



HAL
open science

Influence de l'adsorption de protéine (BSA) sur le comportement électrochimique et la composition de surface d'un alliage Fe-17Cr en solution aqueuse

Luis Lartundo-Rojas

► **To cite this version:**

Luis Lartundo-Rojas. Influence de l'adsorption de protéine (BSA) sur le comportement électrochimique et la composition de surface d'un alliage Fe-17Cr en solution aqueuse. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2007. English. NNT : . pastel-00004963

HAL Id: pastel-00004963

<https://pastel.hal.science/pastel-00004963>

Submitted on 2 Apr 2009

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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)

ÉCOLE DOCTORALE 388 :
CHIMIE PHYSIQUE ET CHIMIE ANALYTIQUE DE PARIS CENTRE

SPECIALITE :
METALLURGIE ET MATERIAUX

PRESENTEE PAR :
LUIS LARTUNDO-ROJAS

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris VI

INFLUENCE DE L'ADSORPTION DE PROTEINE (BSA) SUR LE COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE ET LA COMPOSITION DE SURFACE D'UN ALLIAGE Fe-17Cr EN SOLUTION AQUEUSE

Soutenue le 13 juillet 2007

devant le jury composé de :

| | | |
|-----------------------------|------------------------------------------------------|--------------------|
| M. Didier DEVILLIERS | Professeur, UPMC | Examineur |
| M. Damien FÉRON | Ingénieur, CEA | Rapporteur |
| M. Hans Jörg MATHIEU | Professeur, École Polytechnique Fédérale de Lausanne | Rapporteur |
| Mme Chantal COMPÈRE | Ingénieur-Chercheur, IFREMER | Examineur |
| Mme Anouk GALTAYRIES | Maître de Conférences, ENSCP | Examineur |
| Mme Isabelle FRATEUR | Chargée de Recherche, CNRS | Examineur |
| M. Philippe MARCUS | Directeur de Recherche, CNRS | Directeur de Thèse |

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris



"We are like dwarfs sitting on the shoulders of giants. We see more, and things that are more distant, than they did, not because our sight is superior or because we are taller than they, but because they raise us up, and by their great stature add to ours."

« Nous sommes comme des nains juchés sur des épaules de géants [les Anciens], de telle sorte que nous puissions voir plus de choses et de plus éloignées que n'en voyaient ces derniers. Et cela, non point parce que notre vue serait puissante ou notre taille avantageuse, mais parce que nous sommes portés et exhaussés par la haute stature des géants. »

Bernard de Chartres

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces (UMR CNRS 7045) de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, grâce à la bourse du Conseil National de la Science et de la Technologie du Mexique (CONACyT).

J'aimerais remercier en premier lieu Monsieur Philippe Marcus, Directeur de recherche CNRS et Directeur du laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir assuré la direction scientifique de ma thèse.

Tous mes remerciements vont ensuite à Isabelle Frateur, Chargée de recherche CNRS, au laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, qui m'a aidé au quotidien et avec laquelle j'ai partagé le bureau : qu'elle soit remerciée pour sa disponibilité, ses conseils et ses encouragements qui m'ont permis de concrétiser ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Anouk Galtayries, Maître de conférences ENSCP, au laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, pour le temps qu'elle a consacré aux expériences XPS et pour ses conseils dans l'exploitation des résultats.

Je tiens à remercier Monsieur Damien Féron, Adjoint au Chef de Service du Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux du CEA Saclay, et Monsieur Hans J. Mathieu, Professeur à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, de l'Institut des Matériaux, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail en acceptant d'être rapporteurs de ma thèse.

Je remercie Monsieur Didier Devilliers, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, du Laboratoire des Liquides Ioniques et Interfaces Chargées (UMR 7612) et Madame Chantal Compère, Responsable du Service Interfaces et Capteurs à l'IFREMER, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Qu'il me soit également permis de remercier Lorena H. Klein et Sandrine Zanna pour leur aide et leurs conseils lors du polissage et des mesures XPS.

J'aimerais enfin exprimer ma profonde gratitude aux membres du Laboratoire pour leur accueil chaleureux et pour l'aide qu'ils ont bien voulu m'apporter, en particulier Christine Argile, Jean Lecœur et Pierre Dubot.

Je remercie également Martine Hermeline, Marie-José Michel et Luis Fernandez de leur gentillesse et de leur disponibilité.

Je n'ai pas de mots pour qualifier la reconnaissance et l'amour que je porte à mes parents, et l'ensemble de ma famille, qui m'ont soutenu et encouragé, non seulement tout au long de ce travail, mais depuis le début de mon projet de vie.

Enfin, un grand merci à Alessandra Vizza qui, avec sa patience et son soutien sans faille, m'a beaucoup aidé au cours de ce travail.

TABLE DES MATIERES

| | | |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| | INTRODUCTION | 7 |
| CHAP. 1 | SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE | 13 |
| 1.1. | ALLIAGES Fe-Cr EN SOLUTIONS AQUEUSES EN ABSENCE DE PROTEINES | 14 |
| 1.1.1. | COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE | 16 |
| 1.1.2. | COUCHE PASSIVE | 18 |
| 1.1.2.1. | COMPOSITION DE LA COUCHE PASSIVE | 19 |
| 1.1.2.2. | ÉPAISSEUR DE LA COUCHE PASSIVE | 20 |
| 1.1.2.3. | STRUCTURE DE LA COUCHE PASSIVE | 20 |
| 1.2. | LES PROTEINES | 21 |
| 1.2.1. | CARACTERISTIQUES GENERALES DES PROTEINES | 21 |
| 1.2.1.1. | STRUCTURE | 21 |
| 1.2.1.2. | DENATURATION | 24 |
| 1.2.2. | INTERACTIONS PROTEINES – SURFACES SOLIDES | 25 |
| 1.2.3. | L'ALBUMINE DE SERUM BOVIN (BSA) | 27 |
| 1.2.3.1. | COMPOSITION ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES | 27 |
| 1.2.3.2. | EFFET DU pH | 29 |
| 1.3. | METAUX ET ALLIAGES EN SOLUTIONS AQUEUSES EN PRESENCE DE PROTEINES | 30 |
| 1.3.1. | COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE | 32 |
| 1.3.2. | COUCHE DE PROTEINE ADSORBEE | 34 |
| 1.3.2.1. | EFFET DES PROPRIETES CHIMIQUES DE L'ÉLECTROLYTE ET DU POTENTIEL APPLIQUE | 34 |
| a) | pH | 34 |
| b) | FORCE IONIQUE | 34 |
| c) | NATURE DES SELS | 35 |
| d) | POTENTIEL APPLIQUE | 35 |

| | | |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.3.2.2. | ANALYSES PAR XPS | 36 |
| 1.3.3. | COUCHE D'OXYDES SOUS-JACENTE | 38 |
| 1.4. | CONCLUSIONS SUR LA BIBLIOGRAPHIE | 38 |
| CHAP. 2 | TECHNIQUES D'ÉTUDE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES | 43 |
| <hr/> | | |
| 2.1. | MATERIAUX, ÉLECTROLYTES ET PROTEINE ÉTUDIÉS | 43 |
| 2.1.1. | MATERIAUX | 43 |
| 2.1.2. | ÉLECTROLYTES | 45 |
| 2.1.3. | ALBUMINE DE SERUM BOVIN | 45 |
| 2.2. | TECHNIQUES DE CARACTERISATION UTILISEES | 45 |
| 2.2.1. | TECHNIQUES ÉLECTROCHIMIQUES | 45 |
| 2.2.1.1. | CHRONOPOTENTIOMETRIE : SUIVI DU POTENTIEL DE CORROSION E_{COR} EN FONCTION DU TEMPS D'IMMERSION | 46 |
| 2.2.1.2. | Voltampérométrie ou Courbes Courant - Potentiel | 46 |
| 2.2.1.3. | Chronoampérométrie : Suivi du Courant en Fonction du Temps de Polarisation | 47 |
| 2.2.1.4. | Spectroscopie D'Impédance Electrochimique (SIE) | 47 |
| a) | PRINCIPE | 47 |
| b) | CARACTERISTIQUES GENERALES DE L'IMPEDANCE AC DE L'INTERFACE METAL / ÉLECTROLYTE | 51 |
| c) | IMPEDANCES DE COMPOSANTS ÉLECTROCHIMIQUES | 52 |
| 2.2.1.5. | APPAREILLAGE | 53 |
| 2.2.2. | SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS) | 54 |
| 2.2.2.1. | PRINCIPE | 54 |
| 2.2.2.2. | APPAREILLAGE XPS | 58 |
| a) | LA SOURCE DE RAYONS X | 60 |
| b) | L'ANALYSEUR | 62 |
| 2.2.2.3. | STRUCTURE DES SPECTRES | 64 |
| a) | STRUCTURES PRINCIPALES | 65 |
| b) | STRUCTURES SECONDAIRES | 66 |

| | | |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.2.2.4. | TRAITEMENT DES DONNEES XPS | 68 |
| a) | DETERMINATION DE LA LIGNE DE BASE | 68 |
| b) | DECOMPOSITION SPECTRALE | 69 |
| 2.2.2.5. | INTENSITE DES SIGNAUX | 69 |
| a) | CAS D'UN MATERIAU HOMOGENE | 70 |
| b) | CAS D'UN MATERIAU SOUS FORME D'UNE COUCHE D'ÉPAISSEUR ET DE COMPOSITION HOMOGENE | 70 |
| c) | CAS D'UN SYSTEME COMPORTANT DEUX COUCHES D'OXYDES (OXYDE 1 ET OXYDE 2) SUR UNE MATRICE INFINIE M | 71 |
| 2.2.3. | MICROSCOPIE OPTIQUE | 73 |
| 2.3. | PROCEDURES ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX | 73 |
| 2.3.1. | PREPARATION DES SURFACES | 74 |
| 2.3.1.1. | RECUIT | 74 |
| 2.3.1.2. | PEINTURE CATAPHORETIQUE | 74 |
| 2.3.1.3. | POLISSAGE ET RINÇAGE | 74 |
| 2.3.2. | MESURES ÉLECTROCHIMIQUES | 75 |
| 2.3.2.1. | CELLULE À TROIS ÉLECTRODES | 75 |
| 2.3.2.2. | PARAMETRES ÉTUDIÉS | 76 |
| 2.3.2.3. | MODE OPERATOIRE | 76 |
| 2.3.3. | INTRODUCTION DE L'ÉCHANTILLON DANS LES SPECTROMETRES XPS | 77 |
| CHAP. 3 | ANALYSE PAR XPS : TRAITEMENT DES DONNEES | 81 |
| 3.1. | RECAPITULATIF DES ÉCHANTILLONS ANALYSES PAR XPS | 81 |
| 3.1.1. | SPECTRES LARGES (BASSE RESOLUTION) | 82 |
| 3.1.2. | SPECTRES A HAUTE RESOLUTION | 84 |
| 3.1.2.1. | POUDRE DE BSA (ESCALAB 250) | 84 |
| a) | CARBONE | 84 |
| b) | AZOTE, OXYGENE ET SOUFRE | 85 |
| 3.1.2.2. | SUBSTRAT Fe-17Cr | 88 |

| | | |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.1.2.2.1. | Fe-17Cr APRES POLISSAGE (ESCALAB MARK II) | 89 |
| a) | FER | 89 |
| b) | CHROME | 89 |
| c) | MESURES EN ANGLE | 90 |
| 3.1.2.2.2. | Fe-17Cr APRES IMMERSION DANS UNE SOLUTION SANS PROTEINE, pH 5,5 (ESCALAB 250) | 91 |
| a) | FER | 91 |
| b) | CHROME | 92 |
| 3.1.3. | ANALYSE QUANTITATIVE | 93 |
| 3.1.3.1. | MODELE DE SURFACE DES ALLIAGES OXYDES | 94 |
| 3.1.3.2. | CALCUL DES ÉPAISSEURS ÉQUIVALENTES | 94 |
| 3.1.3.3. | CALCUL DU LIBRE PARCOURS MOYEN INELASTIQUE (LPMI) | 97 |
| CHAP.4 | ADSORPTION DE BSA SUR Fe-17Cr EN SOLUTION AQUEUSE SANS CHLORURE | 101 |
| 4.1. | MESURES ÉLECTROCHIMIQUES | 101 |
| 4.1.1. | SOLUTION AQUEUSE A pH 1,3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX | 102 |
| 4.1.1.1. | POTENTIEL DE CORROSION EN FONCTION DU TEMPS D'IMMERSION | 102 |
| 4.1.1.2. | COURBES DE POLARISATION QUASI-STATIONNAIRES | 103 |
| 4.1.1.3. | DIAGRAMMES D'IMPEDANCE DANS LE DOMAINE PASSIF | 105 |
| 4.1.1.4. | DIAGRAMMES D'IMPEDANCE A E_{COR} | 107 |
| 4.1.2. | SOLUTION AQUEUSE A pH 4,0 - RESULTATS EXPERIMENTAUX | 109 |
| 4.1.2.1. | POTENTIEL DE CORROSION EN FONCTION DU TEMPS D'IMMERSION | 109 |
| 4.1.2.2. | COURBES DE POLARISATION QUASI-STATIONNAIRES | 110 |
| 4.1.2.3. | DIAGRAMMES D'IMPEDANCE DANS LE DOMAINE PASSIF | 111 |
| 4.1.2.4. | DIAGRAMMES D'IMPEDANCE A E_{COR} | 112 |
| 4.1.3. | INTERPRETATION DES DONNEES D'IMPEDANCE | 113 |
| 4.1.3.1. | pH 1,3 - Domaine Passif | 113 |
| 4.1.3.2. | pH 1,3 - E_{cor} | 118 |
| 4.1.3.3. | pH 4,0 - DOMAINE PASSIF | 121 |
| 4.1.3.4. | pH 4,0 - E_{cor} | 123 |

| | | |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.1.3.5. | CONCLUSIONS | 126 |
| 4.1.4. | CHOIX DU pH ET DU POTENTIEL | 126 |
| 4.2. | ANALYSES XPS A pH 1,3 | 127 |
| 4.2.1. | BSA ADSORBEE | 127 |
| 4.2.2. | COUCHES D'OXYDES ET D'HYDROXYDE | 131 |
| 4.2.3. | QUANTITE DE BSA ADSORBEE | 133 |
| 4.3. | CONCLUSIONS DU CHAPITRE | 135 |
| CHAP.5 | ADSORPTION DE BSA SUR Fe-17Cr EN SOLUTION AQUEUSE AVEC CHLORURES | 139 |
| 5.1. | MESURES ÉLECTROCHIMIQUES | 139 |
| 5.1.1. | DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN CHLORURES | 140 |
| 5.1.2. | DETERMINATION DU POTENTIEL DE PIQURATION : INFLUENCE DU pH | 141 |
| 5.1.2.1. | pH 1,3 | 142 |
| 5.1.2.2. | pH 4,0 | 143 |
| 5.1.2.3. | pH 5,5 | 144 |
| 5.1.2.4. | pH 10,0 | 145 |
| 5.1.2.5. | CHOIX DU pH | 145 |
| 5.1.3. | DETERMINATION DU POTENTIEL DE PIQURATION : INFLUENCE DU MOMENT D'INJECTION DE LA BSA DANS LA SOLUTION | 146 |
| 5.2. | ANALYSES XPS DU Fe-17Cr PASSIVE A pH 5,5 | 148 |
| 5.2.1. | BSA ADSORBEE | 148 |
| 5.2.2. | COUCHE PASSIVE | 153 |
| 5.2.3. | QUANTITE DE BSA ADSORBEE | 155 |
| 5.3. | CONCLUSIONS | 156 |

| | |
|---------------------------------------------------------------|-----|
| CONCLUSIONS GENERALES | 161 |
| LISTE DES TABLEAUX | 165 |
| TABLE DES FIGURES | 167 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 171 |
| LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS ISSUES DE CE TRAVAIL | 179 |

INTRODUCTION

La première étape impliquée dans l'adhésion cellulaire et dans la formation des biofilms sur des surfaces solides est l'adsorption de protéines présentes dans le milieu. Les cellules et la surface de biomatériaux interagissent généralement par l'intermédiaire des protéines pré-adsorbées. Ainsi, l'adsorption de protéines joue un rôle majeur dans la détermination de la biocompatibilité des matériaux. De manière similaire, la croissance de biofilms sur des matériaux de construction utilisés en milieu marin et dans les systèmes de distribution d'eau potable commence par l'adsorption de protéines.

Les aciers inoxydables sont fréquemment employés dans des milieux contenant des protéines, en vue d'applications marines, alimentaires et biomédicales. En particulier, les alliages fer-chrome, appelés aciers inoxydables ferritiques, sont utilisés pour la fabrication de lames de coutellerie et outils chirurgicaux (scalpels). En effet, ils n'altèrent pas les propriétés organoleptiques des aliments et ils sont faciles à nettoyer, désinfecter et stériliser. Ces alliages Fe-Cr peuvent, à ce titre, être considérés comme des biomatériaux. Au laboratoire, le comportement électrochimique de l'acier inoxydable ferritique Fe-17Cr (concentration massique en chrome de 17%), en solutions aqueuses exemptes de protéines, ainsi que la composition chimique et l'épaisseur des couches d'oxydes formées en surface de cet alliage ont été largement étudiés par des méthodes électrochimiques et des techniques d'analyse de surface (XPS, STM).

L'albumine de sérum bovin (BSA en anglais) est une protéine qui est souvent utilisée comme protéine modèle pour étudier les interactions protéine-surface, du fait de son faible coût et d'une bonne connaissance de ses propriétés (similaires à celles de l'albumine de sérum humain (HSA)).

Les aciers inoxydables sont capables de former en surface des couches d'oxydes et hydroxydes appelées couches passives, conférant au matériau une très bonne résistance à la corrosion. Les protéines contenues dans le milieu peuvent interagir avec ces films passifs et ainsi avoir un effet sur la résistance à la corrosion des alliages. Cet effet peut, par exemple, s'expliquer par un changement de composition chimique et/ou d'épaisseur des couches de surface induit par les protéines adsorbées.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est d'étudier les interactions entre une protéine modèle, la BSA, et la surface d'un acier inoxydable ferritique, l'alliage Fe-17Cr, lors des toutes premières étapes de formation de la couche d'oxydes en solution aqueuse.

Différents paramètres ont été testés : potentiel (potentiel de corrosion et potentiels situés dans le domaine passif), pH (compris entre 1,3 et 10,0) et absence/présence d'ions chlorures en solution. L'utilisation de méthodes électrochimiques (suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion, tracé des courbes courant-potentiel, spectroscopie d'impédance électrochimique) a permis de définir, sans et avec chlorures, dans quelles conditions de pH et de potentiel la présence de BSA a une influence sur le comportement électrochimique de l'alliage Fe-17Cr (accélération ou inhibition de la dissolution métallique). Pour ces valeurs de pH et de potentiel, des analyses par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ont été réalisées afin de savoir si la protéine est présente à la surface du matériau, si elle est chimiquement intacte, et de déterminer la composition chimique et l'épaisseur des couches d'oxydes, d'hydroxydes et de protéine adsorbée. En couplant les résultats électrochimiques et les données XPS, nous avons tenté de relier un changement de comportement électrochimique induit par la BSA à un éventuel changement de composition chimique et/ou d'épaisseur des couches de surface.

Après une première partie bibliographique consacrée à une revue, non exhaustive, des travaux traitant du comportement électrochimique ainsi que des propriétés physico-chimiques des couches passives formées sur des alliages Fe-Cr en solution aqueuse, en absence et en présence de protéines (Chapitre 1), une deuxième partie expose les techniques d'étude choisies ainsi que les conditions expérimentales adoptées (Chapitre 2).

L'exposé des résultats expérimentaux débute par l'analyse XPS des composés de référence (poudre de BSA, alliage Fe-17Cr après polissage et après immersion dans une solution sans BSA), qui a permis de définir les paramètres de décomposition des spectres XPS et le modèle de surface utilisés, dans la suite de travail, pour les analyses qualitatives et quantitatives des couches d'oxydes formées et de protéine adsorbée sur l'alliage Fe-17Cr en solutions aqueuses additionnées de BSA (Chapitre 3).

Les résultats obtenus en solutions exemptes de chlorures à pH 1,3 et 4,0 (valeurs de pH rencontrées dans le corps humain ainsi que dans le domaine alimentaire) sont développés au Chapitre 4. Pour chaque pH, deux valeurs de potentiel ont été testées : le potentiel de corrosion et un potentiel situé dans le domaine passif. Des diagrammes d'impédance électrochimique ont été tracés pour chaque couple (pH, potentiel) afin de tirer des informations sur les propriétés intrinsèques de la couche d'oxydes (capacité, épaisseur) et/ou sur le transfert électronique (et donc sur le courant de corrosion).

Les résultats obtenus en solutions avec chlorures sont présentés au Chapitre 5. L'ajout d'ions chlorures provoque la corrosion localisée de l'alliage par rupture de la couche passive. L'effet de la BSA sur le potentiel de piqûration (E_p) de l'alliage préalablement passivé a été étudié à différents pH (1,3 ; 4,0 ; 5,5 et 10,0), à partir du tracé des courbes de polarisation. Au(x) pH(s) correspondant à une influence de la BSA, l'effet sur E_p du moment d'introduction de la protéine dans la solution (avant ou en cours de passivation) a également été étudié.

Pour les Chapitres 4 et 5, les résultats électrochimiques et les données XPS ont été couplées, afin de relier un changement de comportement électrochimique induit par la BSA à un éventuel changement de composition chimique et/ou d'épaisseur des couches de surface.

CHAPITRE 1

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Depuis presque 100 ans, l'étude des aciers inoxydables ferritiques fer-chrome est un sujet important ^[1]. De nombreux travaux portant sur la corrosion de ces alliages se sont focalisés sur l'étude et la détermination de certaines propriétés des films passifs, telles que leur composition, leur épaisseur, leur morphologie et leur structure.

Les aciers inoxydables sont souvent employés dans des milieux contenant des protéines, en vue d'applications marines, alimentaires et biomédicales. En particulier, les alliages fer-chrome sont utilisés pour la fabrication de certains ustensiles de cuisines (lames de couteaux) et outils chirurgicaux (scalpels). Ils peuvent, dans ce dernier cas, être considérés comme des biomatériaux. Or, la première étape impliquée dans l'adhésion cellulaire et dans la formation des biofilms sur des surfaces solides est l'adsorption de protéines présentes dans le milieu. En particulier, les cellules et la surface de biomatériaux interagissent par l'intermédiaire des protéines pré-adsorbées. Ainsi, l'adsorption de protéines joue un rôle majeur dans la détermination de la biocompatibilité des matériaux.

L'Albumine de Sérum Bovin (BSA en anglais, pour Bovine Serum Albumin) est une protéine qui est souvent utilisée comme protéine modèle pour étudier les interactions protéine-surface.

Dans ce chapitre, nous allons présenter une revue bibliographique des études effectuées avec des alliages Fe-17Cr en solution aqueuse, sans et avec BSA. De même, on présentera quelques généralités sur les propriétés des protéines, en particulier de la BSA, et leurs interactions avec les surfaces solides.

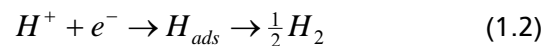
1.1. ALLIAGES Fe-Cr EN SOLUTIONS AQUEUSES EN ABSENCE DE PROTÉINES

Les surfaces métalliques exposées à diverses conditions environnementales agressives sont susceptibles d'être corrodées, c'est-à-dire qu'elles ont tendance à évoluer vers leur forme thermodynamiquement plus stable, celle oxydée.

