S, Seyeux A, Marcus P. Ion transport mechanisms in the passive film formed on 304L stainless steel studied by ToF-SIMS with ^{18}O isotopic tracer. *Corrosion Science*. 2020;173:108779.
57. Fukai Y, Mizutani M. Phase Diagram and Superabundant Vacancy Formation in Cr-H Alloys. *Mater Trans*. 2002;43[5]:1079-84.
58. Fukai Y. *The Metal-Hydrogen System*. Springer; 2005.
59. Suter T, Webb EG, Böhm H, Alkire RC. Pit Initiation on Stainless Steels in 1 M NaCl With and Without Mechanical Stress. *J Electrochem Soc*. 2001;148[5]:B174.
60. Bouzoubaa A, Diawara B, Maurice V, Minot C, Marcus P. Ab initio modelling of localized corrosion: Study of the role of surface steps in the interaction of chlorides with passivated nickel surfaces. *Corrosion Science*. 2009;51[9]:2174-82.
61. Baroux B. Chapitre 14 : La corrosion par piqûre. In: *La corrosion des métaux - passivité et corrosion localisée*. Dunod; 2014. p. 213-40.
62. Chiba A, Muto I, Sugawara Y, Hara N. Pit Initiation Mechanism at MnS Inclusions in Stainless Steel: Synergistic Effect of Elemental Sulfur and Chloride Ions. *J Electrochem Soc*. 2013;160[10]:C511-20.
63. Peyre P, Carboni C, Forget P, Beranger G, Lemaitre C, Stuart D. Influence of thermal and mechanical surface modifications induced by laser shock processing on the initiation of corrosion pits in 316L stainless steel. *J Mater Sci*. 2007;42[16]:6866-77.

64. Wang Z, Seyeux A, Zanna S, Maurice V, Marcus P. Chloride-induced alterations of the passive film on 316L stainless steel and blocking effect of pre-passivation. *Electrochimica Acta*. 2020;329:135159.
65. Davalos Monteiro R, van de Wetering J, Krawczyk B, Engelberg DL. Corrosion Behaviour of Type 316L Stainless Steel in Hot Caustic Aqueous Environments. *Met Mater Int* [Internet]. 2019 [cité 13 avr 2020]; Disponible sur: <http://link.springer.com/10.1007/s12540-019-00403-2>
66. Li DG, Wang JD, Chen DR. Influence of pH value on the structure and electronic property of the passive film on 316L SS in the simulated cathodic environment of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39:20105-15.
67. Wallinder D, Hultquist G, Tveten B, Ho E. Hydrogen in chromium: influence on corrosion potential and anodic dissolution in neutral NaCl solution. *Corrosion Science*. 2001;43:1267-81.
68. Yu JG, Luo JL, Norton PR. Electrochemical investigation of the effects of hydrogen on the stability of the passive film on iron. *Electrochimica Acta*. 2002;47[10]:1527-36.
69. Bouttemy M. Etude des mécanismes de formation et de croissance des films passifs formés sur les alliages Fe-Ni et Fe-Cr [Thèse]. Université Paris sud; 2006.
70. Bouttemy M, Bertoglio M, Lorang G. Formation and growth processes of electrochemical passive layers (borate medium: pH 9.2) and electron stimulated oxidized films (5.10-6 Pa O₂) formed on Fe-Cr alloys. *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers*. 2006;6.
71. Ferreira MGS, Hakiki NE, Goodlet G, Faty S, Simoes AMP, Da Cunha Belo M. Influence of the temperature of film formation on the electronic structure of oxide films formed on 304 stainless steel. *Electrochimica Acta*. 2001;46:3767-76.
72. Ferreira MJJ, Cunha Belo M da. Influence of the Chemical Composition of Stainless Steels on the Electronic Structure of Passive Films Formed in Artificial Sea Water. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2004;22:263-78.
73. Olsson C-OA, Landolt D. Passive films on stainless steels-chemistry, structure and growth - Olsson.pdf. *Electrochimica Acta*. 2003;48:1093-104.
74. Sugimoto K, Saito M, Akao N, Hara N. Electrochemical Properties of Fe-Cr-Mo Alloys and Fe₂O₃-Cr₂O₃-MoO₂ Artificial Passivation Films in 1 M HCl. *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers*. 2006;3-8.
75. Monnier CB. Propriétés du molybdène et des alliages à base de molybdène. 1998;16.
76. Stellwag B. The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels in high temperature water. *Corrosion Science*. 1998;40[2/3]:337-70.
77. Maurice V, Yang WP, Marcus P. XPS and STM Investigation of the Passive Film Formed on Cr(110) Single-Crystal Surfaces. *J Electrochem Soc*. 1994;141[11]:3016-27.
78. Nanjo H, Newman RC, Sanada N. Atomic images of 304SS surface after electrochemical treatments. *Applied Surface Science*. 1997;121-122:253-6.

79. Ryan MP, Newman RC, Thompson GE. A scanning tunnelling microscopy study of structure and structural relaxation in passive oxide films on Fe-Cr alloys. *Philosophical Magazine B*. 1994;70[2]:241-51.
80. Marcus P, Maurice V. Comparison of atomic structures of passive films on chromium and on ferritic and austenitic stainless steels. *Electrochemical Society Proceedings*. 1998;97:254-65.
81. Magnussen OM, Scherer J, Ocko BM, Behm RJ. In Situ X-ray Scattering Study of the Passive Film on Ni(111) in Sulfuric Acid Solution. *J Phys Chem B*. 2000;104[6]:1222-6.
82. Davenport AJ, Oblonsky LJ, Ryan MP, Toney MF. The Structure of the Passive Film That Forms on Iron in Aqueous Environments. *J Electrochem Soc*. 2000;147[6]:2162.
83. Maurice V, Peng H, Klein LH, Seyeux A, Zanna S, Marcus P. Effects of molybdenum on the composition and nanoscale morphology of passivated austenitic stainless steel surfaces. *Faraday Discuss*. 2015;180:151-70.
84. Massoud T, Maurice V, Klein LH, Marcus P. Nanoscale Morphology and Atomic Structure of Passive Films on Stainless Steel. *J Electrochem Soc*. 2013;160[6]:C232-8.
85. Massoud T, Maurice V, Klein LH, Seyeux A, Marcus P. Nanostructure and local properties of oxide layers grown on stainless steel in simulated pressurized water reactor environment. *Corrosion Science*. 2014;84:198-203.
86. Ma L, Wiame F, Maurice V, Marcus P. Stainless steel surface structure and initial oxidation at nanometric and atomic scales. *Applied Surface Science*. 2019;494:8-12.
87. Okamoto G, Shibata T. Stability of passive stainless steel in relation to the potential of passivation treatment. *Corrosion Science*. 1970;10:371-8.
88. Qin Z, Norton PR, Luo JL. Effects of hydrogen on formation of passive films on AISI 310 stainless steel. *British Corrosion Journal*. 2001;36[1]:33-5.
89. Yang MZ, Luo JL, Yang Q, Qiao LJ, Qin ZQ, Norton PR. Effects of Hydrogen on Semiconductivity of Passive Films and Corrosion Behavior of 310 Stainless Steel. *Journal of The Electrochemical Society*. 1999;146:2107-12.
90. Abreu CM, Cristóbal MJ, Losada R, Nóvoa XR, Pena G, Pérez MC. High frequency impedance spectroscopy study of passive films formed on AISI 316 stainless steel in alkaline medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004;572[2]:335-45.
91. Evers S, Senöz C, Rohwerder M. Hydrogen detection in metals: a review and introduction of a Kelvin probe approach. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2013;14[1]:014201.
92. Bott AW. *Electrochemistry of Semiconductors*. Current Separations. 1998;17:87-91.
93. Colinge J-P, Colinge CA. *Physics Of Semiconductor Devices*. In: *Physics Of Semiconductor Devices*. Kluwer Academic Publishers; 2006. p. 441.
94. Yu JG, Zhang CS, Luo JL, Norton PR. Investigation of the Effect of Hydrogen on the Passive Film on Iron by Surface Analysis Techniques. *J Electrochem Soc*. 2003;150[2]:B68-75.

95. Sharp WBA. Incorporation of divalent cations in Cr₂O₃ during the oxydation of Fe-18%Cr-Ni alloys at 1123°K. *Corrosion Science*. 1970;10:283-95.
96. Fattah-alhosseini A, Golozar MA, Saatchi A, Raeissi K. Effect of solution concentration on semiconducting properties of passive films formed on austenitic stainless steels. *Corrosion Science*. 2010;52:205-9.
97. Sikora J, Sikora E, Macdonald DD. The electronic structure of the passive film on tungsten. *Electrochimica Acta*. 2000;45:1875-83.
98. Hakiki NB, Boudin S, Rondot B, Da Cunha Belo M. The electronic structure of passive films formed on stainless steels. *Corrosion Science*. 1995;37[11]:1809-22.
99. Hakiki NE. Propriétés et structure électronique des films passifs formés sur les aciers inoxydables et alliages à base de Nickel du type Inconel. Rouen; 1995.
100. Quarto FD, Santamaria M. Semiconductor electrochemistry approach to passivity and passivity breakdown of metals and metallic alloys. *Corrosion Engineering Science and Technology*. 2004;39[1]:12.
101. Thomas S, Ott N, Schaller RF, Yuwono JA, Volovitch P, Sundararajan G, et al. The effect of absorbed hydrogen on the dissolution of steel. *Heliyon*. 2016;2[12]:25.
102. Martin F, Feaugas X, Oudriss A, Tanguy D, Briottet L, Kittel J. Chapitre 8. Etat de l'hydrogène dans la matière : mécanismes fondamentaux d'ad/absorption, piégeage et transport. In: Couplage « mécanique-microstructure-corrosion ». Christine Blanc et Isabelle Aubert. ISTE; 2018. p. 189-218.
103. Bockris JO, McBreen J, Nanis L. The Hydrogen Evolution Kinetics and Hydrogen Entry into a-iron. *J Electrochem Soc*. 1965;112[10]:1025.
104. Lide DR, Baysinger G, Chemistry S, Berger LI, Goldberg RN, Kehiaian HV. CRC Handbook of Chemistry and Physics. In: CRC. David R. Lide. CRC Press; 2005. p. 2661.
105. Zhang Y, Verbraeken MC, Tassel C, Kageyama H. Handbook of Solid State Chemistry. edited by : Dronskowski R., Kikkawa S., Stein A. Vol. 1: Materials and Structure of Solids. Wiley-VCH; 2017. 478-479 p.
106. Wimmer E, Wolf W, Sticht J, Saxe P, Geller CB, Najafabadi R, et al. Temperature-dependent diffusion coefficients from ab initio computations: Hydrogen, deuterium, and tritium in nickel. *Physical review B*. 2008;77:12.
107. Vijayshankar D. Hydrogen Permeation as a Tool for Quantitative Characterization of Oxygen Reduction Kinetics at Buried Metal-Coating Interfaces. *Electrochimica Acta*. 2016;189:111-7.
108. Marchi C, Somerday B, Robinson S. Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32[1]:100-16.
109. Louthan MR, Derrick RG. Hydrogen transport in austenitic stainless steel. *Corrosion Science*. 1975;15[6-12]:565-77.
110. Forcey KS, Ross DK, Simpson JCB, Evans DS. Hydrogen transport and solubility in 316L and 1.4914 steels for fusion reactor application. *Journal of Nuclear Materials*. 1988;160:117-24.

111. Quick NR, Johnson HH. Permeation and diffusion of hydrogen and deuterium in 310 stainless steel, 472 K to 779 K. *Metallurgical transactions A*. 1979;10A:67-70.
112. Tsong-Pyng P, Altstetter CJ. Effects of deformation on hydrogen permeation in austenitic stainless steels. *Acta Metallurgica*. 1986;34[9]:1771-81.
113. Li J. The contribution of the grain boundary engineering to the problem of intergranular hydrogen embrittlement [Thèse]. La Rochelle Université; 2018.
114. Turnbull A. Hydrogen diffusion and trapping in metals. In: *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies* [Internet]. Elsevier; 2012 [cité 26 août 2020]. p. 89-128. Disponible sur: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857095367500040>
115. Xiukui S, Jian X, Yiyi L. Hydrogen permeation behaviour in austenitic stainless steels. *Materials Science and Engineering: A*. 1989;114:179-87.
116. Gromov AI, Kovneristy YK. Permeability, diffusion, and solubility of hydrogen. *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*. 1980;[5]:11-4.
117. Kishimoto N, Tanabe T, Suzuki T, Yoshida H. Hydrogen diffusion and solution at high temperatures in 316L stainless steel and Nickel-Base heat resistant alloys. *Journal of Nuclear Materials*. 1985;127:1-9.
118. Grant DM, Cumming DL, Blackburn DA. Hydrogen in 316 steel - Diffusion, Permeation and Surface reaction. *Journal of Nuclear Materials*. 1988;152:139-45.
119. Tanabe T, Yamanishi Y, Sawada K, Imoto S. Hydrogen transport in stainless steels. *Journal of Nuclear Materials*. 1984;123[1-3]:1568-72.
120. Hashimoto E, Kino T. Hydrogen permeation through type 316 stainless steels and ferritic steel for a fusion reactor. *Journal of Nuclear Materials*. 1985;133-134:289-91.
121. Caskey GR. Hydrogen effects in stainless steel. *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*, ed RA Oriani, JP Hirth and M Smislawski, Noyes Publications, New Jersey. 1985;822-62.
122. Borchers C, Michler T, Pundt A. Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of Stainless Steels. *Adv Eng Mater*. 2008;10[1-2]:11-23.
123. Brass A-M, Chêne J. Hydrogen uptake in 316L stainless steel: Consequences on the tensile properties. *Corrosion Science*. 2006;48[10]:3222-42.
124. Poloni A. Sensibilité à l'hydrogène de deux alliages de titane sous protection cathodique en milieu marin par une approche locale de la rupture [Thèse]. La Rochelle Université; 2020.
125. Teus SM, Shyvanyuk VN, Gavriljuk VG. Hydrogen-induced $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformation and the role of ϵ -martensite in hydrogen embrittlement of austenitic steels. *Materials Science and Engineering: A*. 2008;497[1-2]:290-4.
126. Tanino M, Komatsu H, Funaki S. Hydrogen induced martensitic transformation and twin formation in stainless steels. *J Phys Colloques*. 1982;43[C4]:C4-503-C4-508.
127. Eliezer D. The behaviour of 316L stainless steel in hydrogen. *J Mater Sci*. 1984;19[5]:1540-7.