La corrosion est une réaction électrochimique qui se manifeste à l'interface métal-fluide. Dans le cas d'un milieu aqueux, l'oxydation se traduit par la réaction anodique suivante :



et la réaction cathodique associée est, en milieu acide :



La réaction d'oxydation conduit soit à la dissolution du matériau dans le milieu, soit à la formation d'oxydes, d'hydroxydes, d'oxyhydroxydes ou d'autres composés oxydés dont la stœchiométrie est plus ou moins complexe. Or, dans la plupart des cas, les métaux et les alliages doivent leur longévité aux propriétés des produits de réaction formés sur leur surface. Ainsi, la susceptibilité à la corrosion d'un métal ou alliage est liée à sa capacité à former une couche mince d'oxyde protectrice, appelée **couche passive**, qui sépare le matériau de l'électrolyte. La formation à la surface d'une couche passive, de 1 à 10 nm d'épaisseur, peut protéger les alliages dans des environnements agressifs. Dans les cas des alliages à base fer, les éléments d'alliage, tels que le chrome, améliorent nettement la résistance à la corrosion [2].

De plus, sur un métal ou alliage exposé à un milieu corrosif, la couche passive se régénère sans cesse, la vitesse de dissolution du film étant égale à sa vitesse de formation (vitesse de corrosion du métal). Cette capacité d'autorégénération est une propriété importante des couches passives.

Plus particulièrement pour les alliages Fe-Cr, de nombreuses études ont été menées sur les films passifs formés dans des solutions aqueuses acides, contenant des sels et tamponnées. Ainsi, l'influence de divers paramètres, comme le potentiel, le temps de polarisation, le pH ou la concentration d'espèces chimiques dans l'électrolyte, sur le comportement électrochimique du système Fe-Cr/solution et sur la formation de la couche passive (composition, épaisseur, structure) a été évaluée par différents auteurs (Tableau I-1).

| ALLIAGE | CONDITIONS DE FORMATION DE LA COUCHE PASSIVE | TECHNIQUES | RÉF. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|------|
| Fe-25Cr | H ₂ SO ₄ 0,5M (pH=2,0), polarisé 25h à +660 mV/ESH, | AES, SIMS | [3] |
| Fe-17Cr | H ₂ SO ₄ 0,5M (pH=0,3), polarisé 1h à +740 mV/ESH | AES, XPS | [2] |
| Fe-24Cr | H ₂ SO ₄ 0,5M (pH=0,3), polarisé 5 min à -650 mV/ESH, puis 60 min à +700 mV/ESH | AES, XPS | [4] |
| Fe-18Cr | KOH 1M, polarisé 1h à -200 mV/ECS | Spectroscopie Raman, XPS | [5] |
| Fe-nCr avec n=0,6 à 18 | H ₂ SO ₄ 1N polarisé au milieu du domaine passif | XPS | [6] |
| Fe-6Cr | Tampon borate (pH=8,4), polarisé 1h à +60, +460 et +860 mV/ESH | ¹⁸ O/SIMS | [7] |
| Fe-17Cr | H ₂ SO ₄ 0,1M (pH=0,3), polarisé 1h à +750 mV/ESH | ICP – MS, XPS | [8] |
| Fe-25Cr | H ₂ SO ₄ 0,1M + Na ₂ SO ₄ 0,4M, polarisé 1h à -650 et +500 mV/ESH | ¹⁸ O/SIMS | [9] |
| Fe-24Cr | H ₂ SO ₄ 0,1M + Na ₂ SO ₄ 0,4M (pH=1,5), sans ou avec NaCl 0,12M, polarisé 1h à +500 mV/ESH | AES, XPS, SIMS | [10] |
| Fe-17Cr | NaCl 0,005M; 0,01M et 0,02M (pH=6), balayage en potentiel à 1V/h de E _{cor} jusqu'au potentiel de piqûration ou jusqu'à +1300 mV/ESH NaCl 0,02M (pH=6), polarisé 5 min, 1h et 27h à +390 mV/ESH, puis balayage en potentiel jusqu'au potentiel de piqûration ou jusqu'à +1300 mV/ESH | Méthodes électrochimiques, XPS | [11] |
| Fe-17Cr | H ₂ SO ₄ 0,5M et H ₂ SO ₄ 0,5M + NaCl 0,02M ; 0,2M; 0,3M et 0,4M, polarisé 5 min, 20 min, 1h et 24h à +500 mV/ESH | Méthodes électrochimiques, XPS | [12] |
| Fe-10Cr Fe-15Cr Fe-20Cr | H ₂ SO ₄ 0,5M et NaOH 1M, polarisé à différents potentiels passifs pendant 1ms à 1000 s. | XPS, ISS | [13] |
| Fe-22Cr [110] | H ₂ SO ₄ 0,5M, polarisé 20 min, 2h, 22h et 63h à +300, +500 et +700 mV/ESH | XPS, STM | [14] |
| Fe-8,5Cr Fe-15Cr Fe-19Cr Fe-23Cr | Tampon acétate 0,1M (pH=4,5), polarisé 30 s à -1355 mV/ESH, ensuite 60 min à -555 mV/ESH, puis de 60 à 120 min à +345 ou +845 mV/ESH, et finalement polarisé à +1445mV/ESH (transpassivation) | XANES | [15] |
| Films minces de (Fe,Cr) ₂ O ₃ avec 10, 20, 50 et 90% de Cr ₂ O ₃ | Tampon borate (pH=8,4) et H ₂ SO ₄ 0,1M, polarisé anodiquement (E _{cor} ≤ E ≤ +1445mV/ESS) ou cathodiquement (-1355 ≤ E ≤ E _{cor} mV/ESS). | XANES | [16] |
| Fe-15Cr Fe-24Cr | H ₂ SO ₄ 0,1M + Na ₂ SO ₄ 0,4M, polarisé cathodiquement pendant 60 s à -650 mV/ESH, puis polarisé 15 min à 0 mV/ESH, ensuite balayage en potentiel de 0 à +800 mV/ESH et potentiel maintenu 15 min à +800 mV/ESH | ICP-AES, Méthodes électrochimiques | [17] |
| Fe-15Cr Fe-20Cr | H ₂ SO ₄ 0,5M (pH=0,3), passivation pendant 5 min à +200 et +900 mV/ESH | XPS | [1] |

Tableau I-1 : Études des couches passives formées sur des alliages Fe-Cr (par ordre chronologique). E_{cor} : potentiel de corrosion.

Ainsi, la composition, l'épaisseur et la structure des couches passives formées sur les aciers inoxydables Fe-Cr ont été évaluées par de nombreuses techniques d'analyse des surfaces telles que :

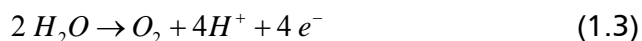
- l'AES (Auger Electron Spectroscopy) ^[2-4, 10],
- l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy) ^[8],
- l'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) ^[17],
- l'ISS (Ion Scattering Spectroscopy) ^[13],
- la spectroscopie Raman ^[5],
- le SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) ^[3, 7, 9, 10],
- le STM (Scanning Tunneling Microscopy) ^[14],
- le XANES (X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy) ^[15, 16],
- l'XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) ^[1, 2, 4, 5, 6, 8, 10-14].

Quant au comportement électrochimique des systèmes Fe-Cr/solution, il a été étudié par des techniques électrochimiques ^[11, 12, 17] (Tableau I-1).

1.1.1. COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE

La plupart des métaux et des alliages qui résistent bien à la corrosion, comme les aciers inoxydables, sont à l'état passif.

La courbe de polarisation d'un alliage fer-chrome immergé dans l'acide sulfurique est présentée sur la Figure 1.1 ^[2]. Dans ce cas, le potentiel de corrosion de l'alliage vaut environ -300 mV/ESH (-945 mV/ESS). Une polarisation anodique augmente alors la vitesse de dissolution active jusqu'au maximum de courant, situé à -150 mV/ESH (-795 mV/ESS). Au-delà, la densité de courant chute puis ne varie presque plus avec le potentiel. Au-delà de 1100 mV/ESH (455 mV/ESS) environ, le courant augmente à nouveau et correspond à la dissolution transpassive de l'alliage. Simultanément, l'eau se décompose, ce qui provoque un dégagement d'oxygène ^[18].



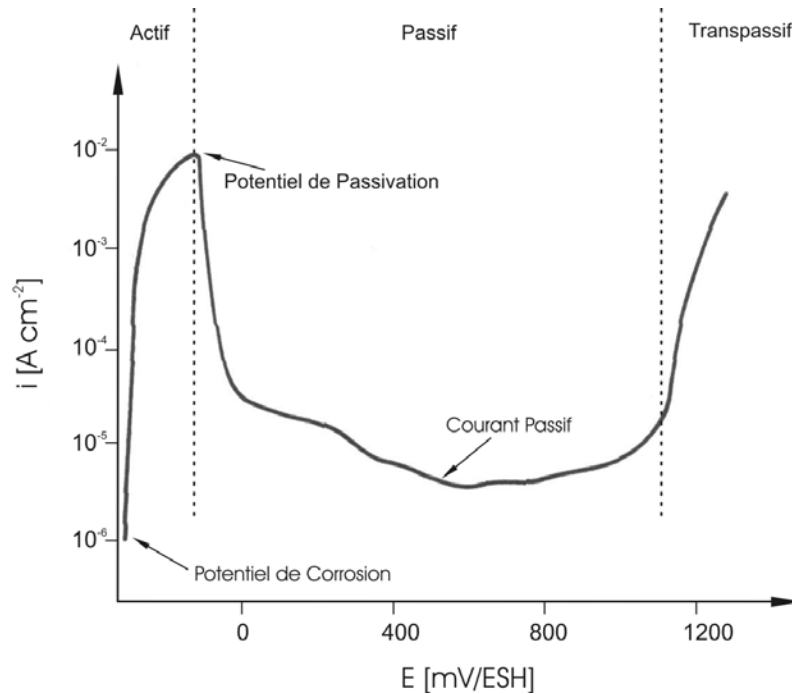


Figure 1.1: Courbe de polarisation d'un alliage Fe-17Cr dans H₂SO₄ 0,5M. Vitesse de balayage en potentiel : 200 mV/min [2].

La courbe de polarisation d'un métal ou alliage passivable comporte donc trois domaines de potentiel : 1) le domaine actif, 2) le domaine passif et 3) le domaine transpassif. Lors de la passivation, autrement dit pendant la transition de l'état actif à l'état passif, la vitesse de dissolution diminue. La dissolution passive dépend, entre autres, des propriétés du film passif, notamment de sa solubilité dans l'électrolyte. À l'inverse des domaines actif et passif, l'état de surface du matériau dans le domaine transpassif n'est pas unique parce qu'il peut ou pas y avoir un film d'oxyde superficiel.

Le comportement électrochimique des alliages Fe-Cr dépend de la teneur en chrome et à ce sujet, certains auteurs parlent d'un seuil de concentration en chrome. Pourtant, plusieurs études ont montré que pour une concentration de Cr inférieure à 10%, les propriétés du fer dominant, tandis que pour une concentration supérieure à 15%, c'est le chrome qui dicte à l'alliage son comportement. Dans le cas des alliages Fe-15Cr et Fe-20Cr, Keller et Strehblow ont conclu que le potentiel de passivation diminue si l'alliage présente une forte concentration de chrome [1]. Schmuki *et al.* [16] ont montré que le comportement électrochimique de films passifs de Cr₂O₃/Fe₂O₃, dans différents électrolytes, est influencé par la teneur en Cr₂O₃. Ainsi, à faible teneur en oxyde de chrome, les films se comportent comme des films de Fe₂O₃, tandis qu'à forte teneur en chrome, les films se comportent comme des films de Cr₂O₃.

Le comportement électrochimique des alliages Fe-Cr peut également être influencé par la concentration des espèces chimiques ou ions présents dans l'électrolyte (ions chlorures en particulier), comme l'ont montré Yang *et al.* [12] pour Fe-17Cr (Figure 1.2 et Tableau I-2).

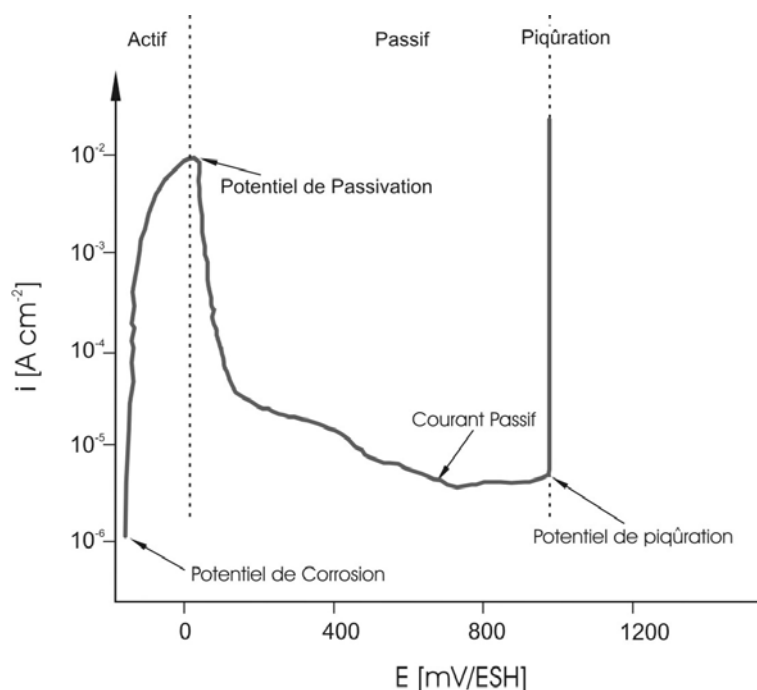


Figure 1.2: Courbe de polarisation d'un alliage Fe-17Cr dans H₂SO₄ 0,5M + NaCl 0,3M.

| SOLUTION ET CONCENTRATION DE NaCl | POTENTIEL DE PASSIVATION | POTENTIEL DE PIQÛRATION |
|--------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| H ₂ SO ₄ 0,5M | 40 mV/ESH (-605 mV/ESS) | Pas de piqûration |
| H ₂ SO ₄ 0,5M + NaCl 0,02M | -2 mV/ESH (-647 mV/ESS) | Pas de piqûration |
| H ₂ SO ₄ 0,5M + NaCl 0,2M | 26 mV/ESH (-619 mV/ESS) | Pas de piqûration |
| H ₂ SO ₄ 0,5M + NaCl 0,3M | 26 mV/ESH (-619 mV/ESS) | +960 mV/ESH (315 mV/ESS) |
| H ₂ SO ₄ 0,5M + NaCl 0,4M | 82 mV/ESH (-563 mV/ESS) | - |

Tableau I-2: Influence de la présence des ions chlorures sur le comportement électrochimique d'un alliage Fe-17Cr dans H₂SO₄ 0,5 M, pH=0,4 – 0,5. Vitesse de balayage en potentiel : 1V/h [12].

1.1.2. COUCHE PASSIVE

Malgré leur grande importance technologique, on ne connaît pas parfaitement la structure et la composition chimique des couches passives. À cause de la faible épaisseur des films passifs, on ne peut pas appliquer les techniques habituelles d'analyse chimique et de diffraction des rayons X pour déterminer leur composition et leur structure.

1.1.2.1. COMPOSITION DE LA COUCHE PASSIVE

En ce qui concerne les aciers inoxydables, la distribution exacte des espèces oxydées dans la couche passive est toujours sujet à discussion. Quelques auteurs considèrent le film passif comme une couche d'oxyde simple^[4, 19, 20] tandis que d'autres ont suggéré une structure de type bicouche : couche interne d'oxyde et couche externe d'hydroxyde^[21, 22]. Cette apparente différence peut être une conséquence des différentes procédures utilisées pour la quantification des données XPS^[2].

Dans le cas des alliages Fe-Cr, la couche d'oxyde est constituée d'un mélange d'oxydes de fer et de chrome, et il est bien accepté que, quel que soit le milieu considéré (acide, basique ou neutre), cette couche est enrichie en chrome en comparaison de l'alliage (composition "bulk")^[1, 2 - 9, 15, 18, 21, 22]. Cet enrichissement en chrome de la surface, conférant aux aciers un comportement particulièrement résistant face à la corrosion, n'est pas un phénomène spontané ; ainsi, le film formé à l'air et à température ambiante n'est pas enrichi en Cr^[13, 14, 17, 23]. Le degré d'enrichissement en Cr dépend de nombreux paramètres, tels que la composition de l'alliage, le potentiel appliqué et le temps de polarisation. L'enrichissement en chrome de la couche d'oxyde est lié à la stabilité de l'oxyde de chrome (ou sa dissolution lente en solution acide), à la plus faible mobilité du chrome dans le film et à une dissolution préférentielle du fer dans l'électrolyte. Ainsi, dans les domaines de potentiels pré-passifs et passifs, le chrome reste en surface et s'oxyde en Cr³⁺^[1, 6, 8, 14, 21, 22]. Mais on peut également trouver en surface des cations Fe²⁺ et Fe³⁺^[24]. Certains auteurs ont précisé que l'enrichissement en chrome est plus important à l'interface métal/film^[6, 21].

Yang *et al.*^[11] ont montré, pour l'alliage Fe-17Cr, une meilleure résistance à la corrosion par piqûration après vieillissement du film passif (polarisation dans le domaine passif) en milieu neutre chloruré. Ainsi, les analyses par XPS montrent que, pendant le vieillissement, le film passif enrichi en chrome est constitué d'une couche externe d'hydroxyde (FeOOH et Cr(OH)₃) et d'une couche interne d'oxydes (Fe₂O₃ + Cr₂O₃). Dans un premier temps, il se forme des petits îlots cristallins d'oxyde dans une couche amorphe d'hydroxyde^[14]. Ces îlots deviennent une couche continue par déshydratation de FeOOH ou de Cr(OH)₃, l'épaisseur totale de la couche passive restant quasi inchangée^[11, 14]. De plus, à temps courts de polarisation dans le domaine passif, Yang *et al.*^[12] ont détecté la présence de Fe²⁺ dans les couches passives formées sur l'alliage Fe-17Cr.

Il est à noter que la stœchiométrie exacte des oxydes dépend, entre autres, de la concentration des différents éléments dans les couches passives, du potentiel situé dans le domaine passif, du temps de polarisation et du pH de la solution.

1.1.2.2. ÉPAISSEUR DE LA COUCHE PASSIVE

D'après la littérature, les couches passives formées sur les aciers inoxydables atteignent typiquement une épaisseur de 1 à 4 nm^[1, 2, 11, 12, 14, 18, 21].

Le potentiel et le temps de passivation sont les deux paramètres les plus utilisés pour modifier l'épaisseur de la couche passive. Des mesures ellipsométriques, coulométriques, XPS et AES ont montré que l'épaisseur de la couche passive sur les alliages Fe-Cr et les aciers austénitiques augmente avec le potentiel de polarisation^[10, 12, 24]. Castle et Qiu^[20] ont étudié les films passifs formés sur un alliage Fe-17Cr en milieu H₂SO₄ 0,1M et ont montré, qu'au même potentiel passif (+750 mV/ESH) l'épaisseur du film croît de 2 à 8 nm avec le temps de polarisation (de 1 à 24 h). De leur côté Yang *et al.*^[12] ont comparé l'évolution de la couche passive formée dans un milieu acide (H₂SO₄ 0,5M) à celle formée dans un milieu neutre (NaCl 0,02M). Leurs résultats indiquent que l'enrichissement en chrome de la couche passive est plus lent en milieu neutre qu'en milieu acide. Par ailleurs, il n'y a pas d'augmentation de l'épaisseur totale du film passif en milieu acide avec le temps de polarisation (2,8 nm après 5 min et 2,7 nm après 24 h). En revanche, la couche passive s'épaissit avec le temps de polarisation en milieu neutre (2,4 nm après 5 min et 4,1 nm après 27 h). Keller et Strehblow^[1] obtiennent pour un alliage Fe-20Cr dans une solution H₂SO₄ 0,5M, avec un temps de polarisation de 300 s, une épaisseur de couche passive de 1,5 nm ; Cette épaisseur est presque indépendante du potentiel appliqué. Cependant, en milieu basique, les études ne reportent pas d'augmentation significative de l'épaisseur de la couche passive avec le temps de polarisation^[5].

1.1.2.3. STRUCTURE DE LA COUCHE PASSIVE

Indépendamment de la chimie et de la composition élémentaire, la structure des couches passives est également un paramètre déterminant pour la résistance à la corrosion du métal ou de l'alliage.

Pendant longtemps, il a été considéré que les couches passives formées sur les métaux résistent bien à la corrosion lorsqu'elles ont une structure amorphe. De telles couches seraient plus homogènes que des couches cristallines^[18, 25]. Bockris *et al.*^[19, 26, 27] ont été les premiers à introduire le concept selon lequel le caractère amorphe des couches passives serait causé par la présence d'eau coordonnée qui, selon eux, est l'aspect le plus important dans la formation des couches passives.

Néanmoins, et contrairement à ce qui a été couramment accepté par le passé, la cristallisation de la couche n'est pas nuisible à la résistance à la corrosion^[28]. L'idée qu'un réseau d'oxyde est important pour la passivité a déjà été considérée par différents chercheurs.

Ainsi, O'Grandy^[29] conclut, par spectroscopie Mössbauer, que la couche passive formée sur fer ne correspond pas à un oxyde de fer cristallin mais plutôt à un oxyde de Fe³⁺ ordonné dans un réseau polymérique. Dans le cas des aciers Fe-Cr, Okamoto et Saito^[30, 31], en employant des techniques de radiotraçage, ont proposé un réseau d'oxyde composé d'oxy-hydroxydes polymériques reliés entre eux par des groupes OH ou par des molécules de H₂O, selon le degré d'hydratation. Les résultats SIMS et XPS obtenus par Murphy *et al.*^[32] viennent appuyer ce modèle. À partir d'études EXAFS, Kruger^[33] a proposé que les couches passives formées sur le fer aient une structure moins cristalline que celle des oxydes utilisés comme standards. Ainsi, les films passifs sur le fer ont une structure de « spinelles cubiques cristallines » mais ils sont moins ordonnés et ont tendance à aller vers une structure plus vitreuse. Néanmoins, Ryan *et al.*^[34], d'après des mesures STM, ont mis en évidence que la couche passive développée sur le fer est cohérente avec la structure cristalline du γ -Fe₂O₃/Fe₃O₄ proposée initialement. Dans le cas d'un alliage Fe-25Cr, Ryan *et al.*^[35] ont proposé que la couche passive soit représentée par un réseau d'hexagones déformés. Marcus *et al.* ont fait une étude détaillée sur une série de monocristaux : Fe-Cr^[14], Fe-Cr-Ni^[36], Cr^[37] et Ni^[38]. Dans le cas des alliages Fe-Cr, il a été trouvé que la croissance de la couche passive dans de petites zones cristallines (3 nm de diamètre) est presque épitaxiale (Cr (110)).

Enfin, la structure de la couche passive n'est pas statique et évolue avec le temps et l'environnement. La couche passive peut se développer ou se dissoudre, et elle peut adsorber ou incorporer des ions. Un paramètre critique de la stabilité d'une couche passive est le temps nécessaire pour réagir à un changement environnemental^[39].

1.2. LES PROTÉINES

1.2.1. CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DES PROTÉINES^[40]

1.2.1.1. STRUCTURE

Une protéine, aussi appelée protide (anglicisme), est un assemblage (ou séquence) d'acides aminés tenus ensemble par des liaisons peptidiques (liaisons covalentes entre un atome de carbone et un atome d'azote de deux acides aminés). On parle de protéine lorsque plus de 100 acides aminés sont liés au sein d'une chaîne.

Les radicaux des acides aminés (parties qui varient d'un acide aminé à l'autre) ont des propriétés chimiques différentes. Certains sont hydrophobes, d'autres hydrophiles ; certains s'ionisent négativement et d'autres positivement. Certains radicaux peuvent former des liaisons chimiques plus ou moins fortes avec d'autres radicaux. Il peut donc y avoir dans une chaîne d'acides aminés des interactions entre les radicaux. Certains se repoussent, et d'autres s'attirent et forment des liaisons chimiques. La chaîne d'acides aminés aura donc tendance à se replier sur elle-même pour adopter une structure tridimensionnelle précise.

Quatre grands types d'interactions interviennent dans le repliement de la chaîne (Figure 1.3) :

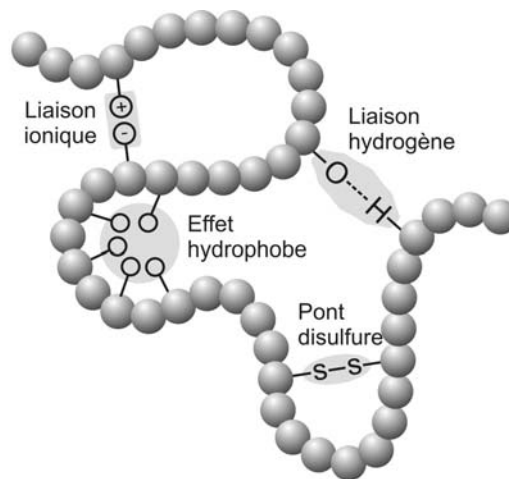


Figure 1.3: Représentation d'une chaîne d'acides aminés où sont montrés les différents types d'interactions intervenant dans le repliement de la chaîne.

- ❖ **L'effet hydrophobe** Les acides aminés dont les radicaux sont hydrophobes ont plus d'affinité entre eux qu'avec les molécules d'eau entourant la protéine. La chaîne a donc tendance à se replier de façon à les regrouper entre eux au centre de la molécule, sans contact direct avec l'eau. Inversement, les acides aminés hydrophiles ont tendance à se disposer à la périphérie de façon à être en contact avec l'eau.
- ❖ **Les liaisons ioniques** Les radicaux qui s'ionisent positivement forment des liaisons ioniques avec ceux qui s'ionisent négativement.
- ❖ **Les liaisons hydrogène** (ou ponts hydrogène) Ce sont des liaisons chimiques faibles qui relient les molécules, et qui impliquent un atome d'hydrogène. Pour que cette liaison s'établisse, il faut être en présence d'un donneur de liaisons hydrogène (hétéroatome porteur d'un atome hydrogène) et d'un accepteur (hétéroatome porteur de doublets libres).

-
- ❖ **Les ponts disulfures** Deux des 20 acides aminés ont des radicaux contenant un atome de soufre. C'est le cas de la cystéine. Deux cystéines peuvent former une liaison covalente entre elles par l'intermédiaire de l'atome de soufre de leur radical. Cette liaison covalente peut relier deux cystéines éloignées l'une de l'autre sur la chaîne.

Les propriétés des acides aminés (charge, hydrophobicité...) gouvernent la structure de la protéine, globulaire ou fibrillaire. La structure d'une protéine est décrite en termes de quatre niveaux.

- **LA STRUCTURE PRIMAIRE**, qui est la séquence linéaire des acides aminés dans la protéine.
- **LA STRUCTURE SECONDAIRE**, qui rend compte de l'organisation de groupes d'acides aminés en éléments structuraux simples : hélices alpha, feuillets et tours beta, autres structures.
- **LA STRUCTURE TERTIAIRE**, qui correspond au repliement de la protéine dans l'espace tridimensionnel (on parle aussi de structure tridimensionnelle décrite par les coordonnées des atomes dans l'espace). Cette structure rend compte de l'organisation entre eux des éléments de structure secondaire.

La structure tertiaire peut aussi rendre compte du fait que plusieurs chaînes protéiques distinctes sont reliées entre elles par des liaisons covalentes, ponts disulfures par exemple.

- **LA STRUCTURE QUATERNAIRE**, qui définit l'association (multimérisation) par liaisons faibles entre des protéines de structures primaires identiques (homoassociation) ou distinctes (hétéroassociation).

La forme tridimensionnelle d'une protéine est critique à sa fonction. Une protéine se compose d'une ou plusieurs chaînes d'acides aminés (chaînes polypeptidiques) qui se plient dans des formes tenues en place par des liaisons chimiques. Les liaisons reliant les acides aminés dans une même chaîne sont des liaisons fortes et covalentes. Alors que la plupart des liaisons qui maintiennent la forme tridimensionnelle des protéines sont typiquement des liaisons hydrogène faibles. Ces dernières peuvent être cassées facilement par des produits chimiques et par la chaleur.

Les protéines globulaires constituent l'une des deux principales classes de protéines et comprennent des molécules extrêmement variées qui, dans leur état natif, se présentent comme des molécules sphéroïdes compactes et repliées sous forme de nœuds. Elles présentent différentes caractéristiques:

- Au contraire des protéines fibreuses, elles tendent à être solubles en solutions aqueuses.
- Elles présentent une surface en contact avec le solvant et un cœur qui en est isolé. Les résidus hydrophiles se retrouvent le plus souvent à la surface et les résidus hydrophobes à l'intérieur.
- Leur structure globale est stabilisée par des liaisons hydrogène, des liaisons ioniques (ou interactions électrostatiques) et, moins souvent, des ponts disulfures.

Les ponts disulfures peuvent se former plus facilement à l'intérieur des protéines globulaires, parce qu'ils nécessitent des conditions oxydantes et que le cytoplasme est généralement réducteur à cause de la présence de glutathione. À l'abri des molécules d'eau qui les hydrateraient, les acides aminés chargés situés dans le cœur des protéines globulaires peuvent former des liaisons entre eux via les cations de l'électrolyte (par exemple, Ca^{2+}). Les acides aminés hydrophobes peuvent aussi plus facilement s'y empiler pour former des régions dépourvues d'eau.

1.2.1.2. DÉNATURATION

La forme finale qu'adopte la protéine, sa structure tertiaire (ou quaternaire pour celles formées de plusieurs chaînes), dépend des forces responsables des liaisons reliant les radicaux des acides aminés constituant sa structure primaire.

Dans certaines conditions, ces liaisons peuvent se défaire et alors la protéine perd sa structure tridimensionnelle, sa conformation chimique et ainsi sa structure pliée caractéristique. La fonction biologique d'une protéine étant intimement liée à sa forme, la protéine modifiée ne peut plus, généralement, assurer sa fonction. Elle est alors dite **dénaturée**.

Les trois principaux facteurs pouvant provoquer la dénaturation d'une protéine sont:

- **la chaleur**, l'agitation thermique ayant pour effet de briser les faibles liaisons hydrogène reliant les radicaux de la chaîne,
- **un pH extrême**, la plupart des protéines se dénaturant en milieu trop acide ou trop alcalin,
- **un milieu très concentré en ions**.

Des protéines peuvent être dénaturées aux niveaux structuraux secondaire, tertiaire et quaternaire, mais pas au niveau structural primaire. Lors du processus de dénaturation, la protéine peut se déplier (s'étaler) entièrement ou partiellement. L'étalement est un phénomène brusque qui a lieu dans une gamme limitée de conditions.

1.2.2. INTERACTIONS PROTÉINES – SURFACES SOLIDES

L'adsorption des protéines sur une surface solide est un problème important dans divers domaines : génie médical, odontologie, biotraitement, industrie alimentaire ou encore milieu marin et réseaux de distribution d'eau potable^[41]. Les protéines adsorbées à la surface peuvent favoriser l'adhésion des bactéries^[44] et, par conséquent, détériorer l'état sanitaire de la surface. L'adsorption des protéines est également liée à la biocompatibilité des implants, parce que c'est l'étape initiale impliquée dans les thromboses^[43], les réactions à des corps étrangers^[44], et l'adhésion cellulaire^[45]. En outre, l'adsorption des protéines affecte la résistance à la corrosion des surfaces métalliques^[46]. En conséquence, la connaissance des mécanismes d'adsorption des protéines sur des surfaces solides est d'importance fondamentale pour les divers domaines évoqués ci-dessus.

Les propriétés des protéines et de la surface avec laquelle les biomolécules interagissent influencent le comportement interfacial des protéines (Figure 1.4). Les Tableaux I-3 et I-4 énumèrent les principales propriétés des protéines et des surfaces solides impliquées dans le processus d'adsorption.

L'adsorption n'est pas uniquement due aux propriétés des surfaces et des protéines évoquées dans les Tableaux I-3 et I-4. L'adsorption dépend également de la disponibilité des molécules. Des molécules peuvent être amenées à la surface par un ou plusieurs des quatre mécanismes principaux de transport: 1) **diffusion**, 2) **convection naturelle**, 3) **convection forcée** et 4) **transport couplé**, tel que la combinaison de la convection et de la diffusion. Des variables comme la concentration et la taille des molécules de protéine sont importantes pour déterminer leur accès à la surface^[47]

Une fois que les molécules de protéine sont présentes à la surface, elles peuvent agir avec le substrat via des forces intermoléculaires, telles que les liaisons ioniques (interactions électrostatiques), les interactions hydrophobes et les interactions de transfert de charge (échange d'électrons). Contrairement à leur importance comme stabilisateurs de la structure de la protéine, les liaisons hydrogène ne jouent pas un rôle prépondérant dans les interactions protéines-surface^[47].

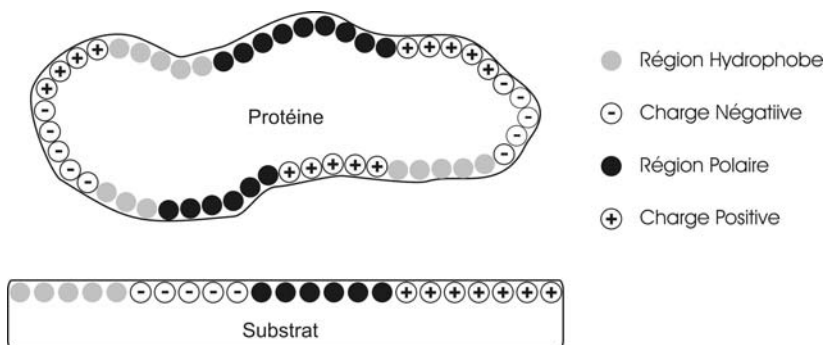


Figure 1.4 : Propriétés des protéines et du substrat déterminantes dans les interactions protéines-surface.

| PROPRIÉTÉ | EFFET |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Taille | Les molécules les plus grandes disposent de beaucoup plus de sites de contact pour interagir avec la surface. |
| Charge | Généralement, les molécules s'adsorbent plus facilement quand elles sont près de leur point isoélectrique. |
| Stabilité de la structure | Les protéines moins stables, comme celles qui présentent moins de liaisons intramoléculaires, peuvent s'étendre largement sur une surface et, en conséquence, elles auront beaucoup plus de points de contact avec la surface. |
| Vélocité du dépliement | Les molécules qui se déplient rapidement peuvent former des contacts avec la surface plus rapidement. |

Tableau I-3 : Propriétés des protéines qui affectent leurs interactions avec les surfaces solides.

| PROPRIÉTÉ | EFFET |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Topographie | Une plus grande rugosité augmente la surface susceptible d'interagir avec les protéines. |
| Composition | La composition chimique d'une surface déterminera les types de forces intermoléculaires gouvernant les interactions protéine-surface. |
| Hydrophobicité | Les surfaces hydrophobes ont tendance à lier plus de protéines. |
| Hétérogénéité | La présence d'hétérogénéités sur la surface définit des régions qui peuvent interagir différemment avec les protéines. |
| Potentiel | Le potentiel influencera la distribution des charges à la surface du matériau (et donc des ions en solution au voisinage de l'interface matériau/solution) et, par conséquent, les interactions électrostatiques entre les protéines et le substrat. |

Tableau I-4 : Propriétés des surfaces solides qui affectent leurs interactions avec les protéines.

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption, c'est-à-dire les molécules fixées précédemment sur une surface se détachent et reviennent à la phase volumique. Pour que la désorption se produise, toutes les liaisons entre la protéine et la surface doivent être simultanément cassées. Dans le cas des protéines, la désorption est lente ou inexistante^[47]. À moins que des changements dramatiques se produisent dans l'environnement interfacial, tel qu'un incrément de la force ionique, une diminution du pH ou l'utilisation de détergents, l'adsorption de protéine est pratiquement irréversible.

1.2.3. L'ALBUMINE DE SÉRUM BOVIN (BSA)

Afin de connaître les effets résultant de l'adsorption d'une protéine sur une surface métallique (comportement électrochimique et formation de la couche passive (composition, épaisseur, structure)), il nous a fallu dans un premier temps sélectionner une protéine dont la structure et les facteurs modifiant sa structure sont déjà bien connus. Les caractéristiques chimiques, structurales ainsi que les propriétés physico-chimiques de la BSA sont présentées dans les paragraphes suivants.

1.2.3.1. COMPOSITION ET PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

L'albumine, dont le nom provient du latin *albus* qui signifie blanc, est la protéine du plasma la plus abondante chez l'homme (HSA) et d'autres mammifères (BSA, albumine de cheval, albumine de rat, par exemple). L'albumine est essentielle pour maintenir la pression colloïdale osmotique requise pour la distribution appropriée des fluides corporels entre les compartiments intravasculaires et les tissus. La BSA est généralement employée comme une protéine modèle dans plusieurs domaines de recherche comme, entre d'autres, la biologie moléculaire, la médecine, l'agro-alimentaire et l'environnement.

La composition en acides aminés de la BSA a été publiée pour la première fois par J. R. Brown en 1975^[48] et, en 1990, Hirayama *et al.*^[49] ont fait une révision de la structure primaire de la BSA. Les résultats obtenus par les deux groupes sont présentés dans le Tableau I-5.

À partir de l'assemblage d'acides aminés, il est possible de déduire la composition élémentaire de la protéine, c'est-à-dire le nombre d'atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et de soufre que l'on peut trouver dans chaque molécule de BSA (Tableau I-6).

| ACIDE AMINÉ | NOMBRE DE RÉSIDUS | |
|------------------|-------------------|------------|
| Acide Aspartique | 41 | 41 |
| Arginine | 23 | 26 |
| Asparagine | 13 | 14 |
| Acide Glutamique | 59 | 58 |
| Glutamine | 20 | 21 |
| Histidine | 17 | 16 |
| Lysine | 59 | 60 |
| Sérine | 28 | 32 |
| Thréonine | 34 | 34 |
| Alanine | 46 | 48 |
| Isoleucine | 14 | 15 |
| Leucine | 61 | 65 |
| Méthionine* | 04 | 05 |
| Phénylalanine | 27 | 30 |
| Tryptophane | 02 | 03 |
| Tyrosine | 19 | 21 |
| Valine | 36 | 38 |
| Cystéine* | 35 | 35 |
| Glycine | 16 | 17 |
| Proline | 28 | 28 |
| Total | 582 | 607 |

Brown et al. (1975)^[48] Hirayama et al. (1990)^[49]

* Présence de S dans la molécule.

Tableau I-5 : Composition en acides aminés de la BSA.

| NOMBRE D'ATOMES | C | N | O | S |
|----------------------------------------|------|-----|-----|----|
| Brown et al. (1975) ^[48] | 2926 | 779 | 897 | 39 |
| Hirayama et al. (1990) ^[49] | 3030 | 841 | 947 | 40 |

Tableau I-6 : Composition atomique de la BSA (calculée à partir du Tableau

La BSA est une protéine globulaire avec un poids moléculaire de 66,43 kDa (66430 g mol⁻¹)^[50]. Elle présente une structure primaire en forme de cœur^[51]. Sa structure secondaire contient entre 50 et 68% d'hélices α et entre 16 et 18% de feuillets β ^[52]. La structure tertiaire de la BSA n'est toujours pas connue et, en raison de sa similitude avec l'Albumine de Sérum Humain (HSA en anglais) (le pourcentage d'homologie de séquences entre la BSA et la HSA est de 76%, un acide aminé hydrophobe étant remplacé par un autre acide aminé hydrophobe, un acide aminé hydrophile étant remplacé par un autre acide aminé hydrophile de même charge), les chercheurs supposent que les deux protéines possèdent une structure tridimensionnelle très proche. À ce sujet, des études récentes indiquent qu'il y a des différences parmi certains résidus lysine dans la structure tertiaire de la BSA et de la HSA^[53].

La BSA possède une masse volumique en solution aqueuse neutre de 1,36 g/cm³. Cette masse volumique (inverse du volume spécifique partiel) varie très peu avec le pH ; elle est en effet de 1,406 g/cm³ à pH 2 et de 1,360 g/cm³ à pH 7 ^[54, 55].

Son point isoélectrique est compris, en solution aqueuse et à 25 °C, entre 4,7 et 4,9 ^[56].

1.2.3.2. EFFET DU pH

Une variation du pH de la solution, modifie la charge globale de la BSA et conduit à une isomérisation conformationnelle réversible de la protéine ^[51], comme indiqué dans le Tableau I-7.

La transition de la forme N à la forme F provoque le déploiement de la molécule ^[57, 58] (Figure 1.5) et s'accompagne d'une augmentation importante de la viscosité intrinsèque, d'une forte diminution de la solubilité et d'une perte significative du contenu hélicoïdal ^[59].

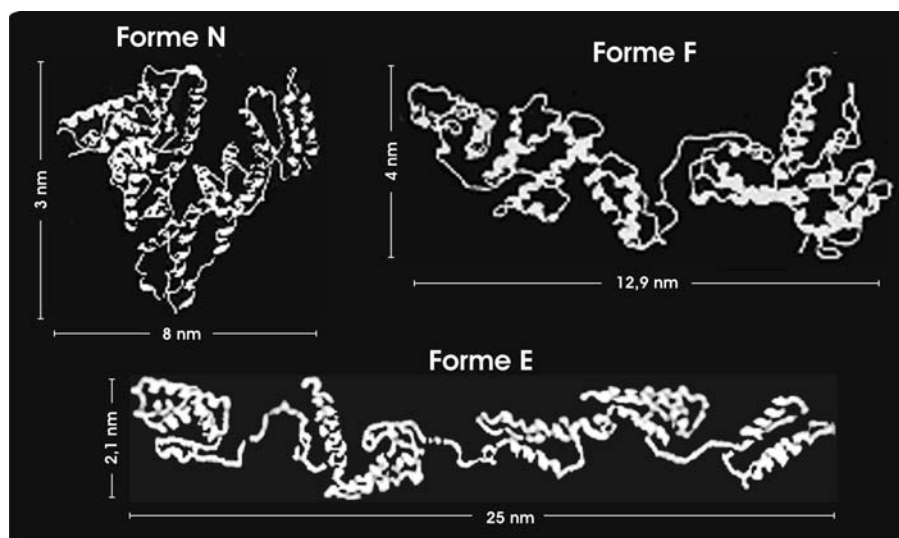
| pH de transition | | 2,7 | 4,3 | 8 | 10 | |
|----------------------|----------|------|--------|-------|------|---|
| Forme isomérique | | E | F | N | B | A |
| NOM | EXPANDED | FAST | NORMAL | BASIC | AGED | |
| % d'hélices α | 35 | 45 | 55 | 48 | 48 | |
| Charge globale* | +100 | +99 | -18 | -19 | -60 | |

Tableau I-7: Effet du pH sur les formes isomériques de l'albumine de sérum. *Charge globale calculée d'après la composition et les pK des chaînes latérales des acides aminés ; (+) correspond à une charge positive, (-) correspond à une charge négative.

La transition de la forme F à la forme E s'accompagne d'une autre expansion de la molécule (Figure 1.5) et d'une augmentation importante de la viscosité intrinsèque ^[60]. Cette forme déployée de la protéine (forme E) ressemble morphologiquement à une séquence de boules et de cordons.

La transition de la forme N à la forme B a pour conséquence une diminution du pourcentage d'hélices α accompagnée d'une augmentation du pourcentage de feuilletts β et de structures désordonnées ^[61]. Sous la forme B, la BSA lierait plus fortement les ions calcium que sous la forme N ^[62]. Ce pH de transition (pH 8) correspond à la déprotonation du groupement amine terminal de la protéine. La structure de la forme B n'est pas encore, à ce jour, résolue cristallographiquement.

Enfin, la transition de la forme B à la forme A est obtenue en laissant vieillir pendant 3 à 4 jours à 3 °C une solution d'albumine dont le pH est de 9 et de faible concentration ionique. De même que pour la forme B, la structure cristallographique de la forme A n'est pas encore, à ce jour, résolue.



641

1.3. MÉTAUX ET ALLIAGES EN SOLUTIONS AQUEUSES EN PRÉSENCE DE PROTÉINES

Le choix des matériaux métalliques employés comme matériaux de construction ou, dans le domaine médical, pour la fabrication de dispositifs orthopédiques pour implants, repose sur la présence de couches passives en surface conférant aux matériaux une bonne résistance à la corrosion. L'étude des conditions qui compromettent l'intégrité de ces films passifs et amoindrissent leur capacité à réduire la dissolution indésirable des métaux ou alliages apparaît donc primordiale. En particulier, plusieurs études ont été réalisées en solutions aqueuses contenant des sels et tamponnées, pour évaluer l'effet des protéines sur la corrosion de quelques matériaux d'intérêt pour l'industrie laitière et médicale (Tableau I-8). Il est établi que, généralement, les protéines interagissent avec le matériau et modifient son comportement électrochimique soit par adsorption soit par chélation (processus de liaison réversible entre un ligand et un ion métallique conduisant à la formation d'un complexe métallique).