128. Holzworth ML, Louthan MR. Hydrogen-induced Phase Transformations in type 304L Stainless Steels. *Corrosion*. 1968;24[4]:110-24.
129. Hickel T, Nazarov R, McEniry EJ, Leyson G, Grabowski B, Neugebauer J. Ab Initio Based Understanding of the Segregation and Diffusion Mechanisms of Hydrogen in Steels. *JOM*. 2014;66[8]:1399-405.
130. Bockris JO, Genshaw MA, Fullenwider M. The electro-permeation of hydrogen into metals. *Electrochimica Acta*. 1970;15[1]:47.
131. Mckibben R, Sharp RM, Harrington DA, Pound BG. A potentiostatic double-step method for measuring hydrogen atom diffusion and trapping in metal electrodes-I. Theory. *Acta metallurgica*. 1987;35[1]:253-62.
132. Frappart S, Feaugas X, Creus J, Thebault F, Delattre L, Marchebois H. Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe–C–Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2010;71[10]:1467-79.
133. Kumar P, Balasubramaniarn R. Determination of hydrogen diffusivity in austenitic stainless steels by subscale microhardness profiling. *Journal of Alloys and Compounds*. 1997;225[130-134]:5.
134. Chen Y, Santos DMF, Sequeira CAC. Hydrogen Diffusion in Austenitic Stainless Steels. *DDF*. 2006;258-260:322-6.
135. Owczarek E, Zakroczymski T. Hydrogen transport in a duplex stainless steel. *Acta Materialia*. 2000;48[12]:3059-70.
136. Zakroczymski T. The Effect of Straining on the Transport of Hydrogen in Iron, Nickel, and Stainless Steel. *Corrosion*. 1985;41[8]:485-9.
137. Yu C-L, Perng T-P. Surface effects on electrochemical hydrogen diffusion in stainless steels. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1991;39[6]:1091-9.
138. Yagodzinsky Y, Todoshchenko O, Papula S, Hänninen H. Hydrogen Solubility and Diffusion in Austenitic Stainless Steels Studied with Thermal Desorption Spectroscopy. *steel research int*. 2011;82[1]:20-5.
139. Dayal RK, Grabke HJ. Dependence of the hydrogen permeation in stainless steel on carbon content, heat treatment and cold work. *Steel Research*. 2000;71[6-7]:255-60.
140. Kim K-S, Kang J-H, Kim S-J. Nitrogen effect on hydrogen diffusivity and hydrogen embrittlement behavior in austenitic stainless steels. *Scripta Materialia*. 2020;184:70-3.
141. Heumann Th, Primas D. Zum Isotopieeffekt der Diffusion von Wasserstoff und Deuterium in Reinst Eisen. *Zeitschrift für Naturforschung A* [Internet]. 1966 [cité 28 août 2020];21[3]. Disponible sur: <https://www.degruyter.com/view/j/zna.1966.21.issue-3/zna-1966-0312/zna-1966-0312.xml>
142. Ningshen S, Uhlemann M, Schneider F, Khatak HS. Diffusion behaviour of hydrogen in nitrogen containing austenitic alloys. *Corrosion Science*. 2001;10.
143. Macadre A, Masumura T, Manabe R, Tsuchiyama T, Takaki S. Effect of nitrogen-addition on the absorption and diffusivity of hydrogen in a stable austenitic stainless steel. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44[2]:1263-71.

144. Marcus P, Bussel ME. XPS study of the passive films formed on nitrogen-implanted austenitic stainless steels. *Applied Surface Science*. 1992;59:7-21.
145. Ningshen S, Mudali UK, Amarendra G, Gopalan P, Dayal RK, Khatak HS. Hydrogen effects on the passive film formation and pitting susceptibility of nitrogen containing type 316L stainless steels. *Corrosion Science*. 2006;48:1106-21.
146. Uhlemann M, Shehata MF, Mummert K. Influence of Hydrogen on Material Behaviour of High Nitrogen Austenitic Stainless Steel. *MSF*. 1999;318-320:523-30.
147. Uhlemann M, Chatterjee UK, Ningshen S, Klauss HJ, Schneider F. Studies on hydrogen embrittlement of nitrogen containing austenitic alloys. *Materials Science and Technology*. 2002;18[10]:1179-87.
148. Caskey GR, Sisson RD. Hydrogen solubility in austenitic stainless steels. *Scripta Metallurgica*. 1981;15[11]:1187-90.
149. Au J, Birnbaum HK. On the formation of interstitial - Hydrogen clusters in iron. *Scripta Metallurgica*. 1981;15:941-3.
150. Hachet G. Multi-scale investigation of the consequences of hydrogen on the mechanical response of cyclically strained nickel single crystal [Thèse]. La Rochelle Université; 2019.
151. Gu JL, Chang KD, Fang HS, Bai BZ. Delayed Fracture Properties of 1500 MPa Bainite/Martensite Dual-phase High Strength Steel and Its Hydrogen Traps. *ISIJ International*. 2002;42[12]:1560-4.
152. Hirth JP. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *MTA*. 1980;11[6]:861-90.
153. Hurley CM. Rôle de l'hydrogène dans la corrosion des alliages base Nickel en milieu primaire des REP : Etude cinétique des mécanismes d'absorption et de piégeage [Thèse]. Université de Toulouse; 2015.
154. Fukai Y, Okuma N. Evidence of copious vacancy formation in Ni and Pd under a High Hydrogen Pressure. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1993;32:1256-9.
155. Pressouyre GM. A classification of hydrogen traps in steel. *MTA*. 1979;10[10]:1571-3.
156. Oudriss A, Creus J, Bouhattate J, Conforto E, Berziou C, Savall C, et al. Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel. *Acta Materialia*. 2012;60:6814-28.
157. Chun YS, Kim JS, Park K-T, Lee Y-K, Lee CS. Role of ϵ martensite in tensile properties and hydrogen degradation of high-Mn steels. *Materials Science and Engineering: A*. 2012;533:87-95.
158. Pressouyre GM, Bernstein IM. A quantitative analysis of hydrogen trapping. *MTA*. 1978;9[11]:1571-80.
159. Thomas RLS, Li D, Gangloff RP, Scully JR. Trap-governed hydrogen diffusivity and uptake capacity in ultrahigh-strength AERMET 100 steel. *Metall and Mat Trans A*. 2002;33[7]:1991-2004.

160. Parvathavarthini N, Saroja S, Dayal RK, Khatak HS. Studies on hydrogen permeability of 2.25% Cr-1% Mo ferritic steel: correlation with microstructure. *Journal of Nuclear Materials*. 2001;288[2-3]:187-96.
161. Li D, Gangloff RP, Scully JR. Hydrogen trap states in ultrahigh-strength AERMET 100 steel. *Metall and Mat Trans A*. 2004;35[3]:849-64.
162. Counts WA, Wolverton C, Gibala R. First-principles energetics of hydrogen traps in α -Fe: Point defects. *Acta Materialia*. 2010;58[14]:4730-41.
163. Bukonte L, Ahlgren T, Heinola K. Thermodynamics of impurity-enhanced vacancy formation in metals. *Journal of Applied Physics*. 2017;121[4]:045102.
164. Metsue A, Oudriss A, Feaugas X. Hydrogen solubility and vacancy concentration in nickel single crystals at thermal equilibrium: New insights from statistical mechanics and ab initio calculations. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;656:555-67.
165. Carr NZ, McLellan RB. Hydrogen-vacancy interactions in Ni-H solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2006;67[8]:1797-802.
166. Harada S, Yokota S, Ishii Y, Shizuku Y, Kanazawa M, Fukai Y. A relation between the vacancy concentration and hydrogen concentration in the Ni-H, Co-H and Pd-H systems. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005;404-406:247-51.
167. Kumnick AJ, Johnson HH. Hydrogen transport through annealed and deformed armco iron. *MT*. 1974;5[5]:1199-206.
168. Kumnick AJ, Johnson HH. Deep trapping states for hydrogen in deformed iron. *Acta Metallurgica*. 1980;28[1]:33-9.
169. Ejaz A, Lu Z, Chen J, Xiao Q, Ru X, Han G, et al. The effects of hydrogen on anodic dissolution and passivation of iron in alkaline solutions. *Corrosion Science*. 2015;101:165-81.
170. Modiano S, Carreno JAV, Fugivara CS, Torresi RM, Vivier V, Benedetti AV, et al. Changes on iron electrode surface during hydrogen permeation in borate buffer solution. *Electrochimica Acta*. 2008;53:3670-9.
171. Ejaz A, Xiao Q, Chen J, Han G, Lu Z. Effects of Hydrogen on the Surface Films Formed on Iron in Pure Water at Various Temperatures. *ECS Transactions*. 2016;72:23-30.
172. Qiao LJ, Luo JL. Hydrogen-Facilitated Anodic Dissolution of Austenitic Stainless Steels. *Corrosion*. 1998;54[4]:281-8.
173. Gu B, Luo J, Mao X. Hydrogen-Facilitated Anodic Dissolution-Type Stress Corrosion Cracking of Pipeline Steels in Near-Neutral pH Solution. *Corrosion*. 1999;55[1]:96-106.
174. Yang Q, Luo JL. The hydrogen-enhanced effects of chloride ions on the passivity of type 304 stainless steel. *Electrochimica Acta*. 2000;45[24]:3927-37.
175. Ningshen S, Mudali UK. Hydrogen effects on pitting corrosion and semiconducting properties of nitrogen-containing type 316L stainless steel. *Electrochimica Acta*. 2009;54[26]:6374-82.
176. Yang MZ, Yang Q, Luo JL. Effects of hydrogen on passive film and corrosion of AISI 310 stainless steel. *Corrosion Science*. 1999;41:741-5.

177. Yao Y, Qiao LJ, Volinsky AA. Hydrogen effects on stainless steel passive film fracture studied by nanoindentation. *Corrosion Science*. 2011;53[9]:2679-83.
178. Brug GJ. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1984;176:275-95.
179. Hsu CH, Mansfeld F. Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance. *Corrosion*. 2001;57[9]:747-8.
180. Yu JG, Luo JL, Norton PR. Effects of hydrogen on the electronic properties and stability of the passive films on iron. *Applied Surface Science*. 2001;177:129-38.
181. Martini EMA, Muller IL. Characterization of the film formed on iron in borate solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Science*. 2000;12.
182. Sato N. *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*. Elsevier Science; 1998. 412 p.
183. Hakiki NE. Electronic Structure of Passive Films Formed on Molybdenum-Containing Ferritic Stainless Steels. *J Electrochem Soc*. 1996;143[10]:3088.
184. Jang H, Oh K-N, Ahn S, Kwon H. Determination of the Diffusivity of Cation Vacancy in a Passive Film of Ni Using Mott-Schottky Analysis and in-situ Ellipsometry. *Metals and Materials International*. 2014;20[2]:277-83.
185. Vignal V, Valot C, Oltra R, Verneau M, Coudreuse L. Analogy between the effects of a mechanical and chemical perturbation on the conductivity of passive films. *Corrosion Science*. 2002;44:1477-96.
186. Huang Y. Effects of hydrogen and surface dislocation on active dissolution of deformed 304 austenitic stainless steel in acid chloride solution. *Materials Science and Engineering A*. 2011;528:1882-8.
187. Modiano S, Carreño JA, Fugivara CS, Benedetti AV, Mattos OR. Effect of hydrogen charging on the stability of SAE 10B22 steel surface in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 2005;51[4]:641-8.
188. Gavriljuk VG, Shivanyuk VN, Foct J. Diagnostic experimental results on the hydrogen embrittlement of austenitic steels. *Acta Materialia*. 2003;51[5]:1293-305.
189. Li MC, Cheng YF. Mechanistic investigation of hydrogen-enhanced anodic dissolution of X-70 pipe steel and its implication on near-neutral pH SCC of pipelines. *Electrochimica Acta*. 2007;52[28]:8111-7.
190. Yashiro H, Pound B, Kumagai N, Tanno K. The effect of permeated hydrogen on the pitting of 304 stainless steel. *Corrosion Science*. 1998;40[4/5]:781-91.
191. Wang X-Z, Luo H, Luo J-L. Effects of hydrogen and stress on the electrochemical and passivation behaviour of 304 stainless steel in simulated PEMFC environment. *Electrochimica Acta*. 2019;293:60-77.
192. Zeng YM, Luo JL, Norton PR. New Interpretation of the Effect of Hydrogen on the Ion Distributions and Structure of Passive Films on Microalloyed Steel. *J Electrochem Soc*. 2004;151[6]:B291.

193. Gaudin C. Etude des mécanismes associés au rochet cyclique d'un acier austénitique AISI 316L [Thèse]. Université de Technologie de Compiègne; 2002.
194. Feaugas X. On the origin of the tensile flow stress in the stainless steel AISI 316L at 300 K: back stress and effective stress. *Acta Materialia*. 1999;47[13]:3617-32.
195. Yella P, Pinnoju V, Rajulapati KV, Kiran PP, Buddu RK, Raole PM, et al. Structural Details of Laser Treated SS 304 and SS 316L(N) Plates. *Procedia Engineering*. 2014;86:27-33.
196. Pinedo CE, Tschiptschin AP. Low temperature plasma carburizing of AISI 316L austenitic stainless steel and AISI F51 duplex stainless steel. *Rem: Rev Esc Minas*. 2013;66[2]:209-14.
197. Kobayashi S, Kobayashi R, Watanabe T. Control of grain boundary connectivity based on fractal analysis for improvement of intergranular corrosion resistance in SUS316L austenitic stainless steel. *Acta Materialia*. 2016;102:397-405.
198. Pešička J, Dronhofer A, Eggeler G. Free dislocations and boundary dislocations in tempered martensite ferritic steels. *Materials Science and Engineering: A*. 2004;387-389:176-80.
199. Priester L. Les joint de grains : de la théorie à l'ingénierie. EDP Sciences ed. 2006. 484 p. [Science des matériaux].
200. Neuhaus R, Buchhagen P, Schwink C. Dislocation densities as determined by TEM in [100] and [111] CuMn crystals. *Scripta Metallurgica*. 1989;23[5]:779-84.
201. Gutierrez-Urrutia I, Raabe D. Dislocation density measurement by electron channeling contrast imaging in a scanning electron microscope. *Scripta Materialia*. 2012;66[6]:343-6.
202. Kim K, Lee J, Kim H, Lee Z. Quantitative Evaluation of Dislocation Density in Epitaxial GaAs Layer on Si Using Transmission Electron Microscopy. *Applied Microscopy*. 2014;44[2]:74-8.
203. McCall JL, Mueller WM, éditeurs. *Microstructural Analysis* [Internet]. Boston, MA: Springer US; 1973 [cité 24 sept 2020]. Disponible sur: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-8693-7>
204. Akiyama E, Li S. Electrochemical hydrogen permeation tests under galvanostatic hydrogen charging conditions conventionally used for hydrogen embrittlement study. *Corrosion Reviews*. 2015;11.
205. Ichiba M, Takai K, Sakai J. Effects of Test Conditions on Corrosion Reactions and Hydrogen Absorption in Hydrogen Embrittlement Tests Using an Ammonium Thiocyanate Solution. *ISIJ International*. 2016;56[3]:397-404.
206. Frappart S. Des éléments de compréhension sur les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène dans les aciers martensitiques trempés et revenus à haute limite d'élasticité [Thèse]. La Rochelle Université; 2011.
207. Frappart S, Oudriss A, Feaugas X, Creus J, Bouhattate J, Thébault F, et al. Hydrogen trapping in martensitic steel investigated using electrochemical permeation and thermal desorption spectroscopy. *Scripta Materialia*. 2011;65[10]:859-62.
208. Magonov S, Alexander J. *Compositional Mapping of Materials with Single-Pass Kelvin Force Microscopy*. Agilent Technologies; 2010.

209. SPM Probes and Accessories. AppNano; 2017.
210. Nonnenmacher M, O'Boyle MP, Wickramasinghe HK. Kelvin probe force microscopy. *Appl Phys Lett*. 1991;58[25]:2921-3.
211. Melitz W, Shen J, Kummel AC, Lee S. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surface Science Reports*. 2011;66[1]:1-27.
212. Sadewasser S, Villanueva G, Plaza JA. Special cantilever geometry for the access of higher oscillation modes in atomic force microscopy. *Appl Phys Lett*. 2006;89[3]:033106.
213. Rudomilova D, Prošek T, Luckeneder G. Techniques for investigation of hydrogen embrittlement of advanced high strength steels. *Corrosion Reviews*. 2018;36[5]:413-34.
214. Rohwerder M, Turcu F. High-resolution Kelvin probe microscopy in corrosion science: Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) versus classical scanning Kelvin probe (SKP). *Electrochimica Acta*. 2007;53[2]:290-9.
215. Benaïoun NE, Maafa I, Florentin A, Denys E, Hakiki NE, Moulayat N, et al. Time dependence of the natural passivation process on AISI 304 in an alkaline medium: Atomic force microscopy and scanning Kelvin probe force microscopy as additional tools to electrochemical impedance spectroscopy. *Applied Surface Science*. 2018;436:646-52.
216. Schmutz P. Characterization of AA2024-T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy. *J Electrochem Soc*. 1998;145[7]:2285.
217. Schmutz P. Corrosion Study of AA2024-T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy and In Situ Atomic Force Microscopy Scratching. *J Electrochem Soc*. 1998;145[7]:2295.
218. Evers S, Senöz C, Rohwerder M. Spatially resolved high sensitive measurement of hydrogen permeation by scanning Kelvin probe microscopy. *Electrochimica Acta*. 2013;110:534-8.
219. Senöz C, Evers S, Stratmann M, Rohwerder M. Scanning Kelvin Probe as a highly sensitive tool for detecting hydrogen permeation with high local resolution. *Electrochemistry Communications*. 2011;13:1542-5.
220. Hua Z, Zhu S, An B, Iijima T, Gu C, Zheng J. The finding of hydrogen trapping at phase boundary in austenitic stainless steel by scanning Kelvin probe force microscopy. *Scripta Materialia*. 2019;162:219-22.
221. Larignon C, Alexis J, Andrieu E, Lacroix L, Odemer G, Blanc C. Investigation of Kelvin probe force microscopy efficiency for the detection of hydrogen ingress by cathodic charging in an aluminium alloy. *Scripta Materialia*. avr 2013;68[7]:479-82.
222. Larignon C, Alexis J, Andrieu E, Lacroix L, Odemer G, Blanc C. Combined Kelvin probe force microscopy and secondary ion mass spectrometry for hydrogen detection in corroded 2024 aluminium alloy. *Electrochimica Acta*. 2013;110:484-90.
223. Örnek C, Leygraf C, Pan J. On the Volta potential measured by SKPFM – fundamental and practical aspects with relevance to corrosion science. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2019;54[3]:185-98.
224. Oudriss A, Martin F, Feugas X. Chapitre 11. Techniques expérimentales de dosage et de détection de l'hydrogène. In: *Couplage « mécanique-microstructure-corrosion »*. Christine Blanc et Isabelle Aubert. ISTE; 2018. p. 269-98.

225. Hatano Y, Shi J, Yoshida N, Futagami N, Oya Y, Nakamura H. Measurement of deuterium and helium by glow-discharge optical emission spectroscopy for plasma-surface interaction studies. *Fusion Engineering and Design*. 2012;87[7-8]:1091-4.
226. Dumerval M. Effet des défauts d'implantation sur la corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée [Thèse]. Université de Grenoble; 2015.
227. Pushilina NS, Kudiiarov VN, Nikolaeva AN. Investigation of hydrogen distribution in zirconium alloy by means glow discharge optical emission spectroscopy. *The 9th International Forum on Strategic Technology*. 2014;489-91.
228. Uemura M, Yamamoto T, Fushimi K, Aoki Y, Shimizu K, Habazaki H. Depth profile analysis of thin passive films on stainless steel by glow discharge optical emission spectroscopy. *Corrosion Science*. 2009;51:1554-9.
229. Barnoush A. Hydrogen embrittlement, revisited by in situ electrochemical nanoindentation [Thèse]. Universität des Saarlandes; 2007.
230. Fischer-Cripps AC. *The IBIS handbook of nanoindentation*. Forestville, NSW: Fischer-Cripps Laboratories; 2009.
231. Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res*. 1992;7[6]:1564-83.
232. Oliver WC, Pharr GM. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J Mater Res*. 2004;19[1]:18.
233. Baroux B. Chapitre 10 : Le phénomène de passivité. In: *La corrosion des métaux - passivité et corrosion localisée*. Dunod; 2014. p. 119-28.
234. Boudinar Y, Belmokre K, Touzet M, Devos O, Puiggali M. Investigation of the passivation process of plastically deformed 316L stainless steel using the high frequency capacitance obtained by EIS. *Materials and Corrosion*. 2019;70[2]:206-15.
235. Fattah-alhosseini A. Passivity of AISI 321 stainless steel in 0.5M H₂SO₄ solution studied by Mott-Schottky analysis in conjunction with the point defect model. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016;9:1342-8.
236. Boissy C. Transport de matière au sein du film passif – Développement d'une méthodologie sélective corrélant les Point Defect Model et les modèles descriptifs [Thèse]. [Lyon]: INSA Lyon; 2014.
237. Kong D, Dong C, Ni X, Zhang L, Luo H, Li R, et al. Superior resistance to hydrogen damage for selective laser melted 316L stainless steel in a proton exchange membrane fuel cell environment. *Corrosion Science*. 2020;166:108425.
238. Keddam M, Krarti M, Pallotta C. Some Aspects of the Fluctuations of the Passive Current on Stainless Steel in Presence of Chlorides—Their Relation to the Probabilistic Approach of Pitting Corrosion. *Corrosion*. 1987;43[8]:454-8.
239. Maurice V. XPS and STM Study of Passive Films Formed on Fe-22Cr(110) Single-Crystal Surfaces. *J Electrochem Soc*. 1996;143[4]:1182.

240. Castle JE, Qiu JH. Co-ordinated study of the passivation of alloy steels by plasma source mass spectrometry and X-Ray photoelectron spectroscopy - I. Characterization of the passive film. *Corrosion Science*. 1989;29[5]:591-603.
241. Ge H-H, Xu X-M, Zhao L, Song F, Shen J, Zhou G-D. Semiconducting behavior of passive film formed on stainless steel in borate buffer solution containing sulfide. *J Appl Electrochem*. 2011;41[5]:519-25.
242. Ge H-H, Zhou G-D, Wu W-Q. Passivation model of 316 stainless steel in simulated cooling water and the effect of sulfide on the passive film. *Applied Surface Science*. 2003;211[1-4]:321-34.
243. Kobayashi A, Mizutani K, Wakatsuki N, Maeda Y. Changes of Electrical Impedance Characteristic of Pork in Heating Process. *IPCBEE*. 2013;50:74-8.
244. Boissy C, Ter-Ovanessian B, Normand B. Correlation between predictive and descriptive models to characterize the passive film – Study of pure chromium by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2015;174:430-7.
245. Mohammadi F, Nickchi T, Attar MM, Alfantazi A. EIS study of potentiostatically formed passive film on 304 stainless steel. *Electrochimica Acta*. 2011;56[24]:8727-33.
246. Wallinder D, Pan J, Leygraf C, Deblanc-Bauer A. EIS and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation. *Corrosion Science*. 1999;41:275-89.
247. Rondelli G. In vitro corrosion study by EIS of a nickel-free stainless steel for orthopaedic applications. *Biomaterials*. 2005;26[7]:739-44.
248. Jüttner K. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces. *Electrochimica Acta*. 1990;35[10]:1501-8.
249. Beaunier L, Epelboin I, Lestrade JC, Takenouti H. Etude électrochimique, et par microscopie électronique à balayage, du fer recouvert de peinture. *Surface Technology*. 1976;4[3]:237-54.
250. Naderi R, Mahdavian M, Attar MM. Electrochemical behavior of organic and inorganic complexes of Zn(II) as corrosion inhibitors for mild steel: Solution phase study. *Electrochimica Acta*. 2009;54[27]:6892-5.
251. Igual Muñoz A, Casabán Julián L. Influence of electrochemical potential on the tribocorrosion behaviour of high carbon CoCrMo biomedical alloy in simulated body fluids by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2010;55[19]:5428-39.
252. Baroux B. Chapitre 11 : Physique des films passifs. In: *La corrosion des métaux - passivité et corrosion localisée*. Dunod; 2014. p. 139-64.
253. Gelderman K, Lee L, Donne SW. Using the Mott–Schottky Equation. *Journal of Chemical Education*. 2007;84[4]:685-8.
254. Gomes WP, Vanmaekelbergh D. Impedance spectroscopy at semiconductor electrodes: Review and recent developments. *Electrochimica Acta*. 1996;41[7-8]:967-73.
255. Gomes WP, Cardon F. Electron energy levels in semiconductor electrochemistry. *Progress in Surface Science*. 1982;12[2]:155-215.