Dans la littérature, on trouve que la plupart des études menées sur les interactions entre la BSA et différents types de surfaces métalliques est focalisée sur l'effet de différents paramètres, comme la concentration d'espèces chimiques dans l'électrolyte, la force ionique, le pH, la température, le temps d'immersion et le potentiel, sur l'adsorption de la protéine (Tableau I-8).

| MÉTAUX OU ALLIAGES | SOLUTIONS ET PROTÉINE(S) ADSORBÉE(S) | TECHNIQUES | RÉF. |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|------|
| Ni et Cu | Solution aqueuse avec alanine, BSA ou cystéine | Méthodes électrochimiques | [65] |
| Al, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Ti et alliage Co-Cr-Mo | Solution tampon avec et sans protéines (BSA et fibrinogène) | Méthodes électrochimiques | [66] |
| Acier inoxydable Fe-Cr-Ni | Solutions aqueuses acides et basiques, avec et sans protéine (albumine et gamma-globuline) | Méthodes électrochimiques | [67] |
| Ti, alliage Ti-6Al-4V et acier inoxydable 316L | Solution aqueuse avec protéines de sérum | Méthodes électrochimiques | [68] |
| Particules d'acier inoxydable 316L | Solution aqueuse de KNO_3 0,1 ; 0,01 et 0,001 M avec BSA (0,2 et 7,0 g l ⁻¹) | Mesures de potentiel zeta, méthode de Lowry-Folin et méthode de BET | [69] |
| Au et acier inoxydable 304 | Solution aqueuse de NaClO_4 0,1M avec et sans BSA | Ellipsométrie spectroscopique | [70] |
| Acier inoxydable Fe-17Cr-12Ni | Solution tampon phosphate 0,05M avec BSA (1,5 mg l ⁻¹) | Méthodes électrochimiques | [71] |
| Au, Ti et polytetrafluoréthylène | Solution tampon de CPBSzl avec BSA (0,01 et 1,0 mg l ⁻¹) | ToF-SIMS et XPS | [72] |
| Acier inoxydable 316L | Solutions aqueuses de NaCl 34,85 g l ⁻¹ + CaCl_2 1,15 g l ⁻¹ et NaCl 30,8 g l ⁻¹ + MgCl_2 5,2 g l ⁻¹ , avec BSA (20 mg l ⁻¹) | FT-IRRAS et XPS | [73] |
| Acier inoxydable 316L | Solutions aqueuses de NaCl , NaCl 34,85 g l ⁻¹ + CaCl_2 1,15 g l ⁻¹ et NaCl 30,8 g l ⁻¹ + MgCl_2 5,2 g l ⁻¹ , avec BSA (20 mg l ⁻¹) | ToF-SIMS | [75] |
| Acier inoxydable 304 et Cr pur | Solution tampon phosphate 0,01M avec BSA (1 g l ⁻¹ et 10 mg l ⁻¹) | FT-IRRAS, XPS et méthode M.A.T.S | [42] |
| Cr et Mo | Solution tampon phosphate 0,1M avec BSA (1,5; 5 et 20 mg l ⁻¹) | FT-IRRAS et XPS | [75] |
| Acier inoxydable 316L | Solutions aqueuses de NaCl , NaCl 34,85 g l ⁻¹ + CaCl_2 1,15 g l ⁻¹ et NaCl 30,8 g l ⁻¹ + MgCl_2 5,2 g l ⁻¹ , avec BSA (20 mg l ⁻¹) | ToF-SIMS | [76] |
| Particules d'acier inoxydable 316L | Solution tampon Tris-HCl (50 mM) avec BSA (10 mg ml ⁻¹) et lysyl endopeptidase (2 mg ml ⁻¹) | FT-IR et RP-HPLC | [41] |

Tableau I-8: Études d'adsorption d'albumine sur différents types de métaux et alliages (par ordre

Ainsi, l'influence des protéines adsorbées sur le comportement électrochimique du métal ou alliage et sur la formation de la couche passive (composition, épaisseur, structure) a été étudiée par de nombreuses techniques (Tableau I-8) :

- i) méthodes électrochimiques^[65-68, 71],
- ii) techniques analytiques de chimie, physique et biologie : adsorption physique de gaz (azote) par la méthode de BET^[69], méthode de Lowry-Folin^[69], méthode M.A.T.S. (Microbial Adhesion To Solvents)^[42], mesures de potentiel zeta^[69], RP-HPLC (Reverse Phase-High Performance Liquid Chromatography)^[77, 41],
- iii) techniques d'analyse des surfaces : éllipsométrie spectroscopique^[70], FT-IR et FT-IRRAS (Fourier Transform Infrared Spectroscopy et Fourier Transform Infrared Reflection Adsorption Spectroscopy)^[41, 42, 75, 77], ToF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy)^[74, 76] et XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)^[42, 72, 73].

D'après l'ensemble de ces travaux, il est clair que l'interaction protéine - surfaces métalliques et l'effet des protéines adsorbées sur les phénomènes de corrosion est un sujet largement étudié par des méthodes électrochimiques et des techniques d'analyse de surface mais on peut constater que les méthodes électrochimiques, en particulier la SIE, ont été peu utilisées jusqu'à présent.

1.3.1. COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE

Svare *et al.*^[65] ont étudié l'effet de la BSA et de la cystéine sur le comportement électrochimique du Cu et du Ni. Ils ont prouvé que la BSA a peu d'effet sur la dissolution anodique du Cu et du Ni. De même, la présence de cystéine inhibe la passivation du Ni, alors que dans le cas du Cu, la passivation est favorisée par l'acide aminé.

De leur côté, Clark et Williams^[66] ont étudié dans une solution tampon avec et sans protéines (BSA et fibrinogène), la corrosion de Al, Co, Cr, Cu, Mo, Ni et Ti purs, et de l'alliage Co-Cr-Mo. La vitesse de corrosion de l'aluminium et du titane est inchangée par la présence de protéine. Les vitesses de corrosion du chrome et du nickel augmentent légèrement avec protéine, alors que le cobalt et le cuivre se dissolvent jusqu'à un degré beaucoup plus important en présence de protéine. Enfin, dans le cas du molybdène, la corrosion est inhibée par la protéine.

Meritt et Brown ^[67] ont déterminé l'effet de la présence de protéines (albumine et gamma-globuline) et de leur charge sur la vitesse de dissolution d'un acier inoxydable Fe-Cr-Ni, en solutions aqueuses acides et basiques (pH 3, 5 et 8). Ils ont observé, qu'en absence de protéine, une variation du pH n'a pas d'effet sur la vitesse de corrosion de l'alliage. Cependant, un changement de pH de la solution avec albumine affecte la vitesse de corrosion de l'acier inoxydable. Ainsi, en solution acide (pH inférieur au point isoélectrique de la protéine), la présence d'albumine chargée positivement ne modifie pas la vitesse de corrosion et, en solution basique (pH supérieur au point isoélectrique de l'albumine), la présence de protéines chargées négativement provoque une diminution de la vitesse de corrosion. Ainsi, ils ont montré que la vitesse de corrosion de l'alliage Fe-Cr-Ni dépend de la charge de la protéine.

Williams *et al.* ^[68] ont constaté que la présence de protéines de sérum augmente la vitesse de corrosion de l'acier inoxydable 316L et du Ti pur alors que, dans le cas de l'alliage Ti-6Al-4V, elle n'a pas d'effet sur la vitesse de dissolution.

Omanovic et Roscoe ^[71] ont observé que dans une solution tampon et au potentiel de corrosion, l'adsorption de BSA sur la surface d'un acier inoxydable austénitique Fe-17Cr-12Ni a un effet néfaste sur le comportement de corrosion de l'alliage, en augmentant la vitesse de dissolution métallique. Ainsi, la protéine adsorbée a une influence uniquement sur la réaction de corrosion anodique, dont sa vitesse a été imposée par la diffusion extérieure et le processus de transfert de charge. Une grande diminution de l'énergie d'activation de corrosion, provoquée par l'adsorption de la BSA, a indiqué que l'adsorption de molécules de protéine s'accompagne d'un transfert de charge. Ils mentionnent aussi que la densité de charges de surface résultant de l'adsorption de protéines peut être sensible à la conformation des protéines et, qu'aux potentiels anodiques, les groupes carboxyliques présents dans les protéines jouent un rôle important comme groupes fonctionnels tensio-actifs.

Dans le cas de la β -lactoglobuline, une augmentation de la quantité de protéine adsorbée sur la surface peut être suivie d'un transfert de charge via chimisorption et influencer le mécanisme et la cinétique de la réaction de corrosion (diminution de la vitesse de dissolution métallique) ^[78].

D'après ces résultats, il apparaît qu'en fonction des conditions expérimentales, l'effet des protéines adsorbées sur les phénomènes de corrosion peut être positif (inhibition de la dissolution métallique), négatif (accélération de la dissolution métallique) ou nul.

1.3.2. COUCHE DE PROTÉINE ADSORBÉE

1.3.2.1. EFFET DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L'ÉLECTROLYTE ET DU POTENTIEL APPLIQUÉ

Les différents travaux trouvés dans la littérature indiquent que les propriétés chimiques de l'électrolyte ainsi que le potentiel appliqué au métal ou à l'alliage influencent la quantité et la façon dont les protéines sont adsorbées sur la surface métallique. En effet, l'adsorption de protéines dépend, entre autres, des interactions électrostatiques entre la surface du solide et les biomolécules ^[79 - 81]. Or la charge globale portée par la protéine ne dépend que du pH tandis que celle portée par la surface métallique dépend du pH et du potentiel appliqué.

a) pH

Fukuzaki *et al.* ^[69] ont trouvé que l'affinité entre les protéines (BSA et gélatine) et la surface de particules d'acier inoxydable est légèrement plus forte dans le cas où les protéines et la surface sont chargées positivement (pH 3,5), que dans le cas où les protéines et la surface sont chargées négativement (pH 7,5).

Les expériences réalisées par Sakayima *et al.* ^[41] avec la BSA en solution tampon, indiquent que la BSA est adsorbée beaucoup plus favorablement sur la surface de particules d'acier inoxydable 316L aux pH acides qu'aux pH alcalins. De même, plusieurs fragments peptidiques obtenus à partir de la BSA ont exposé une dépendance en fonction du pH analogue.

b) FORCE IONIQUE

Par ailleurs, Fukuzaki *et al.* ^[69] ont montré qu'une augmentation de la force ionique entre 10^{-3} et 10^{-1} M (addition de KNO_3 à la solution de travail) accroît de manière significative la quantité de BSA adsorbée sur la surface de particules d'acier inoxydable au voisinage du point isoélectrique de la BSA.

Ces résultats pourraient être l'indice de la possible participation des groupes carboxyliques présents dans les protéines comme sites d'attache des protéines sur la surface de particules d'acier inoxydable. ^[41, 69]

c) NATURE DES SELS

De leur côté, Poleunis *et al.* ^[74] montrent aussi qu'une variation de la nature des sels en solution aqueuse a une influence sur la quantité de BSA adsorbée. Ainsi, les spectres obtenus par ToF-SIMS indiquent que les échantillons d'acier inoxydable 316L, immergés au potentiel de corrosion dans des solutions de NaCl + CaCl₂, présentent des pics d'azote (associés à la présence de la BSA) d'intensité beaucoup plus faible que dans le cas de solutions de NaCl ou de NaCl + MgCl₂. Après immersion dans des solutions de NaCl + MgCl₂, les intensités sont légèrement plus intenses que dans NaCl. Ces résultats indiquent que Mg a une influence positive sur l'adsorption de BSA (augmentation de la quantité adsorbée).

d) POTENTIEL APPLIQUÉ

L'influence de la charge de surface, autrement dit du potentiel d'électrode, sur l'adsorption de protéines a été étudiée presque exclusivement sur métaux nobles (Au, Pt) et matériau inerte (carbone).

Ainsi, Bernabeu et Caprani ^[82] ont montré qu'à pH 7,4, le fibrinogène et l'albumine chargés négativement peuvent être adsorbés sur une surface de platine ou de carbone chargée négativement et que la vitesse d'adsorption et la surface de la protéine adsorbée en étroit contact avec la surface de l'électrode augmentent avec la charge négative portée par la surface métallique. Ainsi, la surface de l'électrode en solution chargée négativement est vraisemblablement recouverte d'une couche de cations provenant de l'électrolyte. Cette couche cationique favoriserait alors, du fait d'interactions électrostatiques, l'adsorption des protéines chargées négativement.

Les résultats de Guo *et al.* ^[83] illustrent une cinétique d'adsorption dépendante du potentiel d'électrode. Ainsi, l'adsorption d'albumine de sérum est fortement accélérée par application d'un potentiel positif à l'électrode de platine, d'or ou de carbone, suggérant des interactions électrostatiques entre les molécules d'albumine chargées négativement et l'électrode polarisée positivement.

Enfin, Yu et Jin ^[84] ont montré qu'à pH 7,8, la vitesse d'adsorption du fibrinogène (chargé négativement) sur or est plus rapide au voisinage du PZC (potentiel de charge nulle) qu'au potentiel d'abandon (électrode chargée positivement). La raison principale avancée par les auteurs est que la protéine peut évoluer facilement vers une position plus stable sur une surface non chargée. La réduction de la charge électrostatique portée par la surface métallique pourrait accélérer l'adsorption de protéines mais cet effet d'accélération reste faible. Par conséquent, les interactions électrostatiques entre le fibrinogène et l'or ne sont pas les interactions majeures expliquant l'adsorption.

Beaglehole *et al.* [70] sont les seuls auteurs à avoir étudié, sur acier inoxydable, l'influence de la charge de surface sur l'adsorption de protéines. Ils ont ainsi montré que les couches de BSA adsorbée ne sont pas sensibles au potentiel appliqué à une électrode d'acier inoxydable 304, c'est-à-dire que la désorption réversible n'est pas observée en variant le potentiel.

1.3.2.2. ANALYSES PAR XPS

L'analyse par XPS d'un échantillon ayant été mis au contact de la BSA permet de mettre en évidence la présence de protéine en surface, de déterminer si la protéine adsorbée est chimiquement intacte et d'estimer l'épaisseur équivalente de la couche de protéine adsorbée.

Ainsi, les signaux XPS de l'azote et du carbone proviennent uniquement de la protéine (excepté une éventuelle contamination de l'échantillon) et sont, par conséquent, des empreintes de la biomolécule.

En fonction des auteurs, le spectre XPS du carbone C 1s est décomposé en 3, 4 ou 5 contributions attribuées à différents types de liaisons carbonées présents dans la molécule de BSA.

Lors de l'étude de l'adsorption de BSA et de fibronectine sur des substrats de Ti, Au et polymère, immergés pendant 2h à 37°C dans une solution de CPBSzI (dénomination en anglais), Tidwell *et al.* [72] ont proposé une décomposition du spectre du carbone C 1s à 3 pics (Tableau I-9).

| N° DE PIC | TYPES DE LIAISONS | ÉNERGIE DE LIAISON [eV] |
|----------------|----------------------|-------------------------|
| C ₁ | C—C et C aromatiques | 285,0 |
| C ₂ | C—N, C—O | 285,7 - 286,5 |
| C ₃ | N—C=O, O—C=O | 288,2 |

Tableau I-9: Types de liaisons carbonées associés aux 3

Tidwell *et al.* montrent que la BSA est adsorbée à la surface des différents matériaux, mais ils ne déterminent ni l'état chimique ni l'épaisseur des protéines en surface.

Au laboratoire, Pradier *et al.* [73, 75] ont étudié par XPS l'adsorption de BSA en solution aqueuse sur des substrats de Cr, Mo et aciers inoxydables 304 et 316L. L'identification de la protéine a été faite à partir de la décomposition du spectre du carbone C 1s en considérant 4 contributions (Tableau I-10).

| N° DE PIC | TYPES DE LIAISONS | ÉNERGIE DE LIAISON [eV] |
|----------------|-------------------|-------------------------|
| C ₁ | C—C, C=C, C—H | 285,4 |
| C ₂ | C—N, C—OH | 286,5 |
| C ₃ | C=N, N—C=O | 287,8 |
| C ₄ | COOH, CONH | 288,8 |

Tableau I-10: Types de liaisons carbonées associés aux 4 contributions du spectre XPS C1s et énergies de liaison correspondantes [73, 75].

À partir des divers fragments de la protéine, ils ont calculé la fraction de chaque type de liaison carbonée dans la molécule de BSA, et ont comparé ces valeurs aux intensités XPS absolues (en pourcents) de chaque contribution. Le bon accord obtenu entre valeurs théoriques et valeurs expérimentales montre que la protéine fixée en surface est chimiquement intacte. Ils proposent une épaisseur équivalente de la couche de protéines adsorbées de l'ordre de 3,2 à 4,8 nm pour l'acier inoxydable 304 et de l'ordre de 4,8 à 6,4 nm pour le Cr, ce qui correspond à une ou deux monocouches.

De leur côté, Zhu *et al.* [85] ont utilisé la spectroscopie XPS pour montrer la présence de différentes protéines sur une membrane à base de copolymère PLLC poly (l-lactide-copolactone). L'identification a été faite à partir de la décomposition du spectre du carbone C 1s en considérant 5 contributions (Tableau I-11). Ils ont montré, dans tous les cas, la présence de protéines adsorbées à la surface de la membrane, mais ils n'ont pas déterminé l'épaisseur de la couche de protéines formée.

| N° DE PIC | TYPES DE LIAISONS | ÉNERGIE DE LIAISON [eV] |
|----------------|-------------------|-------------------------|
| C ₀ | C—C | 285,0 |
| C ₁ | C—N | 285,5 |
| C ₂ | C—O | 286,9 |
| C ₃ | N—C=O | 287,7 |
| C ₄ | O—C=O | 289,1 |

Tableau I-11: Types de liaisons carbonées associés aux 5 contributions du spectre XPS C1s et énergies de liaison correspondantes [85].

Les travaux cités ci-dessus ont montré la présence de la protéine adsorbée à partir du spectre XPS du carbone C 1s mais le spectre XPS de l'azote N 1s peut être également utilisé pour montrer la présence de protéine en surface et estimer la quantité adsorbée. [42, 72, 73]

Enfin, il est largement accepté qu'une fois que la protéine est fixée sur la surface, elle peut endurer un certain degré de dénaturation résultant de différents processus liés à l'adsorption ^[75, 86], mais jusqu'à maintenant ce degré de dénaturation n'est pas encore bien compris.

1.3.3. COUCHE D'OXYDES SOUS-JACENTE

La littérature est pratiquement inexistante sur l'influence des protéines sur la composition et l'épaisseur de la couche d'oxydes sous-jacente.

Omanovic et Roscoe ^[78] font mention de la formation de complexes entre la protéine et les ions métalliques provenant de la couche d'oxydes (le plus probablement, ions du Fe et du Cr) mais ils ne donnent pas d'autres détails.

Les travaux en XPS réalisés par Rubio *et al.* ^[42] et Pradier *et al.* ^[73, 75], concernant l'adsorption de BSA sur la surface de Cr et Mo, suggèrent que le Cr est complètement recouvert par une couche d'hydroxyde tandis que le Mo est légèrement hydroxylé. Ils proposent aussi que pendant le processus d'adsorption, la structure interne de la BSA se réorganise pour optimiser son interaction avec la surface hydrophile d'hydroxyde de Cr. Rubio *et al.* ^[42] ont fait des expériences d'adsorption de BSA sur Cr pur et acier inoxydable 304, en solution tampon pH 7 avec et sans protéine, en fonction de la concentration de protéine et du temps d'immersion de l'échantillon dans la solution. Les spectres XPS montrent qu'après 2 heures d'immersion dans une solution avec 1 g/l de BSA, les signaux métalliques ont diminué d'intensité mais qu'ils sont toujours détectables. Cela peut indiquer, soit que la couche organique est continue et extrêmement mince, soit qu'elle n'est pas continue avec des zones métalliques non recouvertes et directement exposées à la solution. En considérant la diminution de l'intensité des signaux métalliques après immersion, ils ont estimé que l'épaisseur de la couche passive continue sur AISI 304 est égale à 3,2 et 4,8 nm après 15 et 20 minutes d'immersion, respectivement. Dans le cas du Cr, ces valeurs sont légèrement plus élevées, 4,8 et 6,4 nm, respectivement. Par ailleurs, ils supposent que le libre parcours moyen des électrons du Cr 2p et du Fe 2p dans la couche organique est d'environ 4,0 nm.

1.4. CONCLUSIONS SUR LA BIBLIOGRAPHIE

L'étude bibliographique que nous venons de présenter nous permet de dégager les questions et les objectifs de recherche qui ont orienté notre étude.

Quelques auteurs ont utilisé des méthodes électrochimiques ainsi que d'autres techniques d'analyse pour étudier la couche passive mais souvent les méthodes électrochimiques sont utilisées pour contrôler la formation de cette couche et non pour la caractériser.

Par ailleurs, la plupart des analyses XPS a été effectuée soit au potentiel de corrosion sans contrôle de ce potentiel soit après polarisation dans le domaine passif.

Dans les différents travaux cités ci-dessus, les auteurs indiquent la composition de la surface solide exempte de protéine mais la possible influence de la protéine adsorbée sur la composition et l'épaisseur de la couche passive sous-jacente n'a été que très peu étudiée.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est d'étudier les interactions entre une protéine modèle, la BSA, et la surface d'un acier inoxydable ferritique, l'alliage Fe-17Cr, lors des toutes premières étapes de formation de la couche d'oxydes au potentiel de corrosion ou dans le domaine passif (couche passive). En utilisant des méthodes électrochimiques, nous déterminerons si la protéine adsorbée a une influence sur le comportement électrochimique de l'alliage (accélération ou inhibition de la dissolution métallique). En couplant les résultats électrochimiques et les données obtenues par spectroscopie XPS, nous tenterons de relier un changement de comportement électrochimique induit par la BSA à un éventuel changement de composition de la surface.

Enfin, dans les chapitres suivants, nos résultats seront discutés en comparaison avec les travaux cités dans ce chapitre.

CHAPITRE 2

TECHNIQUES D'ÉTUDE ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

CHAPITRE 2

TECHNIQUES D'ÉTUDE ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

2.1. MATÉRIAUX, ÉLECTROLYTES ET PROTÉINE ÉTUDIÉS

2.1.1. MATÉRIAUX

Les aciers inoxydables sont des alliages base fer qui contiennent communément moins de 30% de Cr et plus de 50% de Fe. Ils possèdent la propriété de matériaux métalliques inoxydables en raison de la formation d'un film mince riche en oxyde de chrome, invisible et adhérent. Cet oxyde est capable de ralentir ou même d'arrêter totalement la corrosion (couche passivante). D'autres éléments d'alliage peuvent être ajoutés pour conférer à l'alliage des caractéristiques spécifiques, dont parmi eux, le nickel, le molybdène, le cuivre, le titane, l'aluminium, le silicium, le niobium, et l'azote. Le carbone est habituellement présent en quantités de moins de 0,03% à plus de 1,0% dans certains types d'aciers martensitiques. La résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques sont généralement les principaux facteurs requis et sont obtenus en choisissant une catégorie d'acier inoxydable pour une application donnée.

La famille des aciers inoxydables peut-être décrite par une multitude de caractéristiques, mais la manière la plus précise est obtenue en se référant aux phases métallurgiques caractérisées par leurs structures microscopiques:

- aciers martensitiques
- aciers ferritiques
- aciers austénitiques
- aciers austéno-ferritiques (Duplex)

Les aciers inoxydables ferritiques sont des alliages binaires (fer/chrome) ou ternaires (fer/chrome/molybdène) avec une structure de type cubique centré (CC). Leur teneur en chrome varie de 10,5 à 28% et une teneur en carbone qui n'excède pas 0,08%. Ces aciers présentent une teneur en nickel très faible (en général < 1%). Ils sont caractérisés par le fait que leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température, c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$.

L'acier inoxydable est considéré comme le matériau de choix dans l'industrie « agro-alimentaire » et « en génie biomédical ». En effet, il n'altère pas les propriétés organoleptiques des aliments et il est facile à nettoyer, à désinfecter et à stériliser. Également, l'acier inoxydable est utilisé dans des applications industrielles. Dans le cas des aciers ferritiques on peut citer l'acier AISI 42053 qui contient 12,0 à 13,5% en Cr et qui est utilisé pour la fabrication de scalpels, lames chirurgicales, seringues jetables et l'AISI 430 (16,0 à 18,0% en Cr) utilisé pour la fabrication des outils de cuisine (coutellerie bon marché) et de réservoirs pour les industries alimentaire, chimiques et du papier.