256. Freire L, Carmezim MJ, Ferreira MGS, Montemor MF. The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study. *Electrochimica Acta*. 2010;55[21]:6174-81.
257. Paola AD. Semiconducting properties of passive films on stainless steels. *Electrochimica Acta*. 1989;34[2]:203-10.
258. Ahn SJ, Kwon HS. Effects of solution temperature on electronic properties of passive film formed on Fe in pH 8.5 borate buffer solution. *Electrochimica Acta*. 2004;49[20]:3347-53.
259. Urquidi-Macdonald M. Theoretical Analysis of the Effects of Alloying Elements on Distribution Functions of Passivity Breakdown. *J Electrochem Soc*. 1989;136[4]:961.
260. Haupt S, Strehblow HH. The formation of the passive layer on Cr in 0.5 M H₂SO₄ - A combined electrochemical and surface analytical study. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1987;228:365-92.
261. Hirschorn B, Orazem ME, Tribollet B, Vivier V, Frateur I, Musiani M. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochimica Acta*. 2010;55[21]:6218-27.
262. Hirschorn B, Orazem ME, Tribollet B, Vivier V, Frateur I, Musiani M. Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films. *Journal of The Electrochemical Society*. 2010;157[12]:458-63.
263. Cui Z, Wang L, Ni H, Hao W, Man C, Chen S, et al. Influence of temperature on the electrochemical and passivation behavior of 2507 super duplex stainless steel in simulated desulfurized flue gas condensates. *Corrosion Science*. 2017;118:31-48.
264. Devos O, Pébère N, Vignal V, Vivier V. Chapitre 20 : Méthodes électrochimiques locales. In: Couplage « mécanique-microstructure-corrosion ». Christine Blanc et Isabelle Aubert. ISTE; 2018. p. 503-27.
265. Verchère L, Aubert I, Devos O. Influence of the crystallographic orientation on the electrochemical reactivity measured by Scanning Electrochemical Microscopy on nickel-based alloy 600. *Electrochimica Acta*. 2019;313:292-302.
266. Trinh D, Vosgien-Lacombe C, Bouvet G, Mallarino S, Touzain S. Use of ionic liquids in SECM experiments to distinguish effects of temperature and water in organic coating swelling. *Progress in Organic Coatings*. 2020;139:105438.
267. Trinh D, Keddam M, Nóvoa XR, Vivier V. Characterization of adsorbates by transient measurements in Scanning Electrochemical Microscopy. *Electrochimica Acta*. 2014;131:28-35.
268. Moreira R, Schütz MK, Libert M, Tribollet B, Vivier V. Influence of hydrogen-oxidizing bacteria on the corrosion of low carbon steel: Local electrochemical investigations. *Bioelectrochemistry*. 2014;97:69-75.
269. Schaller RF, Thomas S, Birbilis N, Scully JR. Spatially resolved mapping of the relative concentration of dissolved hydrogen using the scanning electrochemical microscope. *Electrochemistry Communications*. 2015;51:54-8.

270. Lafouresse MC, de Bonfils-Lahovary M-L, Laffont L, Blanc C. Hydrogen mapping in an aluminum alloy using an alternating current scanning electrochemical microscope (AC-SECM). *Electrochemistry Communications*. 2017;80:29-32.
271. Olefjord I, Clayton CR. Surface composition of stainless steel during active dissolution and passivation. *ISIJ International*. 1991;31[2]:134-41.
272. Biesinger MC, Payne BP, Grosvenor AP, Lau LWM, Gerson AR, Smart RStC. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*. 2011;257[7]:2717-30.
273. Graat S. Quantitative analysis of overlapping XPS peaks by spectrum reconstruction: determination of the thickness and composition of thin iron oxide films. *Surf Interface Anal*. 1998;10.
274. Yamashita T, Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. *Applied Surface Science*. 2008;254[8]:2441-9.
275. Ghods P, Isgor OB, Brown JR, Bensebaa F, Kingston D. XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties. *Applied Surface Science*. 2011;257[10]:4669-77.
276. Peng H. Composition chimique et nanostructure des films passifs formés sur acier inoxydable austénitique: effet du molybdène [Thèse]. [Paris centre]: Université Pierre et Marie Curie; 2014.
277. Leygraf C, Hultquist G, Olefjord I, Elfström B-O, Knyazheva VM, Plaskeyev AV, et al. Selective dissolution and surface enrichment of alloy components of passivated Fe₁₈Cr and Fe₁₈Cr₃Mo single crystals. *Corrosion Science*. 1979;19:343-57.
278. Kocijan A, Donik Č, Jenko M. Electrochemical and XPS studies of the passive film formed on stainless steels in borate buffer and chloride solutions. *Corrosion Science*. 2007;49[5]:2083-98.
279. Moulder JF, Stickle WF, Sobol EP, Bomben KD. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Jill Chastain. Perkin-Elmer Corporation; 1992.
280. Landoulsi J, Genet MJ, Fleith S, Touré Y, Liascukiene I, Méthivier C, et al. Organic adlayer on inorganic materials: XPS analysis selectivity to cope with adventitious contamination. *Applied Surface Science*. 2016;383:71-83.
281. Greczynski G, Mráz S, Hultman L, Schneider JM. Unintentional carbide formation evidenced during high-vacuum magnetron sputtering of transition metal nitride thin films. *Applied Surface Science*. 2016;385:356-9.
282. De Vito E, Marcus P. XPS study of passive films formed on molybdenum-implanted austenitic stainless steels. *Surf Interface Anal*. 1992;19[1-12]:403-8.
283. Olefjord I. Surface Composition of Stainless Steels during Anodic Dissolution and Passivation Studied by ESCA. *J Electrochem Soc*. 1985;132[12]:2854.
284. Shintani D, Ishida T, Izumi H, Fukutsuka T, Matsuo Y, Sugie Y. XPS studies on passive film formed on stainless steel in a high-temperature and high-pressure methanol solution containing chloride ions. *Corrosion Science*. 2008;50:2840-5.

285. Petran A, Radu T, Culic B, Turcu R. Tailoring the properties of magnetite nanoparticles clusters by coating with double inorganic layers. *Applied Surface Science*. 2016;390:1-6.
286. Hallam PM, Gómez-Mingot M, Kampouris DK, Banks CE. Facile synthetic fabrication of iron oxide particles and novel hydrogen superoxide supercapacitors. *RSC Adv*. 2012;2[16]:6672.
287. Grosvenor AP, Kobe BA, Biesinger MC, McIntyre NS. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surf Interface Anal*. 2004;36[12]:1564-74.
288. Salvi AM, Castle JE, Watts JF, Desimoni E. Peak fitting of the chromium 2p XPS spectrum. *Applied Surface Science*. 1995;90[3]:333-41.
289. Biesinger MC, Brown C, Mycroft JR, Davidson RD, McIntyre NS. X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds. *Surf Interface Anal*. 2004;36[12]:1550-63.
290. Zuili D. Etude in situ par microscopie à effet tunnel de la structure de films passifs formés sur Cr(110) et Ni(111) et de la corrosion localisée par piqûres sur Ni(111) passivé [Thèse]. Université Paris XI; 1998.
291. Biesinger MC, Lau LWM, Gerson AR, Smart RStC. The role of the Auger parameter in XPS studies of nickel metal, halides and oxides. *Phys Chem Chem Phys*. 2012;14[7]:2434.
292. Castle JE. The Application of ICP-MS and XPS to Studies of Ion Selectivity during Passivation of Stainless Steels. *J Electrochem Soc*. 1990;137[7]:2031.
293. Oh K, Ahn S, Eom K, Jung K, Kwon H. Observation of passive films on Fe-20Cr-xNi (x=0, 10, 20wt.%) alloys using TEM and Cs-corrected STEM-EELS. *Corrosion Science*. 2014;79:34-40.
294. Silverstein R, Eliezer D, Boellinghaus Th. Hydrogen-trapping mechanisms of TIG-welded 316L austenitic stainless steels. *J Mater Sci*. 2018;53[14]:10457-68.
295. Omura T, Nakamura J, Hirata H, Jotoku K, Ueyama M, Osuki T, et al. Effect of Surface Hydrogen Concentration on Hydrogen Embrittlement Properties of Stainless Steels and Ni Based Alloys. *ISIJ International*. 2016;56[3]:405-12.
296. Bacher J-P, Benvenuti C, Chiggiato P, Reinert M-P, Sgobba S, Brass A-M. Thermal desorption study of selected austenitic stainless steels. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2003;21[1]:167-74.
297. Puydebois S. Fragilisation par l'hydrogène en fatigue oligocyclique de l'Inconel 718 issu d'un procédé de fabrication additive (LBM) [Thèse]. Université Grenoble Alpes (ComUE); 2019.
298. Matsumoto R, Riku M, Taketomi S, Miyazaki N. Hydrogen-Grain Boundary Interaction in Fe, Fe-C, and Fe-N Systems. *Progress in Nuclear Science and Technology*. 2011;2:9-15.
299. Nazarov A, Vucko F, Thierry D. Scanning Kelvin Probe for detection of the hydrogen induced by atmospheric corrosion of ultra-high strength steel. *Electrochimica Acta*. 2016;216:130-9.
300. Rohwerder M, Benndorf C. H/Cu(110): kinetics of reconstruction and de-reconstruction. *Surface Science*. 1994;307-309:789-97.

301. Li M, Guo LQ, Qiao LJ, Bai Y. The mechanism of hydrogen-induced pitting corrosion in duplex stainless steel studied by SKPFM. *Corrosion Science*. 2012;60:76-81.
302. Hua Z, An B, Iijima T, Gu C, Zheng J. The finding of crystallographic orientation dependence of hydrogen diffusion in austenitic stainless steel by scanning Kelvin probe force microscopy. *Scripta Materialia*. 2017;131:47-50.
303. Ma ZX, Xiong XL, Zhang LN, Zhang ZH, Yan Y, Su YJ. Experimental study on the diffusion of hydrogen along individual grain boundaries in nickel. *Electrochemistry Communications*. 2018;92:24-8.
304. Zang D, Maroevic P, McLellan RB. Hydrogen-induced vacancies on metal surfaces. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1999;60[10]:1649-54.
305. Roy TK, Balasubramaniam R, Ghosh A. Determination of oxygen and nitrogen diffusivities in titanium aluminides by subscale microhardness profiling. *Scripta Materialia*. 1996;34[9]:1425-30.
306. Barnoush A, Vehoff H. Electrochemical nanoindentation: A new approach to probe hydrogen/deformation interaction. *Scripta Materialia*. 2006;55[2]:195-8.
307. Murakami Y, Kanazaki T, Mine Y. Hydrogen Effect against Hydrogen Embrittlement. *Metall and Mat Trans A*. 2010;41[10]:2548-62.
308. Liu Q, Atrens AD, Shi Z, Verbeken K, Atrens A. Determination of the hydrogen fugacity during electrolytic charging of steel. *Corrosion Science*. 2014;87:239-58.
309. Atrens A, Liu Q, Tapia-Bastidas C, Gray E, Irwanto B, Venezuela J, et al. Influence of Hydrogen on Steel Components for Clean Energy. *Corros Mater Degrad*. 2018;1[1]:3-26.
310. Thomas GJ, Drotning WD. Hydrogen induced lattice expansion in nickel. *MTA*. 1983;14[8]:1545-8.
311. Kirchheim R, Pundt A. Hydrogen in Metals. In: *Physical Metallurgy* [Internet]. Elsevier; 2014 [cité 11 mai 2020]. p. 2597-705. Disponible sur: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444537706000253>
312. Krukowski M, Baranowski B. Absorption and desorption of hydrogen in manganese and manganese-nickel alloys in high pressure conditions. Formation of manganese hydride. *Journal of the Less Common Metals*. 1976;49:385-98.
313. Peisl H. Lattice strains due to hydrogen in metals. In: Alefeld G, Völkl J, éditeurs. *Hydrogen in Metals I* [Internet]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1978 [cité 11 mai 2020]. p. 53-74. [Amelinckx S, Chebotayev VP, Gomer R, Ibach H, Letokhov VS, Lotsch HKV, et al. *Topics in Applied Physics*; vol. 28]. Disponible sur: http://link.springer.com/10.1007/3540087052_42
314. Martinavičius A, Abrasonis G, Scheinost AC, Danoix R, Danoix F, Stinville JC, et al. Nitrogen interstitial diffusion induced decomposition in AISI 304L austenitic stainless steel. *Acta Materialia*. 2012;60[10]:4065-76.
315. Templier C, Stinville JC, Villechaise P, Renault PO, Abrasonis G, Rivière JP, et al. On lattice plane rotation and crystallographic structure of the expanded austenite in plasma nitrided AISI 316L steel. *Surface and Coatings Technology*. 2010;204[16-17]:2551-8.

316. Manova D, Lutz J, Gerlach JW, Neumann H, Mändl S. Relation between lattice expansion and nitrogen content in expanded phase in austenitic stainless steel and CoCr alloys. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205:S290-3.
317. Galdikas A, Moskaliuviene T. Modeling of stress induced nitrogen diffusion in nitrided stainless steel. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205[12]:3742-6.
318. Somers MAJ, Christiansen T. Kinetics of microstructure evolution during gaseous thermochemical surface treatment. *J Phs Eqil and Diff*. 2005;26[5]:520-8.
319. Williamson GK, Hall WH. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*. 1953;1[1]:22-31.
320. Mogilny GS, Teus SM, Shyvanyuk VN, Gavriljuk VG. Plastic deformation and phase transformations in austenitic steels in the course of hydrogen charging and subsequent mechanical tests. *Materials Science and Engineering: A*. 2015;648:260-4.
321. Mogilny GS, Shyvaniuk VN, Teus SM, Ivaskevich LM, Gavriljuk VG. On a mechanism for enhanced hydrogen flux along grain boundaries in metals. *Acta Materialia*. 2020;194:516-21.
322. Wang D, Lu X, Deng Y, Wan D, Li Z, Barnoush A. Effect of hydrogen-induced surface steps on the nanomechanical behavior of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy revealed by in-situ electrochemical nanoindentation. *Intermetallics*. nov 2019;114:2019.
323. Wang D, Lu X, Wan D, Li Z, Barnoush A. In-situ observation of martensitic transformation in an interstitial metastable high-entropy alloy during cathodic hydrogen charging. *Scripta Materialia*. 2019;173:56-60.
324. Feaugas X, Gaudin C. Ratchetting process in the stainless steel AISI 316L at 300 K: an experimental investigation. *International Journal of Plasticity*. 2004;20[4-5]:643-62.
325. Kirchheim R. On the solute-defect interaction in the framework of a defectant concept. *IJMR*. 2009;100[4]:483-7.
326. Chen YZ, Barth HP, Deutges M, Borchers C, Liu F, Kirchheim R. Increase in dislocation density in cold-deformed Pd using H as a temporary alloying addition. *Scripta Materialia*. 2013;68[9]:743-6.
327. Ramasubramanian N. Analysis of Passive Films on Stainless Steel by Cyclic Voltammetry and Auger Spectroscopy. *J Electrochem Soc*. 1985;132[4]:793.
328. Cheng YF, Luo JL. Passivity and pitting of carbon steel in chromate solutions. *Electrochimica Acta*. 1999;44[26]:4795-804.
329. Lutton K, Scully JR. Kinetics of Oxide Growth of Passive Films on Transition Metals. In: *Encyclopedia of Interfacial Chemistry* [Internet]. Elsevier; 2018 [cité 2 mai 2020]. p. 284-90. Disponible sur: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780124095472135760>
330. Qiao YX, Zheng YG, Ke W, Okafor PC. Electrochemical behaviour of high nitrogen stainless steel in acidic solutions. *Corrosion Science*. 2009;51[5]:979-86.

331. Lee J-B. Effects of alloying elements, Cr, Mo and N on repassivation characteristics of stainless steels using the abrading electrode technique. *Materials Chemistry and Physics*. 2006;99[2-3]:224-34.
332. Engseth P, Scully JC. Repassivation studies on an austenitic stainless steel in chloride solutions. *Corrosion Science*. 1975;15[6-12]:505-19.
333. Escrivà-Cerdán C, Blasco-Tamarit E, García-García DM, García-Antón J, Akid R, Walton J. Effect of temperature on passive film formation of UNS N08031 Cr–Ni alloy in phosphoric acid contaminated with different aggressive anions. *Electrochimica Acta*. 2013;111:552-61.
334. Fernández-Domene RM, Blasco-Tamarit E, García-García DM, García-Antón J. Cavitation corrosion and repassivation kinetics of titanium in a heavy brine LiBr solution evaluated by using electrochemical techniques and Confocal Laser Scanning Microscopy. *Electrochimica Acta*. 2011;58:264-75.
335. Burstein GT, Davenport AJ. The Current-Time Relationship during Anodic Oxide Film Growth under High Electric Field. *J Electrochem Soc*. 1989;136[4]:936-41.
336. Detriche S, Vivegnis S, Vanhumbecq J-F, Felten A, Louette P, Renner FU, et al. XPS fast depth profile of the native oxide layers on AISI 304, 316 and 430 commercial stainless steels and their evolution with time. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2020;146970.
337. Rossi A, Calinski C, Hoppe H-W, Strehblow H-H. A combined ISS and XPS investigation of passive film formation on Fe₅₃Ni. *Surf Interface Anal*. 1992;18[4]:269-76.
338. Maurice V, Yang WP, Marcus P. X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy Study of Passive Films Formed on (100) Fe-18Cr-13Ni Single-Crystal Surfaces. *J Electrochem Soc*. 1998;145[3]:909-20.
339. Thierry D. In-Situ Raman Spectroscopy Combined with X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Nuclear Microanalysis for Studies of Anodic Corrosion Film Formation on Fe-Cr Single Crystals. *J Electrochem Soc*. 1988;135[2]:305.
340. Cahan BD, Chen CT. Questions on the Kinetics of Evolution on Oxide-Covered Metals. *Journal of Electrochemical Society*. 1982;129[4]:700-5.
341. Szklarska-Smialowskak Z, Xia Z. The composition and properties on type 304 stainless steel on exposure to lithiated water at 100-350°C. *Corrosion Science*. 1991;32[5/6]:609-19.
342. Orazem ME, Frateur I, Tribollet B, Vivier V, Marcelin S, Pébère N, et al. Dielectric Properties of Materials Showing Constant-Phase-Element (CPE) Impedance Response. *J Electrochem Soc*. 2013;160[6]:C215-25.
343. Benoit M, Bataillon C, Gwinner B, Miserque F, Orazem ME, Sánchez-Sánchez CM, et al. Comparison of different methods for measuring the passive film thickness on metals. *Electrochimica Acta*. 2016;201:340-7.
344. Kocijan A, Merl DK, Jenko M. The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride. *Corrosion Science*. 2011;53[2]:776-83.
345. Yin Q, Kelsall GH, Vaughan DJ, Brandon NP. Mathematical Models for Time-Dependent Impedance of Passive Electrodes. *J Electrochem Soc*. 2001;148[3]:A200.

346. Chen T, John H, Xu J, Lu Q, Hawk J, Liu X. Influence of surface modifications on pitting corrosion behavior of nickel-base alloy 718. Part 1: Effect of machine hammer peening. *Corrosion Science*. 2013;77:230-45.
347. Córdoba-Torres P, Mesquita TJ, Devos O, Tribollet B, Roche V, Nogueira RP. On the intrinsic coupling between constant-phase element parameters α and Q in electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2012;72:172-8.
348. Hirschorn B, Orazem ME, Tribollet B, Vivier V, Frateur I, Musiani M. Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films. *Journal of The Electrochemical Society*. 2010;157[12]:C452-7.
349. Vignal V, Oltra R, Verneau M, Coudreuse L. Influence of an elastic stress on the conductivity of passive films. *Materials Science and Engineering A*. 2001;A303:173-8.
350. Darowicki K, Krakowiak S, Ślepski P. Selection of measurement frequency in Mott-Schottky analysis of passive layer on nickel. *Electrochimica Acta*. 2006;51[11]:2204-8.
351. Kloppers MJ, Bellucci F, Latanision RM. Electronic Properties and Defect Structure of Fe and Fe-Cr Passive Films. *Corrosion*. 1992;48[3]:229-38.
352. Cheng YF, Yang C, Luo JL. Determination of the diffusivity of point defects in passive films on carbon steel. *Thin Solid Films*. 2002;416[1-2]:169-73.
353. Ahn S, Kwon H. Diffusivity of point defects in the passive film on Fe. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2005;579[2]:311-9.
354. Ernst P, Newman RC. Pit growth studies in stainless steel foils. I. Introduction and pit growth kinetics. *Corrosion Science*. 2002;44[5]:927-41.
355. Fregonese M, Idrissi H, Mazille H, Renaud L, Cetre Y. Initiation and propagation steps in pitting corrosion of austenitic stainless steels: monitoring by acoustic emission. *Corrosion Science*. 2001;43[4]:627-41.
356. Olefjord I, Elfstrom B-O. The Composition of the Surface during Passivation of Stainless Steels. *Corrosion*. 1982;38[1]:46-52.
357. Yang WP. Resistance to Pitting and Chemical Composition of Passive Films of a Fe-17%Cr Alloy in Chloride-Containing Acid Solution. *J Electrochem Soc*. 1994;141[10]:2669.
358. Marcus P, Olefjord I. A round robin on combined electrochemical and AES/ESCA characterization of the passive films on Fe-Cr and Fe-Cr-Mo alloys. *Corrosion Science*. 1988;28[6]:589-602.
359. Kirchheim R, Heine B, Fischmeister H, Hofmann S, Knote H, Stolz U. The passivity of iron-chromium alloys. *Corrosion Science*. 1989;29[7]:899-917.
360. Katona RM, Carpenter JC, Knight AW, Bryan CR, Schaller RF, Kelly RG, et al. Importance of the hydrogen evolution reaction in magnesium chloride solutions on stainless steel. *Corrosion Science*. 2020;177:108935.
361. Zhang K, Zhao X, Chen S, Chang L, Wang J, Bao W, et al. Direct electrolysis of Bunsen reaction product HI/H₂SO₄/H₂O/toluene mixture for hydrogen production: Pt electrode characterization. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43[30]:13702-10.

362. Wongbua-ngam P, Veerasai W, Wilairat P, Kheowan O-U. Model interpretation of electrochemical behavior of Pt/H₂SO₄ interface over both the hydrogen oxidation and oxide formation regions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44[23]:12108-17.
363. Chun J, Jeon S, Kim N, Chun J. The phase-shift method for determining Langmuir and Temkin adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen for the cathodic evolution reaction at the poly- aqueous electrolyte interface. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2005;30[13-14]:1423-36.
364. Gotti G, Evrard D, Fajerweg K, Gros P. Oxygen reduction reaction features in neutral media on glassy carbon electrode functionalized by chemically prepared gold nanoparticles. *J Solid State Electrochem*. 2016;20[6]:1539-50.
365. Xiang Z-P, Tan A-D, Fu Z-Y, Piao J-H, Liang Z-X. Oxygen reduction reaction on single Pt nanoparticle. *Journal of Energy Chemistry*. 2020;49:323-6.
366. Chumillas S, Maestro B, Feliu JM, Climent V. Comprehensive Study of the Enzymatic Catalysis of the Electrochemical Oxygen Reduction Reaction (ORR) by Immobilized Copper Efflux Oxidase (CueO) From *Escherichia coli*. *Front Chem*. 2018;6:358.
367. Badea GE, Aleya L, Mustatea P, Tit DM, Endres L, Bungau S, et al. Chlorate Electrochemical Removal from Aqueous Media Based on a Possible Autocatalytic Mechanism. *Rev Chim*. 2019;70[1]:185-9.
368. Lodhi MJK, Deen KM, Haider W. Corrosion behavior of additively manufactured 316L stainless steel in acidic media. *Materialia*. 2018;2:111-21.
369. Feng K, Wu G, Li Z, Cai X, Chu PK. Corrosion behavior of SS316L in simulated and accelerated PEMFC environments. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36[20]:13032-42.

Annexes

Annexe I.1 : Coefficient de diffusion de l'hydrogène (bibliographie)

Tableau 0-1 : Compilation de données bibliographiques - coefficient de diffusion de l'hydrogène dans des aciers inoxydables austénitiques

Matériau	Méthode	Température (°)	Coefficient (m².s⁻¹)	Référence
304	Micro-dureté	31° 0.1A/m ² 0.5M H ₂ SO ₄ +100ppm arsenate	2,86 10 ⁻¹³	[133]
310	Micro-dureté	31	1,61 10 ⁻¹³	[133]
316	Micro-dureté	31	1,78 10 ⁻¹³	[133]
Fe Cr17 Ni14	Permeation	100° 10mA/cm ² 0.1M NaOH + 5.10- 5M As ₂ O ₃	3,2 10 ⁻¹⁵	[134]
Fe Cr18 Ni11.5	Permeation	100	2,0 10 ⁻¹⁵	[134]
316L	SIMS - JUWE H- Mat 2500 analyzer	95° 50mA/cm ² & 100mA/cm ² 0.1M NaOH	1,67 10 ⁻¹⁴	[123]
316L	SIMS - JUWE H- Mat 2500 analyzer	95° 50mA/cm ² 0.5M H ₂ SO ₄	1,67 10 ⁻¹⁴	[123]
H25N5M Duplex stainless steel (40% γ)	Perméation	25°C 0.1M NaOH 10mA/cm ²	1,4 10 ⁻¹⁶	[135]
FeCr17Ni12	Permeation Devanathan and Stachurski method,	25°C 90A/m ² 0.1M H ₂ SO ₄ + 5.10-5M As ₂ O ₃	1,8 10 ⁻¹⁶	[136]
301	Permeation Devanathan and Stachurski method,	Room temperature - 0.1M H ₂ SO ₄ + 5mg/L NaAsO ₂ 10mA/cm ²	8,0 10 ⁻¹⁶	[137]
310 301LN 201	TDS	50°C 1M H ₂ SO ₄ +20mg/L thiourea	7,35 10 ⁻¹⁵ 1,56 10 ⁻¹⁵ 0,74 10 ⁻¹⁶	[138]
316L	SIMS - JUWE H- Mat 2500 analyzer	450° 140 bar 600° 180 bar	D=6,2.10 ⁻⁷ exp(-53630/RT)	[123]
304L 304LN 310	Gaz - deutérium	150° - 400°	D=4,7.10 ⁻⁷ exp(-12000/RT)	[109]
316L	Gaz	250°-600°	D=7.66.10 ⁻⁸ exp(-42500/RT)	[110]
310	Gaz	199-506°	D=5,15.10 ⁻⁷ exp(-48820/RT)	[111]
301 304 310	Gaz permeation	100°-350° 1atm H ₂	D=1,3.10 ⁻⁷ exp(-49300/RT) D=7,69.10 ⁻⁷ exp(-53300/RT) D=4,16.10 ⁻⁷ exp(-53000/RT)	[112]
304-316	Chargement Gaz	300° - 138MPa	D=8,9.10 ⁻⁷ exp(-53900/RT)	[108]