L'acier inoxydable étudié dans ce travail est un alliage binaire fer-chrome ayant une concentration massique en chrome de 17% (Fe-17Cr). L'alliage Fe-17Cr a été fourni par UGINE (France). L'analyse chimique des différents matériaux est reportée dans le Tableau II-1.

| Élément | Fe-17Cr [% massiques] |
|---------|-----------------------|
| C | 0,01 |
| Co | - |
| Cr | 17,19 |
| Cu | <0,05 |
| Fe | Matrice |
| Mg | - |
| Mn | 0,40 |
| Mo | 0,04 |
| Ni | 0,12 |
| P | 0,014 |
| S | 0,001 |
| Si | 0,41 |
| Ti | 0,48 |

Tableau II-1 : Analyse chimique de l'alliage Fe-17Cr.

2.1.2. ÉLECTROLYTES

L'influence de l'adsorption de protéines sur le comportement électrochimique et la composition de surface du Fe-17Cr a été étudiée dans différentes solutions, avec ou sans chlorures et à différents pH. La composition et le pH de ces solutions, préparées à partir de réactifs pour analyses (PROLABO NORMAPUR) utilisés tels que reçus dans l'eau osmosée, sont donnés dans le Tableau II-2. Toutes les expériences ont été réalisées en solution désaérée par bullage d'azote afin d'éliminer l'oxygène et le CO₂ dissous.

| Solution | | pH |
|---------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------|
| Sans Chlorure | Avec Chlorures | |
| H ₂ SO ₄ 0,05M | H ₂ SO ₄ 0,05M + NaCl 0,5M | 1,3 |
| Na ₂ SO ₄ 0,05M | Na ₂ SO ₄ 0,05M + NaCl 0,5M | 4 / 5,5 / 10 |

Tableau II-2: Composition chimique et pH des solutions étudiées.

2.1.3. ALBUMINE DE SÉRUM BOVIN

L'albumine de sérum bovine (BSA) est une protéine qui est souvent utilisée comme protéine modèle (des protéines de type globulaire) pour étudier les interactions protéine-surface. La BSA, fraction V (essentiellement sans acide gras) ayant une pureté ≥98 %, a été fournie par Sigma sous forme de cristaux translucides de couleur bronze clair. Le pH d'une solution aqueuse à 1% est de 5,2 – 7 [56].

Dans le cadre de ce travail, différentes concentrations en BSA, comprises entre 1 et 20 mg l⁻¹, ont été testées. Une grande partie des expériences a été réalisée en solution contenant 20 mg l⁻¹ de protéine. Cette dernière concentration est élevée comparativement à celles trouvées dans la littérature. Les solutions diluées de protéine ont été fabriquées à partir d'une solution mère de BSA (environ 2 g l⁻¹) stockée au réfrigérateur.

2.2. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION UTILISÉES

2.2.1. TECHNIQUES ÉLECTROCHIMIQUES

Les techniques électrochimiques retenues pour mener à bien ce travail sont la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie et la voltampérométrie, ainsi que la spectroscopie d'impédance AC.

2.2.1.1. CHRONOPOTENTIOMÉTRIE : SUIVI DU POTENTIEL DE CORROSION E_{cor} EN FONCTION DU TEMPS D'IMMERSION

Entre un métal plongé dans une solution et cette solution, il existe une différence de potentiel (d.d.p.) égale à la différence des potentiels internes des deux phases, appelée tension absolue d'électrode; cette d.d.p. est localisée à l'interface électrode / solution, sur une faible distance.

Pour mesurer le potentiel d'une électrode de travail plongée dans une solution, il faut introduire une sonde de potentiel électrique dans cette solution. Mais cette sonde au contact de la solution joue le rôle d'une seconde électrode. On ne peut donc mesurer que la différence des potentiels internes des deux conducteurs électroniques. Lorsque la sonde de potentiel constitue une référence (électrode dont le potentiel est invariant dans le temps et quel que soit l'électrolyte), il est alors possible de déterminer le potentiel interne de l'électrode de travail par rapport à cette électrode de référence.

Lorsqu'aucun courant ne passe par l'électrode de travail, le potentiel mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est appelé potentiel d'abandon ou potentiel de repos, noté $E_{i=0}$. Dans le cas d'une électrode métallique, $E_{i=0}$ porte le nom de potentiel de corrosion, désigné par E_{cor} . On dit alors que le métal est dans les conditions de corrosion spontanée.

Pour toutes les expériences de cette étude, nous avons effectué des suivis de potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion afin de vérifier la stabilité et la reproductibilité de ce potentiel avant de tracer une courbe courant-potentiel ou un diagramme d'impédance.

2.2.1.2. VOLTAMPÉROMÉTRIE OU COURBES COURANT - POTENTIEL

La voltampérométrie consiste à imposer entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, une rampe de potentiel (variation linéaire dans le temps) à partir d'une valeur initiale (généralement E_{cor}), et à mesurer le courant qui traverse l'électrode de travail et la contre-électrode. On trace ainsi une courbe du courant en fonction du potentiel, appelée courbe de polarisation, qui donne des informations sur les processus électrochimiques mis en jeu.

Une courbe courant-potentiel stationnaire est obtenue point par point : à chaque potentiel imposé, la valeur du courant n'est relevée qu'une fois stabilisée. Dans la pratique, on impose une vitesse de balayage suffisamment faible pour pouvoir considérer le système étudié comme quasi-stationnaire (courbes I-E quasi-stationnaires).

Dans certains cas, il est possible de déterminer un courant de corrosion à partir d'une courbe courant-potentiel (cas des droites de Tafel).

2.2.1.3. CHRONOAMPÉROMÉTRIE : SUIVI DU COURANT EN FONCTION DU TEMPS DE POLARISATION

On applique à l'électrode de travail un saut de potentiel et on mesure la variation du courant en fonction de temps. Cette méthode s'avère particulièrement utile pour identifier les phénomènes de transport dans l'électrolyte ou pour étudier la croissance d'un film passif (passivation imposée par polarisation anodique).

2.2.1.4. SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE (SIE)

a) PRINCIPE

Un processus électrochimique global peut être décomposé en plusieurs réactions chimiques et/ou électrochimiques élémentaires. Les techniques électrochimiques **stationnaires** (tracé de courbes courant-potentiel stationnaires) permettent de déterminer l'étape la plus lente qui limite la vitesse de réaction globale du processus. L'emploi des techniques **non stationnaires**, telle que la spectroscopie d'impédance électrochimique, permet de séparer les différentes réactions élémentaires dans la mesure où elles possèdent des constantes de temps suffisamment distinctes.

L'impédance électrochimique est une technique non stationnaire reposant sur la mesure d'une fonction de transfert, suite à une perturbation de faible amplitude du système électrode / solution. Les systèmes électrochimiques ne sont généralement ni linéaires ni stationnaires. On ne peut donc mesurer leurs fonctions de transfert qu'en utilisant des signaux d'amplitude suffisamment faible autour d'un point de fonctionnement que l'on suppose quasi stationnaire pendant la durée de la mesure. Dans ces conditions, on peut admettre que le comportement du système est celui d'un système linéaire invariant dans le temps.

Le principe de base de l'impédance électrochimique, également appelée impédance AC (« Alternative Current »), est similaire à celui des techniques de polarisation DC (« Direct Current ») standard et repose sur l'interprétation d'une relation courant-potentiel ^[87]. Ainsi l'impédance électrochimique consiste à imposer à un potentiel constant de polarisation E_0 , un potentiel sinusoïdal $\Delta E(t)$ de faible amplitude et de fréquence donnée et à enregistrer la réponse en courant du système. Inversement, $\Delta I(t)$ peut être imposé au courant stationnaire I_0 et, dans ce cas, le potentiel est enregistré (Figure 2.1).

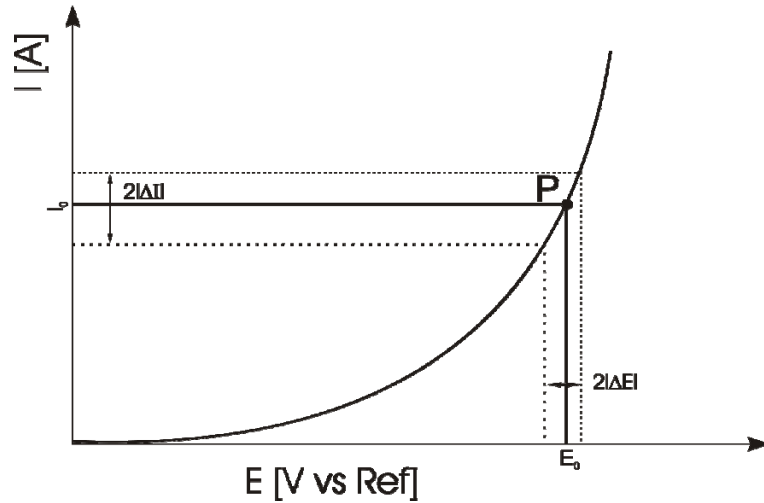


Figure 2.1: Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire $P(E_0, I_0)$.

Le choix du type de régulation (en potentiel ou en courant) dépend du système électrochimique et notamment de la forme de sa courbe courant-potentiel. Dans notre cas, nous avons opté pour une régulation en potentiel, en imposant une perturbation de la forme :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \quad \text{avec} \quad \Delta E = |\Delta E| \cdot \sin(\omega t) \quad (2.1)$$

avec ω : pulsation en rad s^{-1}
 $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence en Hz

Si l'amplitude $|\Delta E|$ (indépendante de ω) reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, alors la réponse en courant du système est :

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) \quad \text{avec} \quad \Delta I(t) = |\Delta I| \cdot \sin(\omega t - \phi) \quad (2.2)$$

où ϕ : déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$

Il est à noter que $|\Delta I|$ dépend de ω et que la réponse et la perturbation ont la même pulsation.

Les signaux $E(t)$ et $I(t)$ sont illustrés sur la Figure 2.2.

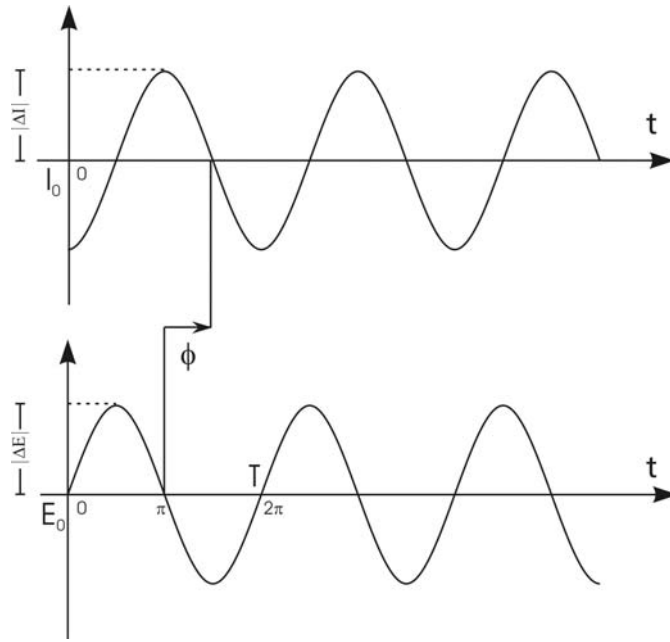


Figure 2.2: Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et de la réponse en courant.

L'impédance électrochimique est une grandeur complexe définie à chaque pulsation ω par :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \cdot \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \cdot \exp[j(\omega t - \phi)]} = |Z| \cdot \exp(j\phi) \quad (2.3)$$

où $j^2 = -1$

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$, appelées amplitudes complexes, correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes, i.e. $\Delta E(t)$ et $\Delta I(t)$ respectivement.

$|Z|$ représente le module et ϕ l'argument de l'impédance. Comme $|\Delta I|$ dépend de ω , $|Z|$ est fonction de la fréquence appliquée.

$Z(\omega)$ peut aussi être exprimée en termes de partie réelle et partie imaginaire :

$$Z(\omega) = \text{Re } Z(\omega) + j \cdot \text{Im } Z(\omega) \quad \text{Re } Z \text{ et } \text{Im } Z \text{ ont pour unité l'ohm } [\Omega]$$

L'impédance du système est ainsi déterminée dans une large gamme de fréquences (d'où le terme de spectroscopie d'impédance électrochimique).

L'impédance électrochimique peut être représentée de deux manières différentes.

Représenter l'impédance sous forme de diagrammes de Bode revient à tracer le logarithme décimal du module $|Z|$ et le déphasage ϕ en fonction du logarithme décimal de la fréquence f (Figure 2.3).

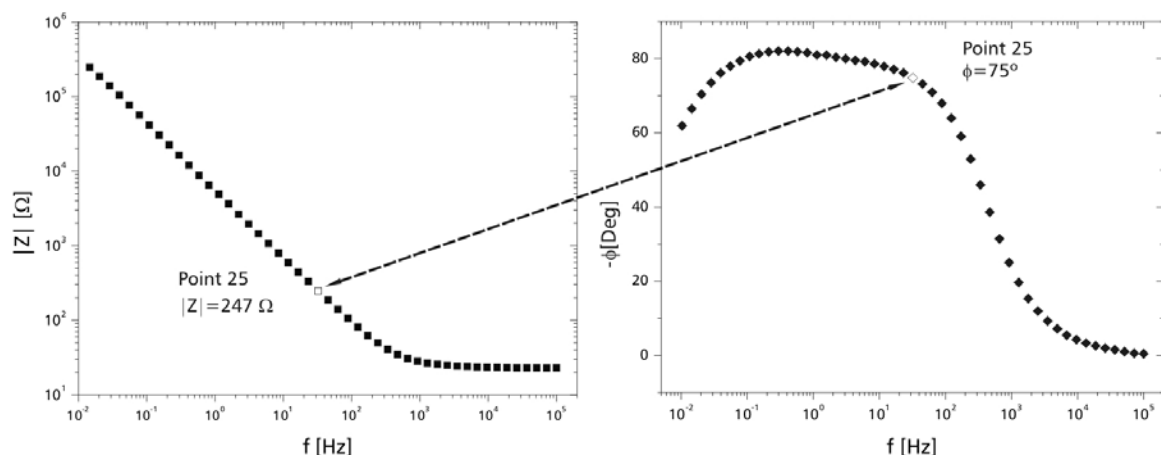


Figure 2.3: Diagrammes de Bode.

L'impédance peut être encore représentée dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées cartésiennes sont $\text{Re } Z$ et $-\text{Im } Z$. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. En électrochimie, on préfère représenter $-\text{Im } Z$ en fonction de $\text{Re } Z$ plutôt que $\text{Im } Z$ en fonction de $\text{Re } Z$. La plupart des diagrammes s'inscrivent alors dans le quadrant supérieur droit du système de coordonnées (Figure 2.4).

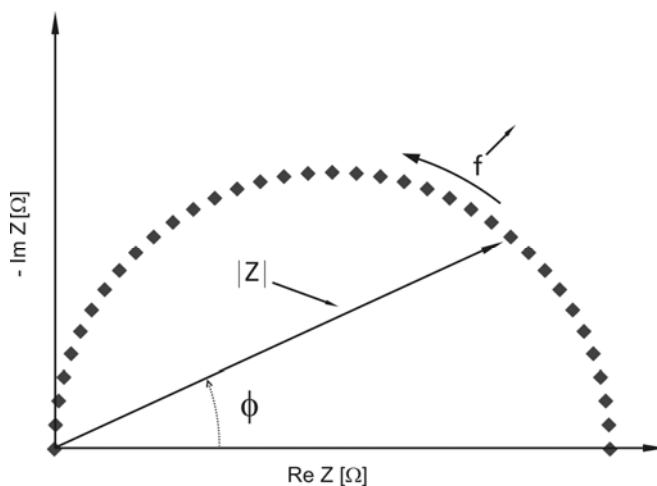


Figure 2.4: Diagramme de Nyquist.

REMARQUE : Nous choisirons tantôt l'une, tantôt l'autre de ces représentations (en fonction des phénomènes à mettre en évidence).

L'intérêt de l'impédance AC est qu'elle fournit un moyen de décomposer un processus électrochimique complexe en ses différentes étapes élémentaires. De plus, l'utilisation de signaux d'excitation de faible amplitude (perturbation du potentiel de quelques millivolts uniquement) ne modifie pas le système étudié et permet des mesures répétées et prolongées.

b) CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DE L'IMPÉDANCE AC DE L'INTERFACE MÉTAL / ÉLECTROLYTE

La limite haute fréquence du diagramme (quelques dizaines de kilohertz) fournit la valeur de la résistance d'électrolyte R_e , ne dépendant pas de la fréquence du signal. R_e illustre le caractère conducteur de la solution. Quant à la limite basse fréquence, elle équivaut à $(R_e + R_p)$, R_p étant la résistance de polarisation.

Entre ces deux limites, la dépendance en fréquence de l'impédance, c'est-à-dire son comportement non résistif, provient de :

- la contribution capacitive de la double couche électrochimique, illustrant une modification de la répartition des charges électriques à l'interface (déficit ou excès d'électrons du côté de l'électrode et excès ou défaut de charges ioniques du côté de l'électrolyte),
- la contribution faradique liée au courant électronique de la réaction électrochimique (transfert d'électrons à travers l'interface).

En termes d'impédance, la charge de la double couche est représentée par une capacité C_{dc} (quelques dizaines de $\mu\text{F cm}^{-2}$).

Il est possible de modéliser l'interface électrode de travail / solution par un ou plusieurs schémas(s) électrique(s) équivalent(s) composé(s) d'éléments tels que des résistances, des capacités, des inductances ou encore des impédances de transport de matière. Chacun de ces composants électriques traduit un phénomène physique de la surface.

Il y a de rares cas (contrôlés par le transfert de charge), où l'interface métal / électrolyte est représentée par le circuit électrique de la Figure 2.5, où R_t est la résistance de transfert de charge. Le diagramme d'impédance correspondant est un demi-cercle décalé de R_e par rapport à l'origine, de diamètre R_t qui est alors égale à R_p et de pulsation au sommet $1/(R_t C_{dc})$.

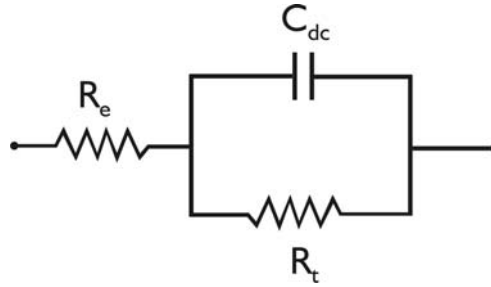


Figure 2.5: Circuit électrique équivalent de l'interface métal / électrolyte dans le cas d'un contrôle par le transfert de charge.

Ce circuit est représentatif d'un cas simple mais d'autres phénomènes physiques tel que la diffusion ou la présence d'une couche d'oxyde peuvent compliquer le schéma électrique équivalent.

A partir des résultats, l'interface métal/électrolyte peut être représentée par un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs. Les modèles électriques constituent un outil pratique pour représenter le comportement en fréquence du système électrochimique, mais ils ne sauraient se substituer à une modélisation physique (agencement des différents éléments constituant le système : métal ou alliage, oxydes, couche adsorbée, électrolyte).

c) IMPÉDANCES DE COMPOSANTS ÉLECTROCHIMIQUES

RÉSISTANCE

La résistance est la capacité d'un élément de circuit à résister à l'écoulement du courant électrique. L'impédance d'une résistance R , représentée Figure 2.6, est indépendante de la pulsation et vaut :

$$Z = R \quad (2.4)$$



Figure 2.6: Schéma électrique d'une résistance R .

Dans le plan de Nyquist, son graphe est un point située sur l'axe des réels et décalé de R par rapport à l'origine. Dans le plan de Bode, le graphe de son module est une droite horizontale ; sa phase est constante et égale à 0.

Condensateur

L'impédance d'un condensateur de capacité C , représenté Figure 2.7, est donnée par :

$$Z = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \quad (2.5)$$

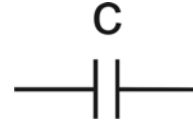


Figure 2.7: Schéma électrique d'un condensateur C .

C'est une fonction de la fréquence et elle ne possède qu'une partie imaginaire. L'impédance d'un condensateur diminue quand la fréquence augmente et le courant est déphasé de -90° par rapport au potentiel. Dans le plan de Nyquist, son graphe est une droite verticale. Dans le plan de Bode, le graphe de son module est une droite de pente -1 ; sa phase est constante et égale à $-\pi/2$.

ÉLÉMENT À ANGLE DE PHASE CONSTANT (CPE EN ANGLAIS) ^[88]

L'impédance d'un élément à angle de phase constant, représenté Figure 2.8, est donnée par la formule suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q \cdot (j \cdot \omega)^n} = \frac{1}{Q \omega^n} \cdot \left(\cos\left(\frac{n \cdot \pi}{2}\right) - j \cdot \sin\left(\frac{n \pi}{2}\right) \right) \quad (2.6)$$

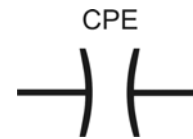


Figure 2.8: Schéma électrique d'un élément à angle de phase constant CPE.

où le paramètre Q est exprimé en $\Omega^{-1} s^n$ et le paramètre n est sans dimension.

Dans le plan de Nyquist, son graphe est une droite faisant un angle de $n(\pi/2)$ avec l'axe des réels. Dans le plan de Bode, le graphe de son module est une droite de pente $-n$; sa phase est constante et égale à $-n(\pi/2)$.

2.2.1.5. APPAREILLAGE

Les mesures électrochimiques stationnaires ainsi que les mesures d'impédance AC ont été effectuées à l'aide d'un système AUTOLAB PGSTAT 30 / FRA 2 (ECO CHEMIE), piloté par ordinateur (logiciels GPES et FRA).

En ce qui concerne les courbes courant-potentiel, le tracé des courbes anodiques et cathodiques se fait séparément depuis E_{cor} . La vitesse de balayage est de $0,3 \text{ mV s}^{-1}$.

Pour les mesures d'impédance AC, le signal d'excitation a une amplitude de 10 mV et sa fréquence varie entre 100 kHz et quelques mHz. Nous avons opté pour un balayage en fréquences décroissant, avec 7 points par décade. Afin de vérifier la qualité des signaux, nous suivons, au cours de l'expérience, le potentiel imposé et le courant mesuré sur l'oscilloscope intégré au système AUTOLAB PGSTAT 30 / FRA2.

2.2.2. SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS)

L'analyse de la surface d'un matériau solide par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy ou XPS) permet d'identifier :

- ~ les éléments présents sur la surface (à l'exception de H et He),
- ~ les états chimiques de ces éléments,
- ~ la proportion d'états chimiques, pour chacun des éléments existants ou bien, si le solide étudié possède une ou plusieurs couches ultra-minces (de quelques nanomètres d'épaisseurs), on peut déterminer l'épaisseur de ces couches, en faisant l'hypothèse d'un modèle de représentation de surface.

2.2.2.1. PRINCIPE ^[89]

La photoémission ou effet photoélectrique est l'émission d'électrons par un matériau lorsque celui-ci est exposé à la lumière ou à un rayonnement électromagnétique de fréquence suffisamment élevée (Figure 2.9).

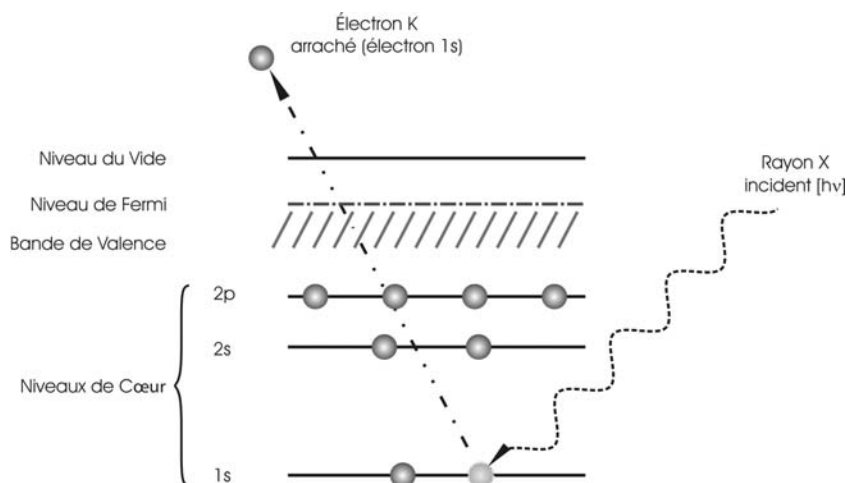


Figure 2.9 : Rappel du principe de photoémission.

A. Einstein a montré (1905) que l'énergie E absorbée par un électron lui sera en partie cédée sous forme d'énergie cinétique E_{cin} (on obtient alors des électrons libres) à condition que E soit supérieure à une barrière Φ qui est l'énergie nécessaire pour que l'électron puisse s'échapper du métal. Cette énergie minimale nécessaire Φ_S s'appelle le travail de sortie ou travail d'extraction électronique du métal. Par suite on écrit :

$$E_{cin} = E - \Phi \quad (2.7)$$

soit $E_{cin_{max}} = E - \Phi \quad (2.8)$

Dans l'effet photoélectrique, l'énergie provenant des photons s'exprime selon la relation :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.9)$$

avec h , c , ν et λ respectivement la constante de Planck, la vitesse de la lumière, la fréquence et la longueur d'onde de la radiation électromagnétique.

L'application directe de ces observations concerne les cellules photoélectriques. Si l'on choisit une source de photons suffisamment énergétiques, l'effet photoélectrique peut concerner des électrons autres que ceux de la bande de conduction de solides métalliques ; les orbitales atomiques de tout solide ou molécule peuvent participer à cette photoémission. Nous avons affaire à l'effet photoélectrique atomique en choisissant des rayons X comme source d'excitation. Dans le bilan énergétique précédent, l'énergie transmise au système irradié sous forme d'énergie de recul est considérée comme négligeable.

Dans l'effet photoélectrique atomique, la relation (2.7) précédente s'écrit plus généralement :

$$h\nu = E_{cin} + E_l \quad (2.10)$$

Dans laquelle E_l représente l'énergie de liaison, définie par rapport au **niveau du vide**, de l'électron sur l'orbitale (atomique ou de valence) donnée. Le niveau du vide correspond à l'énergie d'un électron libre situé à proximité de l'atome ionisé.

La relation générale (2.10) de l'effet photoélectrique permet de discerner aisément les deux composantes principales d'un spectromètre : **la source de photons** qui provoquera l'excitation et **l'analyseur** qui permettra de séparer les photoélectrons émis en fonction de leur énergie cinétique. Connaissant $h\nu$, mesurant E_{cin} , on en déduit E_l caractéristique d'une orbitale (moléculaire ou de valence) à partir de laquelle s'est faite la photoémission.

Un spectre de photoélectrons résulte donc de l'enregistrement de l'intensité d'un courant électronique, exprimé en coups par seconde, en fonction d'un potentiel, traduit directement en terme d'énergie cinétique (ou de liaison). La plage balayée peut aller de 0 à des valeurs proches de $h\nu$ (spectre général ou global) ou se limiter à des zones couvrant quelques dizaines d'eV. L'information la plus immédiate est reflétée par la position du ou des pics (maximum apparent ou milieu selon la dissymétrie) qui donne directement l'énergie cinétique (ou énergie de liaison) du photoélectron. Pour convertir l'énergie cinétique en énergie de liaison, la relation (2.10) ne peut pas être appliquée directement. En effet, elle concerne un atome, ou une molécule, dans l'espace et utilise implicitement le niveau du vide comme référence, qui d'ailleurs, est utilisé pour les calculs théoriques.

Tenant compte de cette précision, la relation (2.10) doit être écrite :

$$h\nu = E_{cin} + E_l^V(1s) \quad (2.11)$$

où $E_l^V(1s)$ indique l'énergie de liaison (l) de l'orbitale 1s par rapport au niveau du vide (V). Pour un échantillon solide, il est d'usage d'utiliser le **niveau de Fermi** (aussi appelé potentiel chimique) comme référence. Pour un métal, à la température de 0 K, E_F correspond au plus haut niveau électronique occupé. Dans ce cas, lorsque le solide est électriquement connecté au spectromètre pour maintenir constant son potentiel durant la photoémission, il y a ajustement entre son niveau de Fermi et celui du spectromètre. La Figure 2.10 schématise le diagramme énergétique à prendre en compte lorsqu'on considère la photoémission d'un électron occupant une orbitale atomique, notée 1s, d'un solide métallique. Pour un métal, la bande de valence, confondue avec la bande de conduction, se situe juste au-dessous du niveau de Fermi. Pour des solides isolants ou semi-conducteurs, un diagramme équivalent serait à considérer avec, cependant, le niveau de Fermi situé entre la bande de valence occupée et la bande de conduction normalement inoccupée.

Le travail d'extraction du solide $\Phi_{éch}$, qui intervient dans l'équation (2.10), représente ici l'énergie séparant le niveau de Fermi E_F du niveau du vide. De façon équivalente, on définit un travail d'extraction pour le spectromètre Φ_{spec} , qui en général, n'est pas égal à $\Phi_{éch}$. Par conséquent, les niveaux du vide relatifs à l'échantillon ($E_{éch}^V$) et au spectromètre (E_{spec}^V) ne sont pas égalisés : le photoélectron issu du solide subira donc une différence de potentiel $\Delta\Phi$ ou $\Phi_{spec} - \Phi_{sp}$ lorsqu'il entrera dans le spectromètre.

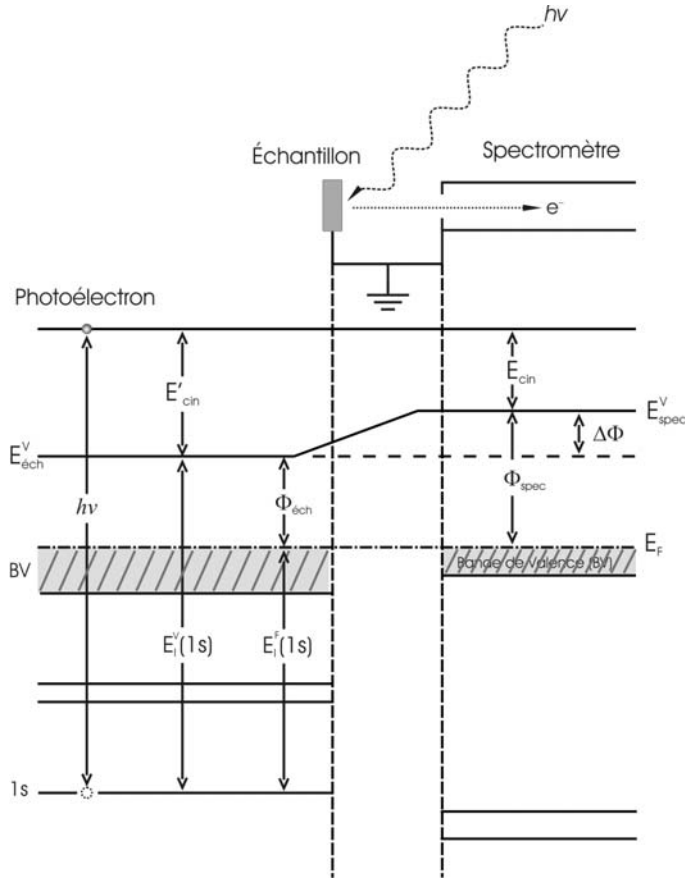


Figure 2.10: Diagramme énergétique représentant la photoémission d'un électron d'un niveau (1s) appartenant à un échantillon métallique (Échantillon) connecté électriquement au spectromètre (Spectromètre). Les niveaux de Fermi E_F du métal et du spectromètre s'ajustent à la même valeur. L'ensemble des niveaux énergétiques situés sous le niveau de Fermi représente la bande de valence (BV), confondue avec la bande de conduction du métal. (D'après C. S. Fadley, 1973).

Son énergie initiale E'_{cin} à la surface du solide deviendra E_{cin} dans le spectromètre en accord avec la relation suivante :

$$E_{cin} = E'_{cin} + \Phi_{éch} - \Phi_{spec} \quad (2.12)$$

En combinant cette équation (2.12) avec l'équation (2.11) dans laquelle on écrit E'_{cin} , on obtient :

$$h\nu = E_{cin} + \Phi_{spec} + E_l^F(1s) - \Phi_{éch} \quad (2.13)$$

En posant :

$$E_l^F(1s) = E_l^V(1s) - \Phi_{éch} \quad (2.14)$$

on obtient finalement :

$$h\nu = E_{cin} + E_l^F(1s) + \Phi_{spec} \quad (2.15)$$

Cette équation (2.15) représente la relation à utiliser pour déterminer, sans ambiguïté, l'énergie de liaison d'une orbitale 1s relative au niveau de Fermi du solide examiné ($E_l^F(1s)$) à partir de l'énergie cinétique E_{cin} mesurée expérimentalement sur le spectre. La valeur de Φ_{spec} doit être déterminée *a priori* en utilisant des solides de référence ; pour des échantillons isolants, un terme supplémentaire relié à l'effet de charge doit être ajouté. L'équation (2.14) donne la correspondance entre les énergies de liaison référencées par rapport au niveau du vide et au niveau de Fermi.

Pour étalonner le spectromètre (trouver Φ_{spec}), on peut enregistrer la bande de valence d'un métal propre, et utiliser le niveau de Fermi du spectre pour lequel on a $E_l^F(\text{Fermi})=0$. Soit :

$$0 = h\nu - E_{cin} - \Phi_{spec} \quad (2.16)$$

$$\Phi_{spec} = h\nu - E_{cin} \quad (2.17)$$

2.2.2.2. APPAREILLAGE XPS

Dans le cadre de ce travail, deux spectromètres XPS ont été utilisés : dans un premier temps, un spectromètre VG ESCALAB Mark II (Figure 2.11) et dans un deuxième temps, un spectromètre ESCALAB 250 de Thermo Electron Corporation (Figure 2.12), de la dernière génération d'appareils commerciaux.

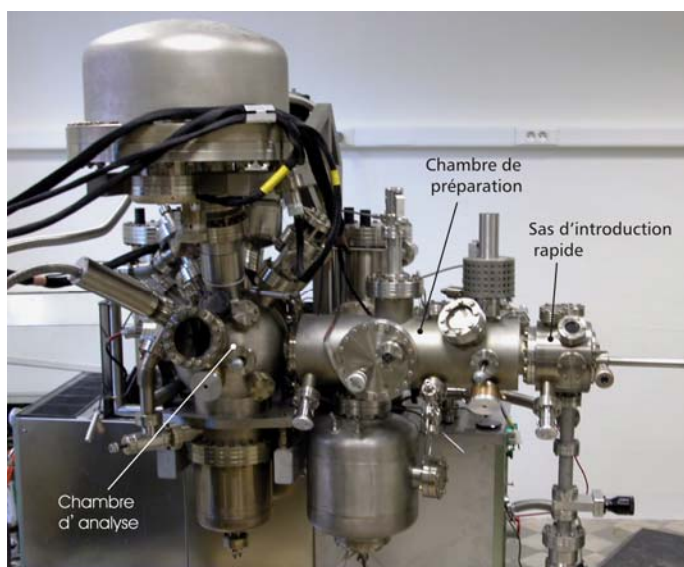


Figure 2.11 : Spectromètre XPS VG ESCALAB Mark II.

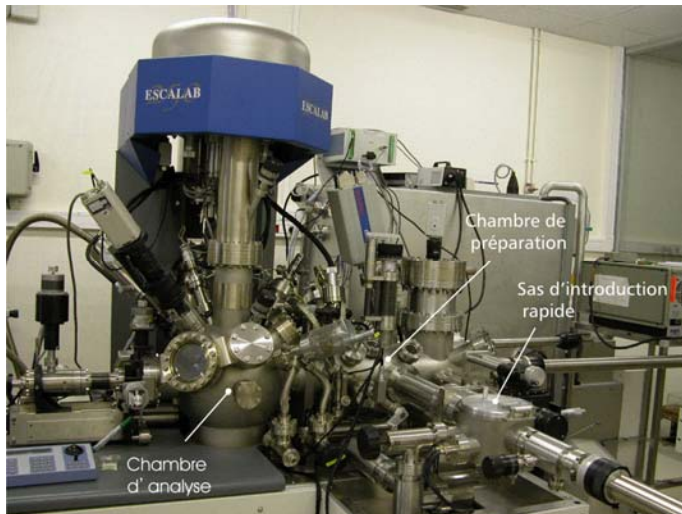


Figure 2.12 : Spectromètre XPS ESCALAB 250 de Thermo Electron Corporation.

Les surfaces ont été analysées à l'aide de ces deux appareils, avec des angles d'émergence de 90° et 45° (angle entre l'analyseur et la surface de l'échantillon) et une taille de fenêtre de 5x2 mm² (Mark II) ou un spot de 500 µm environ (ESCALAB 250). Pour chaque analyse un spectre général a été enregistré à faible résolution (E_p=100 eV), sur un large domaine d'énergies comprises entre 20 et 1100 eV, afin d'identifier les éléments présents en surface.

Des spectres à haute résolution (E_p=20 eV) ont ensuite été enregistrés, sur des régions plus restreintes en énergie, correspondant aux pics de cœur principaux des éléments identifiés (les régions en énergie de liaison sont données dans le Tableau II-3).

| RÉGIONS DE SPECTRES À HAUTE RÉOLUTION | |
|---------------------------------------|----------------------|
| NIVEAUX DE CŒUR | GAMME D'ÉNERGIE [eV] |
| S 2p | 155 - 175 |
| Cl 2p | 195 - 215 |
| C 1s | 285 – 290 |
| N 1s | 400 – 401 |
| O 1s | 530 – 535 |
| Cr 2p _{3/2} | 570 – 584 |
| Fe 2p _{3/2} | 700 - 713 |
| Na 1s | 1065 - 1085 |

Tableau II-3 : Régions analysées pour les éléments chimiques constitutifs de l'alliage et de la protéine.

a) La Source De Rayons X

Les rayons X employés pour irradier la surface de l'échantillon sont le résultat du bombardement d'un matériau, qui joue la fonction d'anode, avec des électrons de haute énergie. Ces électrons sont émis par une source thermique, habituellement sous la forme d'un filament de tungstène chauffé électriquement mais, dans certains cas, un émetteur d'hexaborure de lanthane (LaB_6) peut être aussi employé en raison de sa densité de courant plus élevée (éclat).

La nature de l'anode détermine l'énergie des rayons X qui seront produits. En conséquence de cela, elle doit non seulement posséder une énergie de photons assez élevée pour pouvoir sonder les niveaux les plus intenses, parfois profonds en énergie, de tous les éléments de la table périodique (sauf H et He qui ne possèdent pas de niveaux de cœur), mais aussi une largeur naturelle de raie suffisamment fine pour ne pas élargir excessivement les raies du spectre résultant.

Le Tableau II-4 présente les caractéristiques principales des sources de rayons X de laboratoire les plus couramment utilisées.

| NATURE DE L'ANODE | Mg K_α | Al K_α |
|----------------------------------------|---------------|---------------|
| Energie (Rayonnement K_α) [eV] | 1253,6 | 1486,6 |
| Largeur spectrale [eV] | 0,7 | 0,9 |

Tableau II-4 : Caractéristiques de quelques sources de rayons X (d'après J. F. Watts, 2003).

D'autre part, il est également souhaitable que le faisceau de rayons X soit monochromatique pour simplifier au maximum le spectre enregistré. L'utilisation d'un monochromateur permet de produire un faisceau de rayons X dont la longueur de raie est plus étroite.

Lorsqu'on envoie un faisceau de rayons X sur un cristal, les plans d'atomes ou plans réticulaires vont réfléchir les rayons avec formation d'interférences liées à la différence de marche des rayons X diffractés par deux plans voisins. Il y a interférence constructive lorsque le retard entre deux rayons successifs (la différence de marche) est un multiple de la longueur d'onde des rayons X, la différence de marche vaut $2d_{hkl} \cdot \sin \theta$. La Figure 2.13 schématise le processus.

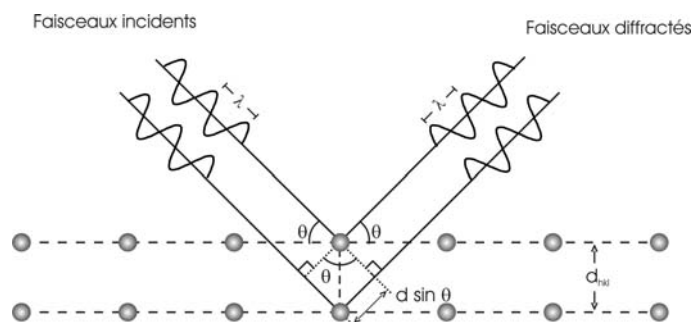


Figure 2.13 : Diffraction des rayons X par un monocristal de quartz.

La loi de Bragg permet de relier l'angle d'incidence θ des rayons X, l'écartement d_{hkl} entre les plans réticulaires et la longueur d'onde λ des rayons X ; elle donne aussi les conditions d'interférence constructive :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (2.18)$$

Habituellement, les monochromateurs pour rayons X utilisés pour les spectromètres XPS utilisent un monocristal de quartz(10 $\bar{1}$ 0) comme réseau de diffraction. Le quartz est un matériel convenable parce qu'il est relativement inerte et compatible avec les contraintes de l'ultra-haut vide (UHV). Il peut être découpé dans la forme correcte et son espacement de maille procure un angle de diffraction adapté pour la radiation Al K $_{\alpha}$ (Figure 2.14).



Figure 2.14: Représentation schématique du fonctionnement d'un monochromateur de rayons X (d'après John F. Watts, 2003).

Il y a diverses raisons pour lesquelles l'emploi d'un monochromateur de rayons X dans un spectromètre XPS est conseillé :

- la réduction de la largeur de raie des rayons X, la conséquence étant une meilleure résolution en énergie, (Figure 2.15).
- la suppression des raies non désirées du spectre de rayons X, c.-à-d., les pics satellites dus à la non monochromatisation de la source, et le « rayonnement continu de freinage » ou Bremsstrahlung (Figure 2.15).
- en utilisant le monochromateur, il est possible de focaliser les rayons X jusqu'à 150 μm . Ceci signifie que l'analyse de petites régions peut être conduite avec une assez grande sensibilité et en conséquence, l'analyse de plusieurs points sur le même échantillon est réalisable (notion de résolution spatiale)

- L'emploi d'un monochromateur pour focaliser les rayons X, implique que seule la région de l'échantillon qui est analysée est exposée aux rayons X sans risque d'endommager d'autres zones de l'échantillon.

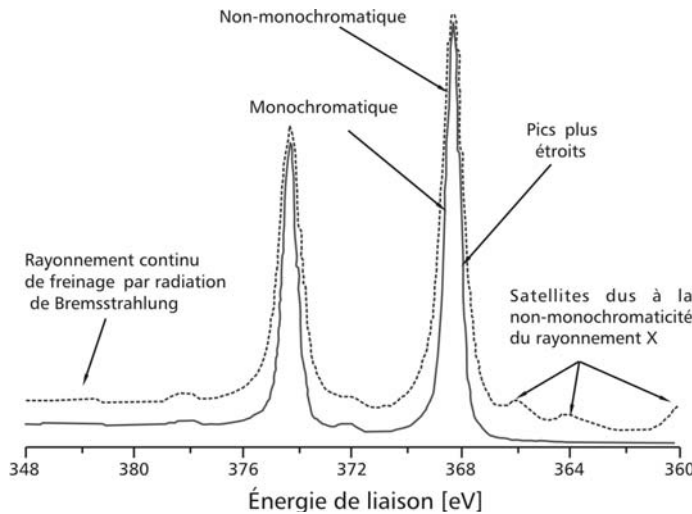


Figure 2.15: Comparaison entre des spectres d'Ag 3d acquis avec une source des rayons X non monochromatique (...) et monochromatique (—) (d'après John F. Watts, 2003).

b) L'ANALYSEUR

L'analyseur est une composante majeure du spectromètre qui permettra de séparer les électrons émis en fonction de leur énergie cinétique. L'analyseur de type hémisphérique (Hemispherical Sector Analyser HSA) est le système de déflexion le plus largement adopté. Le HSA se compose d'une paire d'électrodes hémisphériques concentriques entre lesquelles un espace permet le passage des électrons. Entre l'échantillon et l'analyseur, il y a une série de lentilles (Figure 2.16).

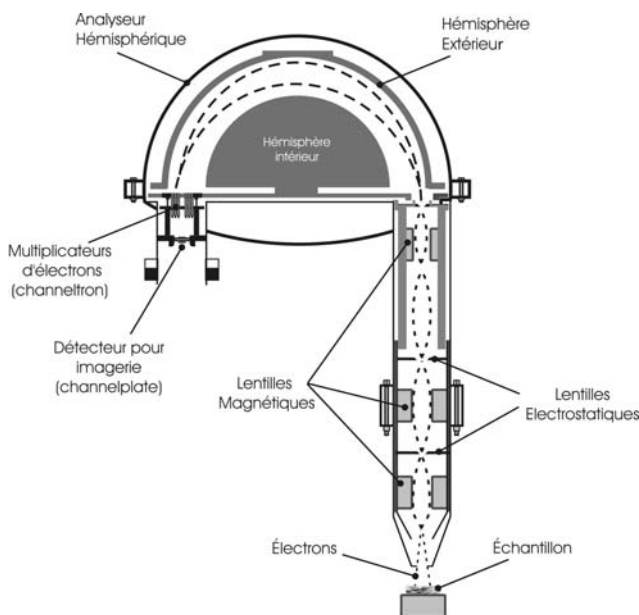
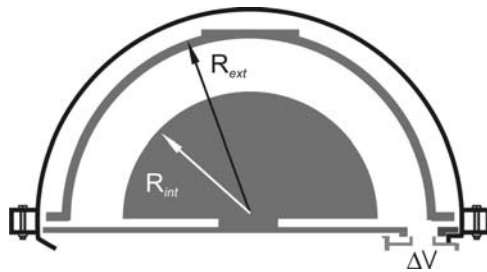


Figure 2.16: Diagramme schématique d'un analyseur de type hémisphérique (HSA) et du système de lentilles de transfert (ESCALAB 250 de Thermo Electron Corporation).

Dans un HSA, les électrons entrants, d'énergie cinétique E_{cin} , sortent après une déflexion de 180° pour une différence de potentiel ΔV aux bornes des demi-sphères telle que (Figure 2.17) :



$$E_{cin} = |e| \cdot \Delta V \frac{R_{int}^2 \cdot R_{ext}^2}{R_{ext} - R_{int}} \quad (2.19)$$

Figure 2.17: Représentation schématique des deux demi-sphères d'un analyseur de type hémisphérique pour spectromètre XPS.

où R_{int} et R_{ext} représentent les rayons intérieur et extérieur, respectivement, des deux demi-sphères de l'analyseur et $|e|$ la charge élémentaire portée par l'électron.