Annexes

<i>Cr18Mn18N</i> <i>Cr33Ni30Mo1.5N</i> <i>Cr27Ni31Mo6.5N</i> <i>Cr21Ni58Mo20N</i> <i>Cr19Ni25Mo6.5N</i> <i>Cr30Ni59</i> <i>Cr21Ni33</i>	Permeation Devanathan and Stachurski method,	55-85°C 0.1M NaOH + As ₂ O ₃ 10mA.cm ⁻²	D=3,8.10 ⁻⁸ exp(-49310/RT) D=2,79.10 ⁻⁸ exp(-44320/RT) D=3,33.10 ⁻⁸ exp(-41950/RT) D=0,97.10 ⁻⁸ exp(-38100/RT) D=1,16.10 ⁻⁸ exp(-39800/RT) D=0,69.10 ⁻⁸ exp(-50700/RT) D=5,4.10 ⁻⁸ exp(-58000/RT)	[142]
<i>Cr15Ni4N0.1</i> <i>Cr15Ni4N0.2</i> <i>Cr15Ni4N0.3</i>	Permeation Devanathan and Stachurski method,	25°C 30g NaCl + 3g NH ₄ SCN 50A.m ⁻²	3,32 10 ⁻¹⁵ 1,281 10 ⁻¹⁵ 0,584 10 ⁻¹⁵	[140]
<i>316L</i> <i>316LN</i>	Gaz	543K - 100MPa	D=3,55.10 ⁻⁷ exp(-48000/RT) D=3,55.10 ⁻⁷ exp(-51000/RT)	[143]
<i>304</i> <i>316</i>	Gaz	500k-1200k	D=8,225.10 ⁻⁷ exp(-49700/RT) D=6,325.10 ⁻⁷ exp(-47800/RT)	[119]
<i>316L</i> <i>316L N</i> <i>21 6 9</i> <i>21 9 9</i> <i>304</i> <i>321</i>	Gaz	200°-430°C	D=4,79.10 ⁻⁷ exp(-51590/RT) D=4,33.10 ⁻⁷ exp(-50990/RT) D=2,49.10 ⁻⁷ exp(-51150/RT) D=6,33.10 ⁻⁷ exp(-54990/RT) D=6,43.10 ⁻⁷ exp(-53400/RT) D=4,61.10 ⁻⁷ exp(-53790/RT)	[115]
<i>Cr16Ni12</i> <i>Cr17Ni9.5</i> <i>Cr17Ni14</i> <i>Cr18Ni11.5</i> <i>Cr19Ni25Mo7</i> <i>Cr21Ni26</i> <i>Cr21Ni26Mo20</i> <i>Cr30Ni36</i> <i>Cr33Ni30Mo1.5N</i>	Permeation Devanathan and Stachurski method,	25-100°C 0.1M NaOH + As ₂ O ₃ 10mA.cm ⁻²	D=0,99.10 ⁻⁸ exp(-47800/RT) D=6,65.10 ⁻⁸ exp(-55800/RT) D=1,58.10 ⁻⁸ exp(-47800/RT) D=0,08.10 ⁻⁸ exp(-39800/RT) D=0,7.10 ⁻⁸ exp(-41000/RT) D=435.10 ⁻⁸ exp(-54500/RT) D=4,8.10 ⁻⁸ exp(-49100/RT) D=15,9.10 ⁻⁸ exp(-38700/RT) D=1,44.10 ⁻⁸ exp(-44300/RT)	[134]
<i>Fe - γ</i>	Gaz		D=6,63.10 ⁻⁷ exp(-44900/RT)	[141]

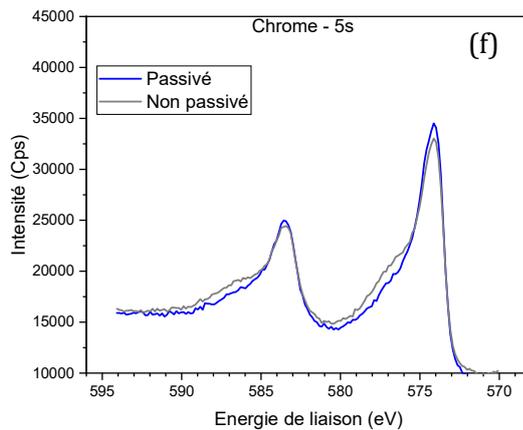
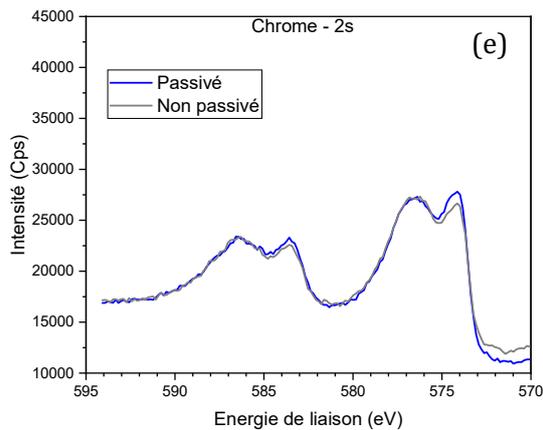
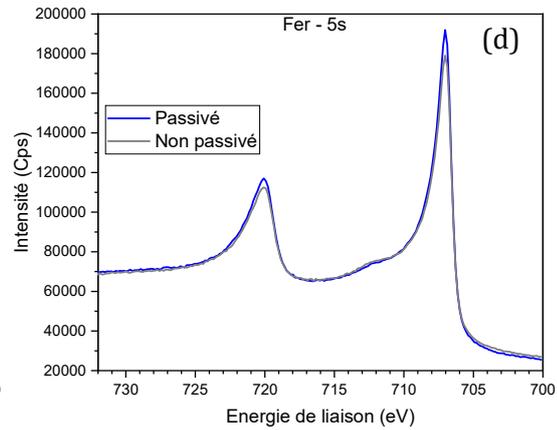
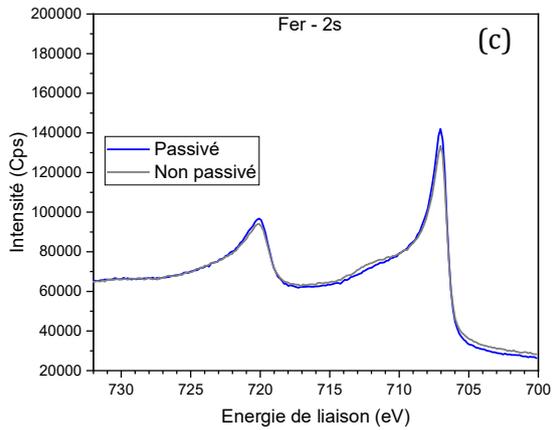
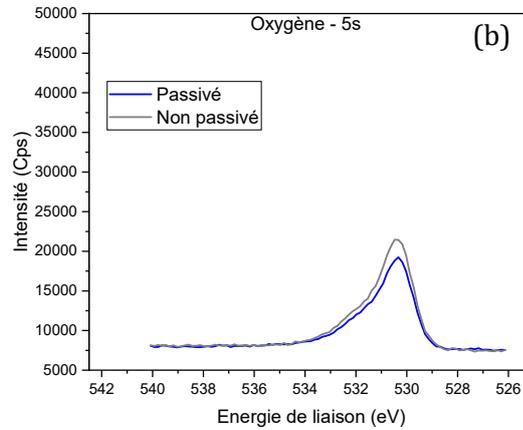
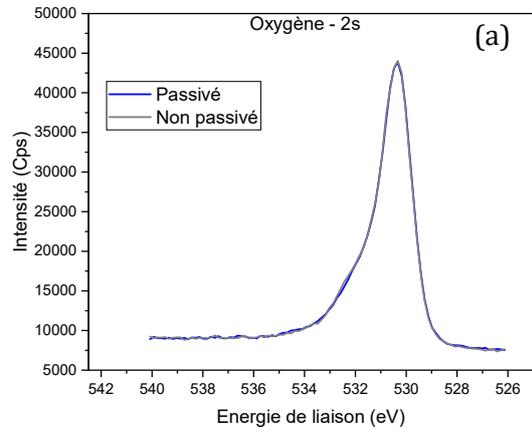
Annexe I.2 : Epaisseur de film passif (bibliographie)

Tableau 0-2 : Compilation de données bibliographiques – épaisseur de films passifs d'aciers inoxydables austénitiques formés dans différentes conditions

<i>Matériau</i>	<i>Méthode</i>	<i>Milieu</i>	<i>Conditions</i>	<i>Epaisseur (nm)</i>	<i>Références</i>
316LVM	XPS et EIS	HNO ₃		2 à 2,7	[246]
316L	XPS	H ₂ SO ₄ (pH 1 ; 3 ; 5)	24h à 0,6V	5,26 (1), 6 (3), 7,98 (5)	[66]
316L	EIS	Tampon Borate	24h à <u>-0,2V</u> et <u>0,1V</u>	1,9 (-0,2), 2,6 (0,1)	[52]
310	SIMS	Tampon Borate	1h à 0,5V _{SCE}	7,6	[88]
310	SIMS	Tampon Borate	2h à 0,7 V _{SCE}	8,0	[89]
304	XPS	0,5M H ₂ SO ₄	Scan	1,6	[144]
304	EIS et Ellipsométrie	0,1M Na ₂ SO ₄	<u>-0,25 et 0,15V_{HgSO4}</u>	2 (-0,25), 2,6 (0,15)	[245]
Fe-20Cr-(0 ; 10 ; 20)Ni	MET	Tampon Borate 50°C	12h à 0,4V _{SCE}	~2,6	[293]
Fe-18Cr-8Ni	Ellipsométrie	1M H ₂ SO ₄	<u>De -0,2V à 0,9V</u>	1 à 2	[34]
304	EIS et Ellipsométrie	1M H ₂ SO ₄ 25°C	30 minutes <u>de 0,1V à 0,9V</u>	0,5 à 1,5	[87]
Fe-(16 ; 20)Cr-(8 ; 24)Ni-(0 ; 6)Mo-1.5Mn	XPS	0,1M HCl + 0,04M NaCl	<u>-0,1V à 0,5V</u>	1,0 (-0,1), 1,5 (0,5)	[271]
47Cr-53Ni	XPS	1M NaOH	5 minutes <u>de -0,5V à 0,84V_{SHE}</u>	De 1 à 6	[337]
Fe-19Cr-13Ni-2.7Mo	XPS, SIMS et CA	0,05M H ₂ SO ₄ + 0,05M NaCl	1h à 0,3V _{SCE}	2	[64]
316L	XPS et CA	Tampon Borate	<u>De 0 à 0,8V</u>	1,24 (0), 4,04 (0,8)	[38]
Fe-18Cr-8Ni	XPS et EIS	Tampon Borate		~2,6	[342]
304	EIS et ellipsométrie	1m H ₂ SO ₄	24h	~0,8	[257]
316	Nano-indentation	Tampon Borate	6h à 0,4V	5,5	[177]
Fe-17Cr	EIS	0,05M Na ₂ SO ₄ (pH 4)	1h à <u>0,1V_{HgSO4}</u>	3	[262]
304	AES	Tampon Borate	2h à <u>-0,3 ; 0,3 et 0,8V</u>	De 0,8 à 1,0	[98]
Fe-18.7Cr-11.2Ni-1.7Mo	XPS	0,1M HCl + 0,4M NaCl	1h à <u>-0,2 et 0,2V</u>	1,0 (-0,2), 1,5 (0,2)	[356]
Fe-21.7Cr-17.3Ni-3.6Mo	XPS	HCl + 0,4M NaCl	1h <u>de -0,4 à 0,2V</u>	De 0,6 à 1,5	[356]
316L	XPS	HCl + 0,4M NaCl	1h à <u>-0,1 et 0,5V</u>	1,0 (-0,1), 1,5 (0,5)	[283]