L'équation (2.19) indique qu'il existe une relation de proportionnalité entre l'énergie cinétique que l'on veut déterminer et la différence de potentiel aux bornes de l'analyseur. Dans certains cas, le potentiel de l'analyseur est maintenu constant ; on fait alors varier, à l'entrée de l'analyseur, un potentiel appelé retardateur qui sert de filtre énergétique.

Après passage dans l'analyseur, le courant électronique est amplifié et détecté par plusieurs systèmes, notamment avec l'utilisation d'un multiplicateur d'électrons (« Channel electron multiplier » ou « Channeltron »), caractérisé par un gain de l'ordre de 10^8 .

Le HSA est typiquement utilisé dans un de ces deux modes de travail : le mode CAE (Constant Analyzer Energy) et le mode CRR (Constante Retard Ratio). Les spectres XPS sont couramment enregistrés en mode de travail CAE.

Dans le mode CAE les électrons sont accélérés ou retardés à une certaine énergie, définie par l'utilisateur, qui est l'énergie que les électrons possèdent quand ils traversent l'analyseur (l'énergie de passage). L'énergie de passage choisie (E_{pas}) affecte la transmission de l'analyseur et sa résolution. Le choix d'une faible énergie de passage résultera en une grande résolution tandis qu'une forte énergie de passage fournira une transmission plus élevée mais une résolution plus pauvre. L'énergie de passage reste constante dans toute la gamme d'énergie ainsi que la résolution du spectre. Pour une analyse XPS typique, l'utilisateur choisira une énergie de passage de l'ordre de 100 eV pour des balayages larges en énergie et de l'ordre de 20 eV pour l'obtention de spectres à haute résolution.

L'ensemble de nos installations ultra-haut vide (UHV), autour de la chambre d'analyse (spectromètre), peut être constitué de deux, trois ou plusieurs chambres connexes (Figures 2.11 et 2.12) :

- **un sas d'introduction rapide** qui permet, en quelques minutes (environ 30 minutes), de faire passer l'échantillon de la pression atmosphérique (10^5 Pa) à un vide secondaire de 10^{-5} mbar (10^{-3} Pa), et qui communique, grâce à une vanne tiroir, avec la chambre de préparation.
- **chambre de préparation.** Cette partie permet, éventuellement, la préparation des échantillons : chauffage, décapage ionique, exposition à une atmosphère contrôlée. Le vide dans cette chambre est de l'ordre de 10^{-8} mbar (10^{-6} Pa). A l'aide d'une autre vanne, cette partie est en communication avec la chambre d'analyse.
- **chambre d'analyse.** C'est dans cette chambre qu'est analysé l'échantillon sous un vide résiduel de l'ordre de 10^{-9} mbar (10^{-7} Pa). Ici se trouvent les sources de rayons X (Al et/ou Mg), l'analyseur et la chaîne de détection (dont le multiplicateur d'électrons).

Les différentes chambres sont associées à un système de pompage performant afin d'obtenir les pressions résiduelles les plus basses. Il s'agit, dans un premier temps, de ne pas contaminer la surface qui va être analysée, mais aussi, de perturber le moins possible, à l'ouverture de la vanne, le vide de la chambre d'analyse. Le très bon vide de la chambre d'analyse garanti, dans un deuxième temps, de bonnes conditions de collecte des photoélectrons ; en effet, les photoélectrons émis doivent parcourir la distance qui les sépare du détecteur (quelques dizaines de centimètres) sans perturbation.

Le spectromètre XPS ESCALAB 250 est équipé de deux chambres connexes supplémentaires que nous n'avons pas eu besoin d'utiliser pour transférer l'échantillon en chambre d'analyse (Figures 2.14 et 2.15).

2.2.2.3. STRUCTURE DES SPECTRES

Le spectre XPS comporte, sur un bruit de fond dont l'amplitude varie avec l'énergie, un certain nombre de structures principales qui sont les pics de photoémission proprement dits et des structures secondaires plus complexes à exploiter (Figure 2.18).

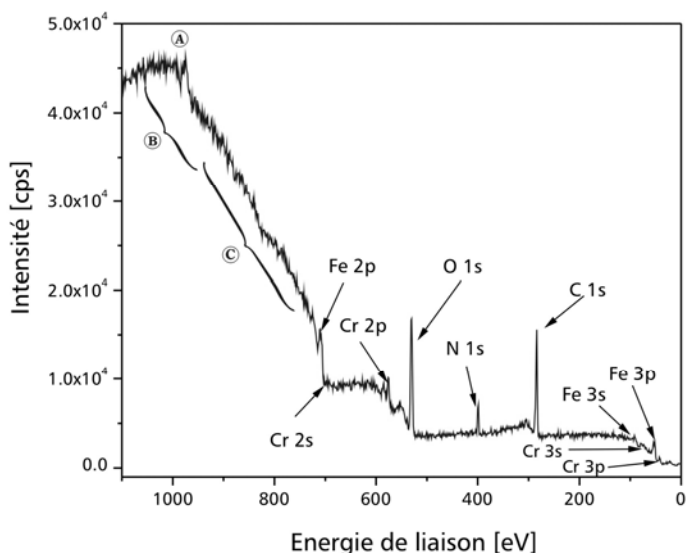


Figure 2.18: Exemple de spectre général d'un échantillon de Fe-17Cr après adsorption de BSA (XPS ESCALAB 250, source Al K_{α} monochromatisée), couvrant la gamme d'énergie de 0 à 1100 eV, $E_p=100$ eV.

a) STRUCTURES PRINCIPALES

NIVEAUX DE CŒUR Pour les systèmes atomiques multi-électroniques, la fonction d'onde orbitale d'un électron est définie, par analogie avec l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes, par trois nombres quantiques n , l , m auxquels on ajoute le terme de spin m_s . Lors de la photoionisation, on lève partiellement la dégénérescence des orbitales p ($l=1$), d ($l=2$), f ($l=3$), etc... par couplage, à l'état final, entre le spin de l'électron et le moment orbital. Ce couplage spin-orbite (ou couplage $\vec{L}\cdot\vec{S}$) amène à prendre en compte le moment cinétique total \vec{J} tel que $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, associé au nombre quantique J , dont les valeurs sont comprises entre $L+S$ et $|L-S|$, par pas unité. Ainsi, les électrons d'une orbitale p peuvent avoir une valeur J de $1/2$ ou $3/2$, les électrons d'une orbitale d peuvent avoir une valeur de $3/2$ ou $5/2$, etc...

L'intensité relative des composantes des doublets produits par le couplage spin-orbite dépend de la dégénérescence de l'état J , qui est donnée par l'expression $(2J+1)$. Ainsi, pour un électron d'une orbitale d , le rapport d'intensité des pics $3/2$ et $5/2$ est de 2:3 (dégénérescence d'ordre 4 et 6 respectivement). L'écart entre les composants des doublets dépend de la force du couplage spin-orbite. Pour une valeur donnée de n et de l , l'écart augmente avec le numéro atomique de l'atome. Pour un atome donné, il diminue avec l'augmentation de n ou avec l'augmentation de l .

Quel que soit le niveau électronique considéré, le pic de photoémission présente une certaine largeur énergétique ΔE , généralement caractérisée par sa largeur à mi-hauteur (LMH) et fréquemment désignée dans les données publiées par l'abréviation anglo-saxonne FWHM (Full Width at Half-Maximum).

BANDE DE VALENCE Dans un solide, la bande de valence est occupée par des électrons de faible énergie comprise sensiblement entre 0 et 30 eV. Ces états ne forment pas un spectre de niveaux discrets mais une densité d'états $\rho(E)$, occupée jusqu'au niveau de Fermi dans le cas des métaux ou jusqu'au seuil de la bande interdite dans le cas des semi-conducteurs ou des isolants.

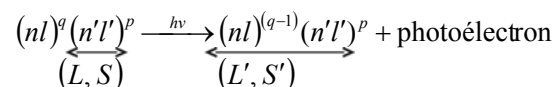
b) STRUCTURES SECONDAIRES

PICS AUGER Après photoémission, un ion se trouve dans un état énergétiquement instable et subira un processus de désexcitation selon deux mécanismes concurrents : l'émission radiative d'un photon X (fluorescence X) et l'émission d'un électron Auger dont l'énergie est indépendante de l'énergie $h\nu$ du rayonnement incident. Lors de l'émission Auger la première étape de la désexcitation de l'ion est amorcée par la chute d'un électron provenant d'un niveau moins profond sur celui où se trouve le trou de cœur (par exemple le niveau K de la Figure 2.8). De façon concomitante, l'atome perd un quantum d'énergie ΔE . La loi de conservation de l'énergie impose que ce ΔE soit libéré : ΔE permet d'éjecter un électron, l'électron Auger. Afin d'éviter toute confusion, il est donc nécessaire d'identifier les pics Auger sur le spectre expérimental, identification rendue possible, par exemple, en changeant l'énergie des photons incidents (Figure 2.16).

PICS SATELLITES Parmi les structures secondaires observables sur un spectre de photoémission X, certaines sont liées à la désexcitation des électrons de valence qui suit l'émission du photoélectron. Le résultat est l'apparition d'états excités. Ces phénomènes de désexcitation entraînent une modification du spectre fondamental sous forme de pics satellites ou d'élargissement des raies.

Lors de l'émission du photoélectron, un ou plusieurs électrons peuvent être excités et transférés de leur niveau fondamental vers des niveaux supérieurs vides. Lorsque des niveaux liés sont atteints, on parle d'excitation « shake-up » alors que l'on qualifie de « shake-off », des excitations vers les niveaux libres du continuum.

EFFET MULTIPLET Schématiquement le processus de photoémission d'un électron d'un niveau de cœur se résume de la façon suivante :



L'effet multiplet correspond à des raies spectrales séparées en composantes distinctes, attribuées à différentes valeurs de l'énergie du système à l'état final (avec le phototrou). Il se produit dans les composés qui possèdent des électrons non appariés dans la bande de valence (couche de valence $n'l'$, incomplète en général) qui se couplent avec l'électron de cœur (nl^{q-1}) rendu célibataire après photoémission.

Le photoélectron est émis de la sous-couche nl complètement remplie par q électrons. La couche de valence $n'l'$, incomplètement remplie en général (p électrons) permet de caractériser le terme spectral (L, S) de l'état initial. Après photoémission, l'état final est représenté par les moments L' et S' qui résultent du couplage de l'électron rendu célibataire (ou de façon équivalente du phototrou) de $(nl)^{q-1}$ avec $(n'l')^p$.

Dans le cas qui nous intéresse, l'effet multiplet a été calculé pour l'orbitale 2p des ions Cr^{3+} , Fe^{3+} ^{190 91 92} et selon la résolution du spectromètre, les pics de l'effet multiplet peuvent être recomposés par un pic unique, asymétrique, ou par plusieurs contributions non attribuées à différents environnements chimiques.

L'effet multiplet est un indicateur de l'environnement local d'un ion donné, car l'intensité des pics associés avec ce phénomène dépend du ligand attaché au métal.

Dans tous les cas (pics satellites et effet multiplet), il s'agit de phénomènes de perte d'énergie cinétique pour les électrons, donnant ainsi lieu à des pics secondaires « satellites » proches du pic principal de photoémission, du côté des plus fortes énergies de liaison.

DÉPLACEMENT CHIMIQUE Au cours des paragraphes précédents, on a montré que la spectroscopie XPS fournissait en premier lieu des données à caractère atomique, dans la mesure où ce sont essentiellement les orbitales de cœur qui sont concernées. Ainsi, les électrons des niveaux de cœur présentent une énergie de liaison unique, spécifique à un élément. La conséquence immédiate est la possibilité d'identifier (presque) tous les éléments (excepté l'hydrogène et l'hélium) présents en surface de l'échantillon, d'après l'examen de l'énergie de liaison de leurs électrons des niveaux de cœur.

La spectroscopie XPS fournit en outre des indications fondamentales sur les liaisons chimiques existant entre l'atome émetteur et les éléments voisins : l'énergie de liaison des électrons de cœur est très sensible à l'environnement chimique de l'élément. Selon la nature des espèces chimiques liées à l'atome étudié, des pics de cœur peuvent subir de petites variations allant de 0,1eV à 10 eV. Cet effet se nomme déplacement chimique, et il sert de base pour établir une information sur l'état chimique des éléments en surface, corrélable à des états de valence, de coordination ou de degrés d'oxydation définis. Par conséquent, la spectroscopie XPS est connue également comme « spectroscopie électronique pour l'analyse chimique » (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis ou ESCA).

2.2.2.4. TRAITEMENT DES DONNÉES XPS^[93]

L'observation simple d'un spectre XPS permet d'obtenir des informations uniquement qualitatives. Pour obtenir des informations quantitatives précises, il est nécessaire de procéder à la décomposition d'un spectre XPS en une somme de contributions élémentaires, chacune correspondant à un état chimique de l'élément considéré.

Le principe de la décomposition consiste à proposer des pics individuels, relatifs à chaque élément chimique et à chaque état chimique, pics dont la somme forme un spectre reconstitué qui devra approcher au mieux le spectre expérimental observé. La difficulté de la décomposition des spectres est que plusieurs phénomènes d'interaction rayonnement-matière, précédemment décrits, interviennent lors de l'excitation par le rayonnement X et viennent ainsi perturber le spectre en lui ajoutant une structure secondaire.

Il est important de mettre l'accent sur la prudence et le sens critique à exercer pour utiliser les résultats obtenus suite aux différentes manipulations mathématiques effectuées. Il faut souvent des règles précises qui permettent de relier cette approche purement mathématique à la vérité physico-chimique de l'expérience et revenir sur la physique de base du processus de photoémission pour « tester » un protocole. Considérons les trois aspects suivants :

a) DÉTERMINATION DE LA LIGNE DE BASE

Les signaux XPS caractéristiques reposent sur un fond spectral important qu'il faut tracer pour obtenir une estimation la plus précise possible de l'aire représentative afin de l'exploiter quantitativement. D'autre part, les spectres sont assez souvent dissymétriques ou déformés par des structures multiplets, satellites ou par pertes discrètes d'énergie. Il est donc important de définir une ligne de base et les limites du spectre de part et d'autre du signal.

La méthode la plus courante, quoique parfois contestée ou corrigée, notée méthode de Shirley (1977), considère que le fond en tout point est uniquement dû à des électrons d'énergie cinétique plus élevée ayant subi des chocs inélastiques. Par conséquent, dans ce contexte, le fond en un point donné est proportionnel à l'intensité intégrée de l'ensemble des photoélectrons situés aux énergies cinétiques supérieures à ce point. Tougaard (1993) estime que la méthode de Shirley peut donner des écarts par rapport à une estimation théorique variant de 30 à 60%.

b) DÉCOMPOSITION SPECTRALE

Elle consiste à déterminer dans une enveloppe spectrale complexe la répartition des signaux élémentaires représentant les photoélectrons caractéristiques d'une orbitale, d'un atome et d'un environnement chimique donnés. Cette décomposition appelée souvent à tort déconvolution (opération consistant à éliminer la fonction appareil d'un signal expérimental) nécessite de choisir un nombre défini de composantes pour lesquelles seront fixés ou calculés, s'ils sont laissés flottants, les paramètres suivants :

- ❖ la position
- ❖ la hauteur
- ❖ la largeur à mi-hauteur
- ❖ la forme (gaussienne, lorentzienne ou combinée)
- ❖ la fonction d'asymétrie.

Mathématiquement, un grand nombre de solutions existent. Pour être acceptable, le résultat doit être compatible avec la chimie du système étudié et les caractéristiques des signaux doivent être raisonnables, notamment pour la largeur à mi-hauteur, la forme et le déplacement chimique.

2.2.2.5. INTENSITÉ DES SIGNAUX

Le spectre XPS, une fois décomposé en ses contributions élémentaires (au sens chimique), peut être traité quantitativement. L'intensité de chaque pic (proportionnelle à l'aire contenue sous chacun d'entre eux) est reliée à la quantité d'éléments émetteurs en surface.

L'intensité des photoélectrons émis par un élément N dans une matrice M est décrite par l'équation suivante :

$$I_N^M = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma_N \cdot \int D_N^M(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N^M \cdot \sin \beta}\right) dz \quad (2.20)$$

avec

| | |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| k | constante caractéristique du spectromètre, indépendante de l'élément considéré, |
| β | angle entre la surface de l'échantillon et la direction dans laquelle les photoélectrons sont analysés (angle d'émergence), |
| $A(\beta)$ | aire de l'échantillon analysée, |
| F | flux de photons, |
| $T(E_c)$ | facteur de transmission de l'analyseur (cette valeur dépend de l'énergie cinétique de l'élément analysé), |

| | |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| $D_N^M(z)$ | densité de l'élément N dans la matrice M considérée à la profondeur z , |
| σ_N | section efficace de photoionisation pour un élément N et un niveau de cœur donné, |
| z | variable caractéristique de la profondeur analysée du matériau, |

À partir de cette équation, il est possible d'envisager plusieurs cas :

a) CAS D'UN MATÉRIAU HOMOGENÈ

$D_N^M(z)$ est alors constante dans toute l'épaisseur et celle-ci est infinie (par rapport au libre parcours moyen inélastique des électrons). L'équation (2.20) peut s'intégrer de 0 à l'infini pour donner l'intensité de N émise par la matrice M :

$$I_N^{M,\infty} = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma_N \cdot D_N^M \cdot \int_0^\infty \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N^M \cdot \sin \beta}\right) \cdot dz \quad (2.21)$$

soit en intégrant :

$$I_N^{M,\infty} = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma_N \cdot D_N^M \cdot \lambda_N^M \cdot \sin \beta \quad (2.22)$$

ou encore

$$I_N^{M,\infty} = k \cdot A' \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma_N \cdot D_N^M \cdot \lambda_N^M \quad (2.23)$$

avec $A' = A(\beta) \sin \beta$ l'aire analysée avec un angle d'émission des photoélectrons de 90° par rapport à la surface de l'échantillon.

b) CAS D'UN MATÉRIAU SOUS FORME D'UNE COUCHE D'ÉPAISSEUR ET DE COMPOSITION HOMOGENÈ

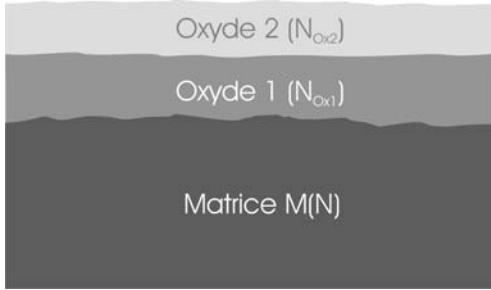
$D_N^M(z)$ est constante dans toute l'épaisseur d . La formule (2.20) peut s'intégrer de 0 à d pour donner l'intensité de N émise par la couche M d'épaisseur d :

$$I_N^{M,d} = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma_N \cdot D_N^M \cdot \int_0^d \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N^M \cdot \sin \beta}\right) \cdot dz \quad (2.24)$$

soit en intégrant :

$$I_N^{M,d} = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma_N \cdot D_N^M \cdot \lambda_N^M \cdot \sin \beta \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_N^M \cdot \sin \beta}\right)\right) \quad (2.25)$$

c) **CAS D'UN SYSTÈME COMPORTANT DEUX COUCHES D'OXYDES (OXYDE 1 ET OXYDE 2) SUR UNE MATRICE INFINIE M**



Dans cet exemple (Figure 2.19), les trois composés considérés sont la matrice M constituée de N, l'oxyde 1 constitué de N_{Ox1} (forme oxydée de N) et l'oxyde 2 constitué de N_{Ox2} (forme oxydée de N). Les épaisseurs respectives des couches d'oxyde sont d_{Ox1} et d_{Ox2}.

Figure 2.19: Modèle à 2 couches.

L'intensité de N émise par la matrice M est donnée par :

$$I_N^M = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma_N \cdot D_N^M \cdot \exp\left(\frac{-d_{Ox1}}{\lambda_N^{N_{Ox1}} \cdot \sin \beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{Ox2}}{\lambda_N^{N_{Ox2}} \cdot \sin \beta}\right) \cdot \int_{d_{Ox1}+d_{Ox2}}^{\infty} \exp\left(\frac{-(z-(d_{Ox1}+d_{Ox2}))}{\lambda_N^M \cdot \sin \beta}\right) \cdot dz \quad (2.26)$$

soit en intégrant :

$$I_N^M = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma_N \cdot D_N^M \cdot \lambda_N^M \cdot \exp\left(\frac{-d_{Ox1}}{\lambda_N^{N_{Ox1}} \cdot \sin \beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{Ox2}}{\lambda_N^{N_{Ox2}} \cdot \sin \beta}\right) \cdot \sin \beta \quad (2.27)$$

L'intensité de N émise par l'oxyde 1 est donnée par :

$$I_N^{N_{Ox1}} = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot D_N^{N_{Ox1}} \cdot \sigma_N \cdot \exp\left(\frac{-d_{Ox2}}{\lambda_N^{N_{Ox2}} \cdot \sin \beta}\right) \cdot \int_{d_{Ox2}}^{d_{Ox1}+d_{Ox2}} \exp\left(\frac{-(z-d_{Ox2})}{\lambda_N^{N_{Ox1}} \cdot \sin \beta}\right) \cdot dz \quad (2.28)$$

soit en intégrant :

$$I_N^{N_{Ox1}} = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot D_N^{N_{Ox1}} \cdot \sigma_N \cdot \lambda_N^{N_{Ox1}} \cdot \exp\left(\frac{-d_{Ox2}}{\lambda_N^{N_{Ox2}} \cdot \sin \beta}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{Ox1}}{\lambda_N^{N_{Ox1}} \cdot \sin \beta}\right)\right] \cdot \sin \beta \quad (2.29)$$

L'intensité de N émise par l'oxyde 2 est donnée par :

$$I_N^{N_{Ox2}} = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot D_N^{N_{Ox2}} \cdot \sigma_N \cdot \int_0^{d_{Ox2}} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N^{N_{Ox2}} \cdot \sin \beta}\right) \cdot dz \quad (2.30)$$

soit en intégrant :

$$I_N^{N_{Ox2}} = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot D_N^{N_{Ox2}} \cdot \sigma_N \cdot \lambda_N^{N_{Ox2}} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{Ox2}}{\lambda_N^{N_{Ox2}} \cdot \sin \beta}\right)\right] \cdot \sin \beta \quad (2.31)$$

Ainsi en effectuant le rapport des équations (2.29) et (2.27), l'épaisseur équivalente de l'oxyde 1 est donnée par :

$$d_{Ox1} = \lambda_N^{N_{Ox1}} \cdot \sin(\beta) \cdot \ln\left(1 + \frac{D_N^M}{D_N^{N_{Ox1}}} \cdot \frac{\lambda_N^M}{\lambda_N^{N_{Ox1}}} \cdot \frac{I_N^{N_{Ox1}}}{I_N^M}\right) \quad (2.32)$$

Et de même pour les équations (2.31) et (2.27), l'épaisseur équivalente de l'oxyde 2 est donnée par :

$$d_{ox2} = \lambda_N^{Nox2} \cdot \sin(\beta) \cdot \ln \left(1 + \frac{D_N^M}{D_N^{Nox2}} \cdot \frac{\lambda_N^M}{\lambda_N^{Nox2}} \cdot \frac{I_N^{Nox2}}{I_N^M} \cdot \exp \left(\frac{-d_{ox1}}{\lambda_N^{Nox1} \cdot \sin(\beta)} \right) \right) \quad (2.33)$$

Les valeurs du λ_N^M (libre parcours moyen inélastique) ont été estimées grâce à la formule TPP-2M^[94 95] Cette formule est constituée par un ensemble d'équations (2.34 – 2.39) qui peuvent être utilisées pour obtenir la valeur du libre parcours moyen inélastique dans des matériaux pour lesquels aucun calcul ou mesures n'ont été réalisés :

$$\lambda = \frac{E}{E_{pls}^2 \left[\beta \ln(\gamma E) - \left(\frac{C}{E} \right) + \left(\frac{D}{E^2} \right) \right]} \quad \lambda \text{ en } \text{\AA}, \quad (2.34)$$

où

$$\beta = -0,10 + \frac{0,944}{(E_p^2 + E_g^2)^{1/2}} + 0,069 \rho^{0,1} \quad (2.35)$$

$$\gamma = 0,191 \cdot \rho^{-0,50} \quad (2.36)$$

$$C = 1,97 - 0,91 \cdot U \quad (2.37)$$

$$D = 53,4 - 20,8 \cdot U \quad (2.38)$$

$$U = \frac{N_V \cdot \rho}{M} = \frac{E_{pls}^2}{829,4} \quad (2.39)$$

avec E , énergie cinétique de l'électron (en eV),

E_{pls} , énergie du plasmon (en eV),

ρ , densité (en g cm⁻³),

N_V , nombre d'électrons de valence par atome (pour un élément) ou par molécule (pour un composé),

M , masse atomique,

E_g , largeur de la bande interdite (en eV) ;

β , γ , C et D , paramètres caractéristiques du matériau.