<i>Fe-18Cr</i> (monocristal)	XPS et AES	1M H ₂ SO ₄	1h à -0,2 ; 0,1 ; 0,5 ; 0,9V _{SCE}	1,2 (-0,2), 1,6 (0,1), 1,8 (0,5), 2,4 (0,9)	[277]
316	XPS	Air	24 à 384h	De 2 à 2,5	[336]
304	XPS	0,5M H ₂ SO ₄	1h à 0,74V _{SHE}	~1,5	[282]
<i>Fe-16.8Cr</i>	XPS et ICP	0,2M H ₂ SO ₄	1h à 0,75 et 0,92V _{SHE}	~1,9 (0,75), ~3,5 (0,92)	[292]
<i>Fe-18.5Cr-9.6Ni-1.8Mn</i>	XPS et ICP	0,2M H ₂ SO ₄	1h à 0,75V _{SHE}	0,82	[292]
<i>Fe-14.9Cr-4Mo</i>	XPS et ICP	0,2M H ₂ SO ₄	1h à 0,92V _{SHE}	~3,4	[292]
<i>Fe-17Cr-14.5Ni-2.3Mo</i>	XPS	0,05M H ₂ SO ₄	2h à 0,5V	1,9	[276]
<i>Fe-16.5Cr</i>	XPS	0,05M H ₂ SO ₄ - 0,02M NaCl	1h à 0,5V	2,6 (H ₂ SO ₄), 4,0 (NaCl)	[357]
<i>Fe-16.8Cr</i>	XPS et AES	0,05M H ₂ SO ₄	1h à 0,74V	2,4	[358]
<i>Fe-14.9Cr-4Mo</i>	XPS et AES	0,05M H ₂ SO ₄	1h à 0,74V	~2,2	[358]
<i>Fe-18Cr</i>	XPS	0,05M H ₂ SO ₄	28h à 0,75V	2,3	[54]
<i>Fe-22Cr</i> (monocristal {110})	XPS	1h à 0,74V	2h à 0,5V	1,6	[239]
<i>Fe-18Cr</i>	XPS et Raman	1M KOH	1h à 0,2V	3,5	[339]
<i>Fe-18Cr-13Ni</i> (monocristal {110})	XPS et STM	0,05M H ₂ SO ₄	2h à 0,5V	2,4	[80]
<i>Fe-17Cr-14.5Ni-2.3Mo</i> (monocristal {100})	XPS et SIMS	0,05M H ₂ SO ₄	0h ; 2h et 20h à 0,5V _{SHE}	1,7 (0), 1,9 (2), 1,8 (20)	[83]

Annexe IV.1 : Comparaison des spectres XPS du film d'oxyde formé en milieu Borate et du film natif



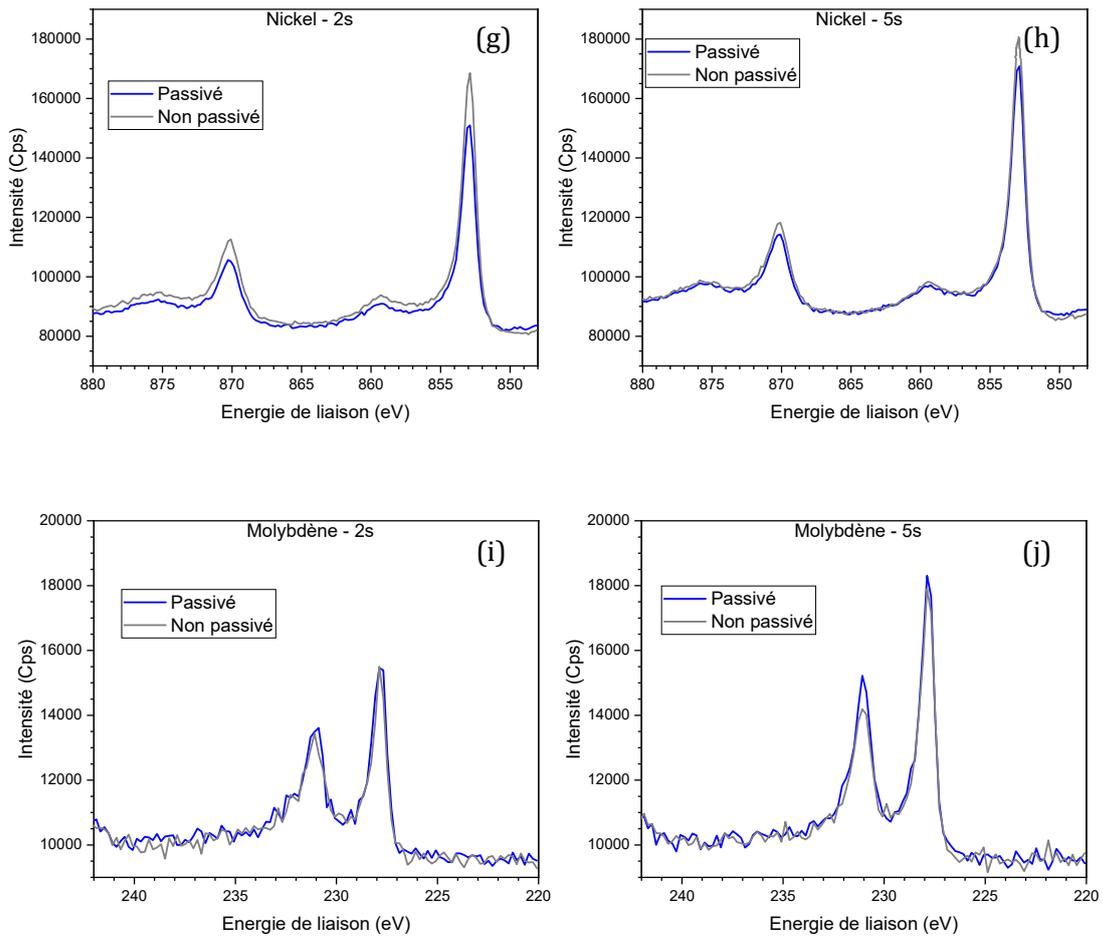
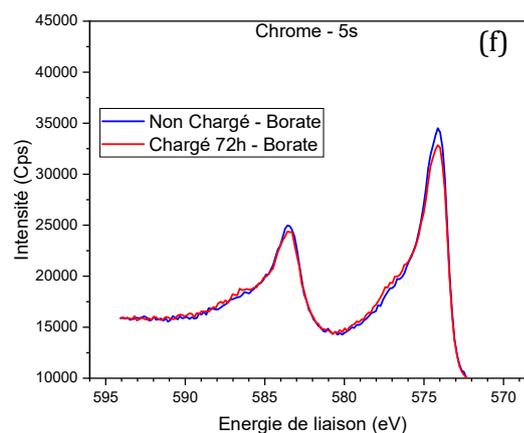
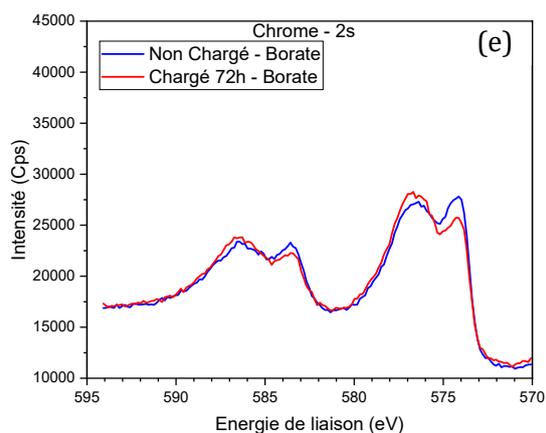
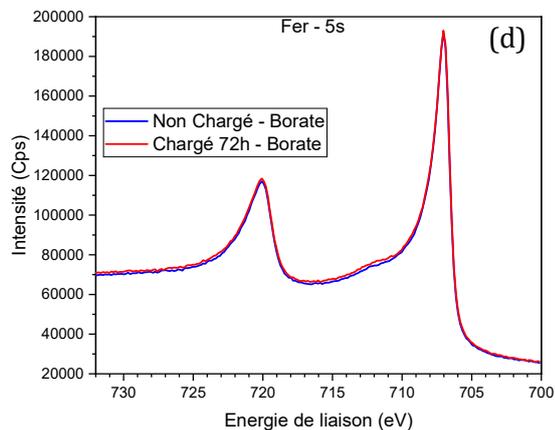
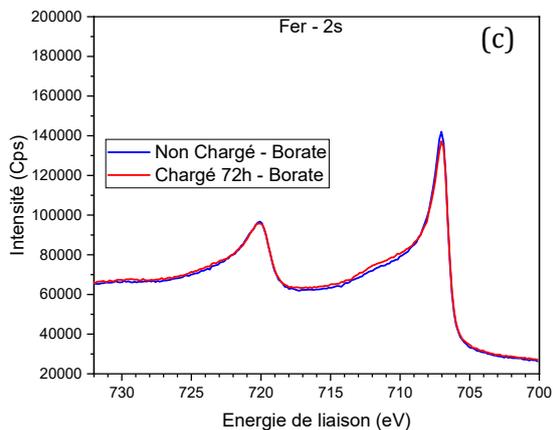
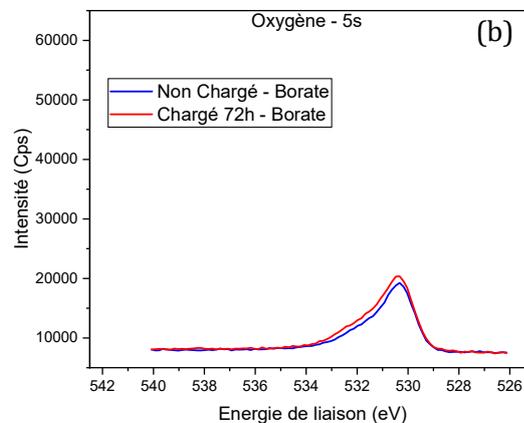
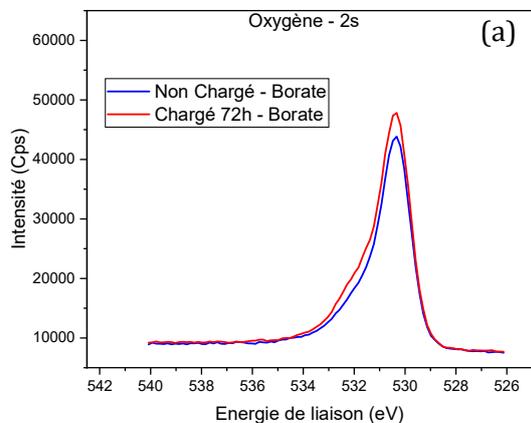


Figure 0-1 : Comparaison entre un échantillon non passivé (film natif) et un échantillon passivé en milieu Borate des spectres XPS de a-b) Oxygène (à 2 et 5 secondes d'abrasion) c-d) Fer (à 2 et 5 secondes d'abrasion) e-f) Chrome à 2 et 5 secondes d'abrasion) g-h) Nickel (à 2 et 5 secondes d'abrasion) i-j) Molybdène (à 2 et 5 secondes d'abrasion)

Annexe IV.2 : Comparaison des spectres XPS du film d'oxyde formé en milieu Borate sur échantillon non chargé et chargé 72h



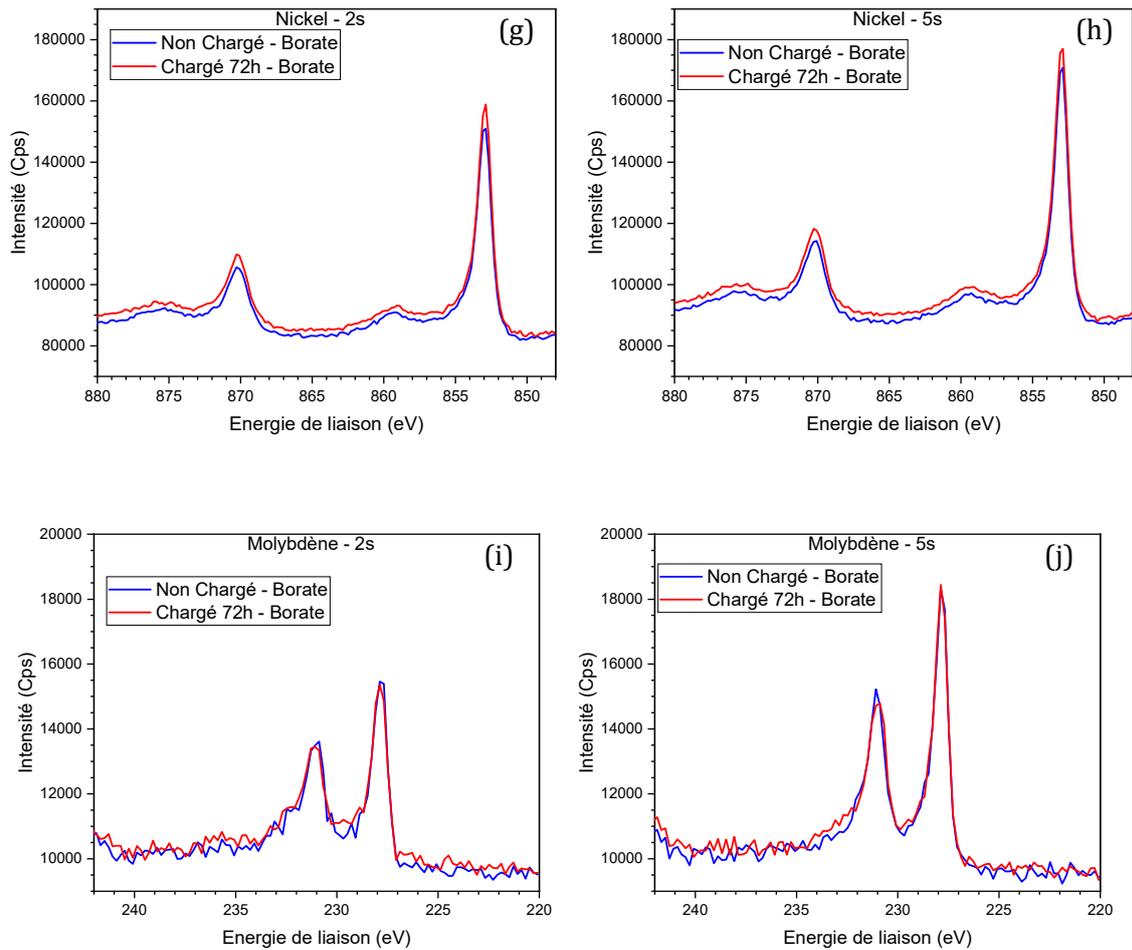


Figure 0-2 : Comparaison entre un échantillon non chargé et chargé en hydrogène passivé en milieu Borate des spectres XPS de a-b) Oxygène (à 2 et 5 secondes d'abrasion) c-d) Fer (à 2 et 5 secondes d'abrasion) e-f) Chrome (à 2 et 5 secondes d'abrasion) g-h) Nickel (à 2 et 5 secondes d'abrasion) i-j) Molybdène (à 2 et 5 secondes d'abrasion)

Annexe V.1 : : Comparaison des spectres XPS du film d'oxyde formé en milieu chlorure (pH 2) et du film natif

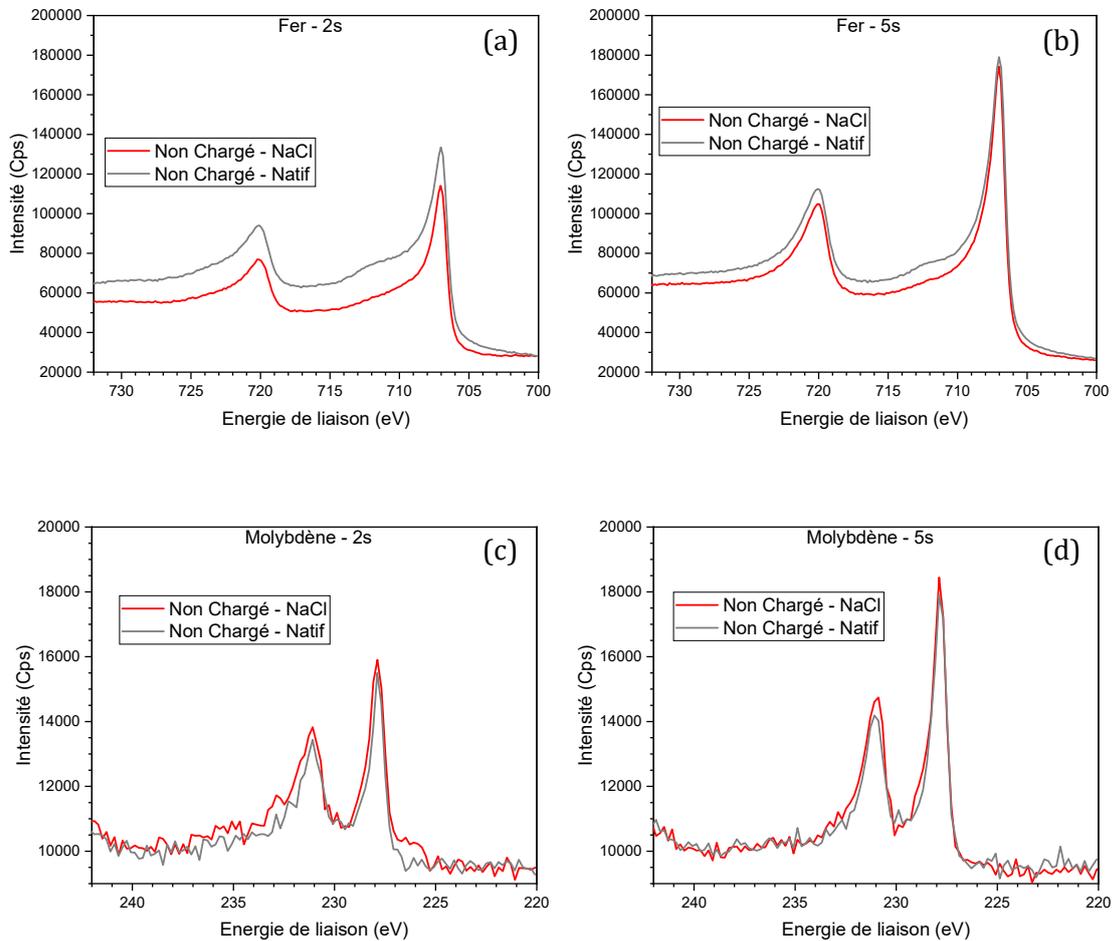


Figure 0-3 : Comparaison entre un échantillon non passivé (film natif) et un échantillon passivé en milieu chlorure acidifié des spectres XPS de a-b) Fer (à 0.44nm et 1.1nm respectivement) c-d) Molybdène (à 0.44nm et 1.1nm respectivement)

Annexe V.2 : Comparaison des spectres XPS du film d'oxyde formé en milieu chlorure (pH 2) sur échantillon non chargé et chargé 72h

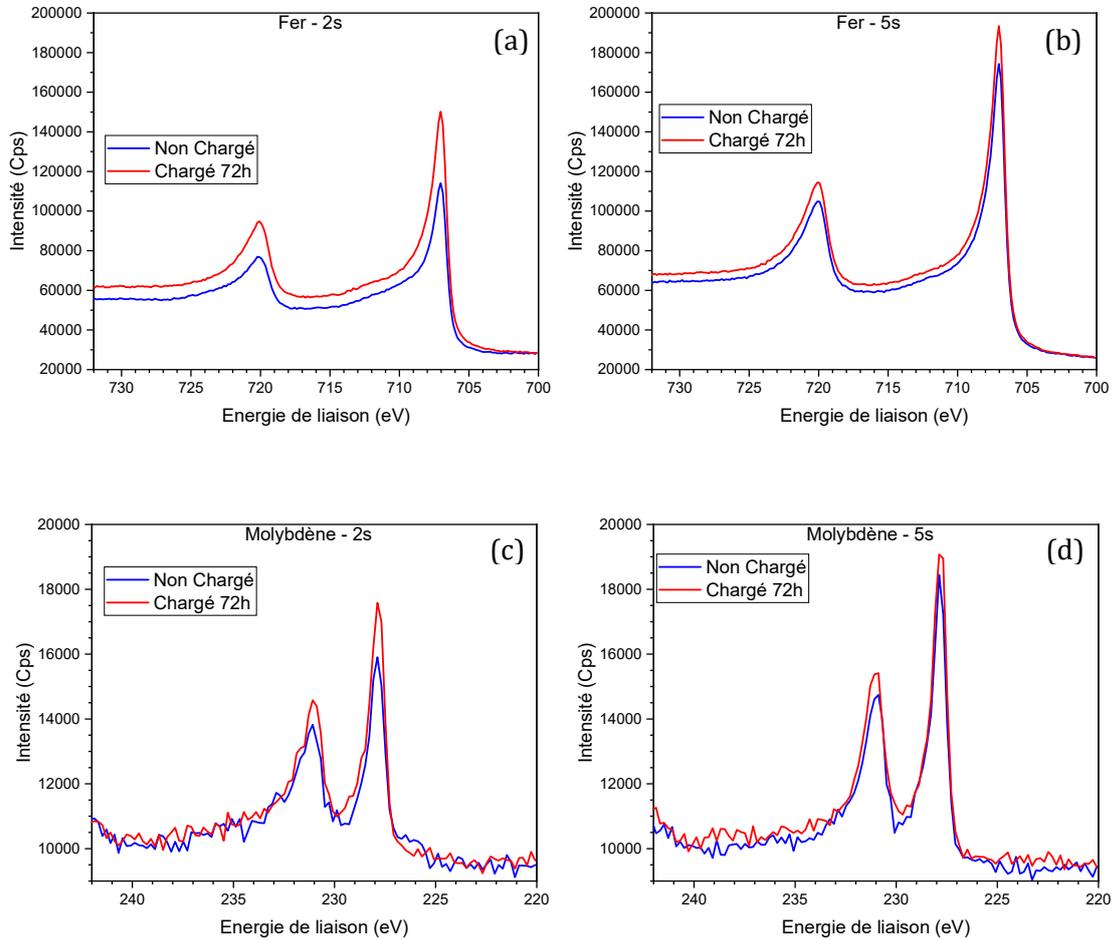


Figure 0-4 : Comparaison entre un échantillon non chargé et chargé en hydrogène passivé en solution de chlorure acidifiée des spectres XPS de a-b) Fer (à 0.44nm et 1.1nm respectivement) c-d) Molybdène (à 0.44nm et 1.1nm respectivement)

Impact de la concentration en hydrogène sur les processus de dissolution et de passivation d'un acier inoxydable austénitique

Résumé : De nombreux phénomènes sont susceptibles d'occasionner l'adsorption puis l'absorption d'hydrogène à la surface d'un matériau, modifiant ainsi ses propriétés intrinsèques de cœur comme de surface. En particulier, l'hydrogène introduit peut impacter les processus de corrosion, sujet encore que peu exploré et qui reste à interroger. Dans ce cadre, le présent travail a pour objet d'évaluer l'impact de l'absorption d'hydrogène sur les mécanismes de dissolution et passivation d'un acier inoxydable austénitique AISI 316L.

Dans un premier temps, une caractérisation fine de la distribution d'hydrogène a été conduite. Les résultats obtenus ont montré un fort gradient de concentration permettant d'estimer le coefficient de diffusion ainsi que la concentration locale d'hydrogène. De plus, des techniques de caractérisation telles que le MET et la nano-indentation ont révélé que cette localisation induit une augmentation de la dureté, la formation de défauts de type dislocations, ainsi qu'une transformation locale de phase ($\gamma \rightarrow \epsilon$).

Dans un deuxième temps, l'impact de l'absorption d'hydrogène sur les processus anodiques de l'alliage a été questionné. En particulier, les essais électrochimiques réalisés ont montré une augmentation des cinétiques dans le domaine anodique après absorption d'hydrogène. En présence du soluté le pic d'activité et la densité de courant passif sont sensiblement augmentés, et la résistance à la corrosion par piqûre est nettement altérée. Des analyses XPS *ex-situ* ont souligné le peu de modifications de la couche passive alors qu'une diminution significative de résistance a été clairement observée par EIS. Une augmentation des cinétiques de dissolution a clairement été établie par de analyses ICP, même si les poids respectifs de la dissolution et de l'oxydation de l'hydrogène n'ont pu être clairement quantifiés. Les modifications observées après chargement semblent en partie réversibles avec la désorption de l'hydrogène. Les résultats démontrent donc que l'hydrogène mobile est majoritairement responsable des effets observés, et que l'hydrogène piégé irréversiblement et les modifications métallurgiques induites par l'hydrogène et n'ont que peu d'effet sur les processus de corrosion même s'ils peuvent expliquer la non-réversibilité totale des effets observés.

Mots clés : Hydrogène, désorption, concentration locale, film passif, dissolution, AISI 316L

Influence of hydrogen concentration on dissolution and passivation processes of an austenitic stainless steel

Abstract: Different processes can lead to hydrogen adsorption and absorption on the surface of the materials and can decrease their mechanical properties. Moreover, this absorption may cause inherent modifications of materials properties, especially their surface properties. Interactions between these modifications and corrosion processes have to be more thoroughly studied in the past. In this context, this work aims to investigate the role of hydrogen absorption on the dissolution and passivation mechanisms of the AISI 316L.

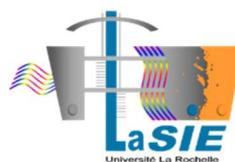
First, the total absorbed hydrogen concentration has been quantified after an electrochemical charging process. Then, we evaluated the different hydrogen states in the material and its distribution from surface to the bulk. Results suggest a strong concentration gradient and allows to estimate both an apparent coefficient of diffusion and a local hydrogen concentration. In addition, we observed that the local hydrogen increased hardness enhanced the dislocations density and induced an occasionally phase transformation to martensite ($\gamma \rightarrow \epsilon$).

In the second time, the influence of hydrogen on anodic processes on the AISI 316L have been investigated. For that purpose, electrochemical tests have been conducted and show an increase of anodic kinetics after hydrogen absorption. Hydrogen induced an increase of the activity and passive current density while the pitting resistance is widely degraded. XPS analyses attest of a similar passive layer (thickness and composition) before and after H-charging even though EIS results show a decrease of the resistance. Inductively Coupled Plasma showed that hydrogen promotes dissolution processes, but the obtained results did not allow to quantify the respective contributions of the dissolution and the hydrogen oxidation. The modifications induced by hydrogen are partially reversible with hydrogen desorption. Our results illustrate that mobile hydrogen is mainly responsible for the decrease of the properties and that trapped hydrogen and / or metallurgical modifications induced by electrochemical charging have few effects on the corrosion process even they highlight the partial non-reversibility of the observed effects.

Keywords: Hydrogen, desorption, local concentration, passive layer, dissolution, AISI 316L



La Rochelle
Université



Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement
Bâtiment Marie Curie, Avenue Michel Crépeau
17042 LA ROCHELLE CEDEX



UMR CNRS
7356