Les valeurs recommandées, pour le paramètre N_V , dans le cas des éléments, sont listées ci-dessous :

| | | | | | | | | | | | |
|----|---|----|----|----|----|----|----|----|---|----|----|
| H | 1 | P | 5 | Cu | 1 | Ru | 8 | Ce | 9 | W | 6 |
| He | 2 | S | 6 | Zn | 12 | Rh | 9 | Pr | 9 | Re | 7 |
| Li | 1 | Cl | 7 | Ga | 3 | Pd | 10 | Nd | 9 | Os | 8 |
| Be | 2 | Ar | 8 | Ge | 4 | Ag | 1 | Sm | 9 | Ir | 9 |
| B | 3 | K | 1 | As | 5 | Cd | 12 | Eu | 8 | Pt | 10 |
| C | 4 | Ca | 2 | Se | 6 | In | 3 | Gd | 9 | Au | 11 |
| N | 5 | Sc | 3 | Br | 7 | Sn | 4 | Tb | 9 | Hg | 12 |
| O | 6 | Ti | 4 | Kr | 8 | Sb | 5 | Dy | 9 | Tl | 3 |
| F | 7 | V | 5 | Rb | 1 | Te | 6 | Er | 9 | Pb | 4 |
| Ne | 8 | Cr | 6 | Sr | 2 | I | 7 | Tm | 9 | Bi | 5 |
| Na | 1 | Mn | 7 | Y | 3 | Xe | 8 | Yb | 8 | Th | 4 |
| Mg | 2 | Fe | 8 | Z | 4 | Cs | 1 | Lu | 9 | Pa | 3 |
| Al | 3 | Co | 9 | Nb | 5 | Ba | 2 | Hf | 4 | U | 3 |
| Si | 4 | Ni | 10 | Mo | 6 | La | 3 | Ta | 5 | | |

Pour les composés, N_v correspond à la somme des contributions de chaque constituant élémentaire de la molécule (c.à d., le nombre N_v de chaque élément est multiplié par le coefficient de stœchiométrie de l'élément).

Rappelons, pour ce qui est de la largeur de la bande interdite (E_g), qu'il faut prendre soit des données publiées, soit une bonne estimation de la valeur. Dans ce dernier cas, le libre parcours moyen inélastique ne devrait pas être trop affecté par l'approximation, car ce n'est pas une fonction fortement dépendante de l'énergie E_g .

Pour les solides ioniques, tels que les halogénures alcalins, E_g est généralement comprise entre 6 et 11 eV. Pour les oxydes, E_g est souvent comprise entre 1 et 9 eV.

2.2.3. MICROSCOPIE OPTIQUE

Pour contrôler chacune des étapes de préparation mécanique et électrochimique des surfaces métalliques, nous avons utilisé un microscope optique Leitz Wetzlar dont les grossissements disponibles vont de 10x à 100x.

2.3. PROCÉDURES ET DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

Les échantillons en alliage fer-chrome employés pour les mesures électrochimiques et les analyses de surface sont sous forme de disques (issus d'un barreau cylindrique) de quelques millimètres d'épaisseur et dont la section droite présente une aire de 0,16 cm² (électrochimie) ou de 0,61 cm² (XPS). Ces échantillons ont été préparés comme décrits dans les paragraphes suivants.

2.3.1. PRÉPARATION DES SURFACES

2.3.1.1. RECUIT

La présence de grains de taille non homogène et de contraintes résiduelles dans un métal ou alliage peut favoriser des phénomènes de corrosion localisée. Pour minimiser les effets liés à ce genre de phénomènes, les échantillons de Fe-17Cr ont tout d'abord subi un traitement thermique de recuit à 900 °C, sous flux d'hydrogène ultra pur, pendant 6 heures.

2.3.1.2. PEINTURE CATAPHORÉTIQUE

Afin de définir la surface d'étude qui sera mise au contact de la solution (section droite uniquement), la surface latérale des cylindres a été recouverte de peinture cataphorétique isolante. La procédure de dépôt est la suivante:

- 1) L'échantillon est rincé d'abord à l'alcool puis à l'eau osmosée de façon à ôter les graisses, et séché à l'air comprimé.
- 2) L'échantillon est plongé dans la peinture cataphorétique et une tension de 250 V est appliquée pendant 3 min entre l'échantillon et une plaque de graphite. Ensuite, l'échantillon est sorti et rincé à l'eau osmosée pour enlever le surplus de peinture.
- 3) Enfin, l'échantillon est placé pendant 30 min dans une étuve préchauffée à 180 °C puis laissé à refroidir dans l'étuve éteinte.

2.3.1.3. POLISSAGE ET RINÇAGE

Après le dépôt de peinture cataphorétique, la section droite des échantillons a été polie mécaniquement. Dans un premier temps, le polissage a été fait sur des papiers abrasifs, à base de carbure de silicium, de rugosité décroissante (grade 500 puis 800, 1000 et enfin 1200). Dans un second temps, les surfaces ont été polies sur des feutres imbibés de suspension diamantée avec une taille de grains décroissante allant de 6 à 1 µm (en passant par 3 µm). Le polissage a été effectué jusqu'à l'obtention d'une surface polie miroir.

Avant chaque expérience, les échantillons de Fe-17Cr ont été systématiquement repolis jusqu'au grade 1 μm , cela afin d'assurer une surface propre, homogène et la plus reproductible possible. Leur nettoyage après polissage a été fait par passages successifs aux ultrasons dans des bains d'eau osmosée, d'acétone et d'éthanol. Enfin, juste avant leur introduction dans la solution d'étude, les échantillons ont été séchés à l'air comprimé.

2.3.2. MESURES ÉLECTROCHIMIQUES

2.3.2.1. CELLULE À TROIS ÉLECTRODES

Nous avons utilisé un montage électrochimique classique à trois électrodes (Figure 2.20(a)), constitué d'une électrode de travail, d'une contre-électrode et d'une électrode de référence.

L'électrode de travail est une électrode à disque tournant (EDT) de Fe-17Cr, qui est la section droite d'un cylindre de 4,5 mm de diamètre (surface de $0,16 \text{ cm}^2$) inséré en force dans une allonge en laiton assurant le contact électrique. La surface latérale du cylindre est recouverte de peinture cataphorétique isolante, puis enrobée dans une résine époxy coulée dans une pièce en Kel-F (Figure 2.20(b)). Cet embout est ensuite adapté sur un montage d'électrode tournante TACUSSEL Radiometer Copenhagen EDI 101.

L'EDT est la configuration d'électrode la plus fréquemment utilisée en électrochimie car elle crée une agitation constante et homogène au voisinage du disque et permet ainsi une parfaite maîtrise de l'hydrodynamique (théorie de la diffusion convection de Levich)^[96] rotation du disque autour de son axe s'effectue à une vitesse angulaire Ω constante. Dans le cadre de ce travail, toutes les expériences ont été menées avec une vitesse de rotation de 600 tr min^{-1} .

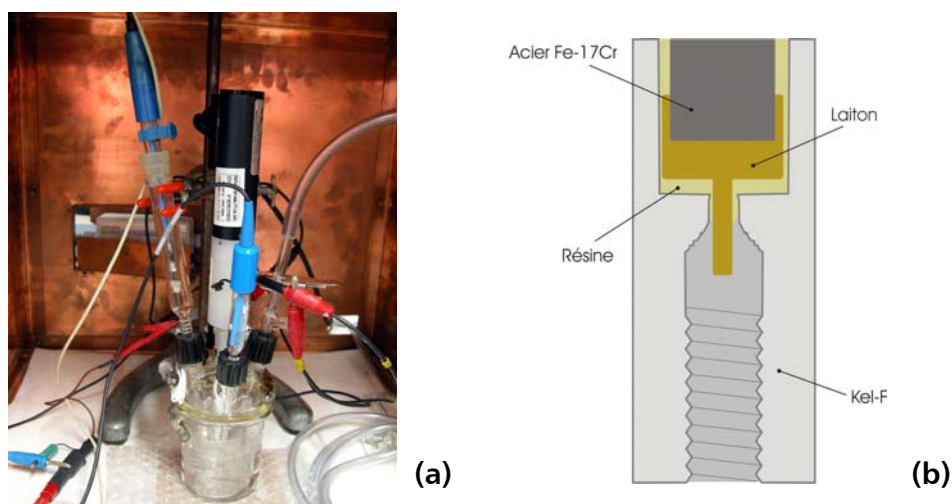


Figure 2.20: a) Cellule électrochimique à trois électrodes (avec son montage électrique), b) Embout de l'électrode à disque tournant.

La contre-électrode est une grille de platine présentant une grande surface développée. Ainsi, son comportement n'influence pas celui de l'électrode de travail.

Enfin l'électrode de référence choisie est une électrode au sulfate saturée (ESS) à simple compartiment, RADIOMETER-TACUSSEL de type XR200, constituée par la chaîne électrochimique : $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{K}_2\text{SO}_4$ saturé. Le potentiel de l'électrode au sulfate saturée est de +0,645 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Afin d'éviter la pollution du fritté de l'ESS par les solutions d'étude (pouvant contenir des protéines), l'électrode de référence est en contact avec l'électrolyte par l'intermédiaire d'une allonge en verre remplie d'une solution de K_2SO_4 saturée.

2.3.2.2. PARAMÈTRES ÉTUDIÉS

Afin d'étudier l'influence de la protéine BSA sur le comportement électrochimique du Fe-17Cr, des expériences ont été réalisées en fonction des paramètres suivants :

- temps d'immersion de l'électrode de travail dans la solution,
- potentiel (potentiel de corrosion (E_{cor}) ou potentiel passif),
- concentration d'ions chlorures en solution,
- concentration de la protéine en solution (compris entre 1 et 20 mg l⁻¹),
- pH de la solution (1,3 ; 4,0 ; 5,5 et 10),
- moment d'injection de la protéine avant le début de l'expérience (après 20 min ou 40 min de passivation).

2.3.2.3. MODE OPÉRATOIRE

La cellule à trois électrodes est remplie avec environ 100 ml de solution. La solution est alors agitée (barreau aimanté) et dégazée par bullage d'azote pendant 30 min.

Après 30 min, le pH est ajusté à la valeur souhaitée en ajoutant des gouttes de solutions diluées de H_2SO_4 et/ou NaOH. Une fois le pH ajusté, le dégazage est maintenu pendant toute la durée de l'expérience.

L'électrode à disque tournant est alors introduite dans la cellule avec une vitesse initiale de 3000 tr min⁻¹ afin d'éviter la formation de bulle sur l'électrode de travail ; la vitesse est ensuite réglée à 600 tr min⁻¹. Simultanément, le suivi du potentiel de corrosion E_{cor} en fonction du temps d'immersion est lancé. La chronopotentiométrie est poursuivie par d'autres mesures électrochimiques (tracé de courbe courant-potentiel, tracé de diagramme d'impédance, chronoampérométrie).

2.3.3. INTRODUCTION DE L'ÉCHANTILLON DANS LES SPECTROMÈTRES XPS

Pour les analyses XPS, l'échantillon est une électrode à disque tournant de Fe-17Cr, qui est la section droite d'un cylindre de 8,8 mm de diamètre (surface de 0,61 cm²) vissé sur une allonge en inox assurant le contact électrique. La surface latérale du cylindre est uniquement recouverte de peinture cataphorétique isolante (pas d'enrobage dans une résine époxy, non compatible avec des analyses sous ultra-vide).

L'échantillon est pré-traité électrochimiquement en utilisant la même cellule à 3 électrodes que pour les mesures électrochimiques, puis sorti sous polarisation dans le cas des expériences menées à potentiel passif, plongé et agité tête en bas dans un bécher rempli d'eau osmosée pendant 70 s, et finalement séché doucement à l'air comprimé.

Après le séchage, l'échantillon est introduit dans le sas du spectromètre XPS, puis l'échantillon reste sous vide pendant 2 à 15 heures avant analyse.

CHAPITRE 3

ANALYSE PAR XPS : TRAITEMENT DES DONNEES

CHAPITRE 3

ANALYSE PAR XPS : TRAITEMENT DES DONNÉES

Dans ce chapitre, nous présentons une sélection de spectres XPS et le traitement des données associé. Les spectres choisis correspondent à la caractérisation de la poudre de BSA, à la surface de Fe-17Cr polie, et à la surface de l'alliage après immersion en solution aqueuse avec ou sans protéine (pH 5,5).

À partir de l'examen de ces spectres, nous indiquons les paramètres retenus pour leur décomposition systématique (résultats présentés ensuite dans les chapitres 4 et 5), ainsi que le choix du modèle décrivant la surface et les équations associées, utilisées pour les calculs des épaisseurs de couches. Comme les caractérisations XPS ont été faites sur deux spectromètres différents, l'ESCALAB Mark II et l'ESCALAB 250, le premier fonctionnant avec une source non monochromatisée et le second avec une source monochromatisée, les résolutions en énergie des spectres ne sont pas identiques et deux séries de paramètres ont été utilisées. Elles sont indiquées dans ce chapitre.

3.1. RÉCAPITULATIF DES ÉCHANTILLONS ANALYSÉS PAR XPS

L'ensemble des mesures XPS réalisées au cours de la thèse est présenté dans le Tableau III-1. Ce tableau comprend la mention des mesures sur les matériaux de référence (BSA, acier inoxydable ferritique Fe-17Cr poli), ainsi que les caractéristiques des traitements électrochimiques de l'alliage Fe-17Cr (temps d'immersion ou de polarisation de l'électrode de travail dans la solution, potentiel) et les conditions de réaction de la protéine en solution avec l'alliage (concentration de la protéine en solution, moment d'injection de la protéine). Nous avons également précisé le pH de la solution, la présence ou l'absence de chlorure en solution (pour la composition chimique des solutions, se référer au Tableau II-2), le spectromètre utilisé, ainsi que les angles d'analyse.

Il est rappelé que tous les échantillons sont rincés à l'eau osmosée et séchés à l'air comprimé, avant introduction dans le spectromètre.

| BSA [mg l ⁻¹] | E [V] | TEMPS D'IMMERSION OU DE POLARISATION [min] | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------------------------------------|----------|----------|
| | | TOTAL | SANS BSA | AVEC BSA |
| BSA en poudre | | | | |
| Fe-17Cr après polissage | | | | |
| MILIEU SANS CHLORURE à pH 1,3 ESCALAB Mark II (angles d'analyse de 90° et 45°) | | | | |
| 0 | E _{cor} | 60 | 60 | 0 |
| 1 | E _{cor} | 60 | 0 | 60 |
| 2 | E _{cor} | 60 | 0 | 60 |
| 5 | E _{cor} | 60 | 0 | 60 |
| 10 | E _{cor} | 60 | 0 | 60 |
| 20 | E _{cor} | 60 | 0 | 60 |
| 0 | 0 | 60 | 60 | 0 |
| 20 | 0 | 60 | 0 | 60 |
| MILIEU AVEC CHLORURE à pH 5,5 ESCALAB 250 (angle d'analyse de 90°) | | | | |
| 0 | -0,2 | 20 | 20 | 0 |
| 0 | -0,2 | 40 | 40 | 0 |
| 20 | -0,2 | 20 | 0 | 20 |
| 20 | -0,2 | 40 | 0 | 40 |
| 20 | -0,2 | 40 | 20 | 20 |
| 20 | -0,2 | 60 | 20 | 40 |

Tableau III-1: Matériaux de référence et caractéristiques des traitements électrochimiques des échantillons Fe-17Cr ayant fait l'objet de mesures XPS dans les spectromètres ESCALAB Mark II et ESCALAB 250 de Thermo Electron Corporation. Les angles d'analyse (angles de collecte des photoélectrons) sont précisés dans le tableau.

3.1.1. SPECTRES LARGES (BASSE RÉOLUTION)

Dans un premier temps, on procède à l'enregistrement d'un spectre « général » (Figure 3.1a et 3.1b), balayant l'ensemble des énergies de liaison dans le domaine de 0 à 1100 eV. Ce spectre est la « carte d'identité », à basse résolution en énergie, de l'échantillon étudié.

Outre les informations attendues des éléments constitutifs de l'alliage, chrome, fer, et de la protéine, azote, carbone et oxygène, ces spectres peuvent indiquer, le cas échéant, la présence d'impuretés (sodium, chlore, soufre des groupements sulfates, calcium...) qui pourraient subsister, de façon aléatoire, après rinçage.

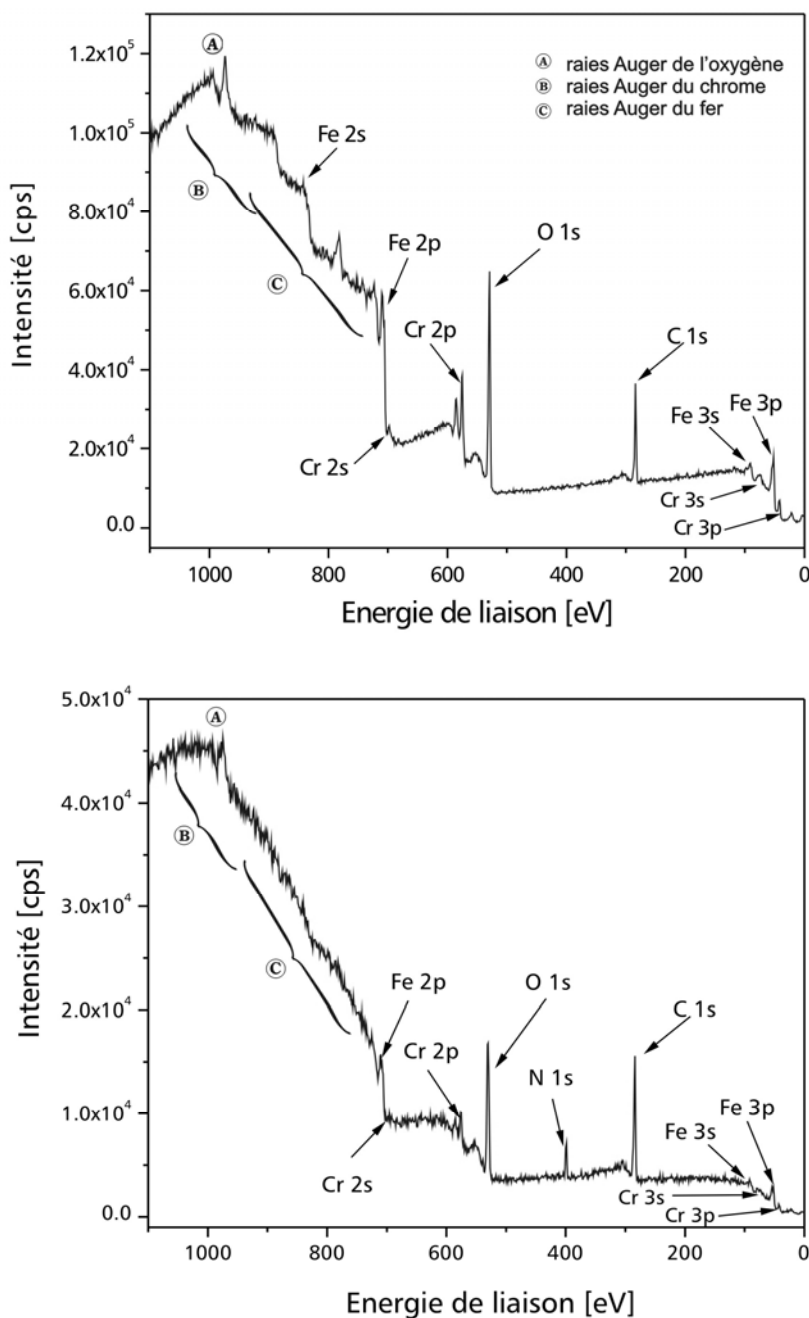


Figure 3.1 : Spectres XPS larges d'un échantillon de Fe-Cr17 après 40 min d'immersion dans Na_2SO_4 0,05 M + NaCl 0,5 M désaérée, pH 5,5, après 40 minutes de polarisation à $E=-0,2\text{V}$, (a) sans et (b) avec BSA. ESCALAB 250, source monochromatisée $\text{AlK}\alpha$.

Cette vérification systématique des éléments en surface, nous a permis de conclure à la bonne reproductibilité et à l'efficacité de l'étape du rinçage final : les surfaces étudiées ne présentent aucune trace de chlorure, sodium ou sulfates résiduels. Par ailleurs, le signal du soufre provenant de la BSA est si faible qu'il est impossible de le pointer sur le spectre large.

3.1.2. SPECTRES À HAUTE RÉOLUTION

Ensuite, nous analysons à haute résolution les niveaux de cœur suivants : C 1s, Cr 2p, Fe 2p, N 1s, O 1s et en ultime contrôle Cl 2p, Na 1s et S 2p. Les régions correspondantes en énergie sont précisées dans le Tableau II-3. Dans le cas des échantillons de Fe-17Cr, les deux spectromètres ont été employés : le spectromètre ESCALAB Mark II (résultats présentés au Chapitre 4) et le spectromètre ESCALAB 250 (résultats présentés au Chapitre 5). La rubrique de traitement des données sera donc dédoublée pour ces échantillons, pour tenir compte des différences de traitement des spectres.

3.1.2.1. POUDRE DE BSA (ESCALAB 250)

La BSA sous forme cristallisée, en poudre, correspond à la protéine telle que reçue du fournisseur, avant sa mise en solution. Comme il n'est pas souhaitable de faire l'analyse d'un film liquide, nous avons analysé l'échantillon sous forme de poudre, par fixation sur le porte échantillon grâce à un adhésif conducteur double face. Les informations que l'on peut ainsi obtenir sur la BSA en poudre sont des données de référence, pour comparaison avec les résultats après adsorption. La BSA pure se caractérise par ses signaux des niveaux de cœur C 1s, N 1s, O 1s et S 2p, toutefois, dans notre analyse nous avons également détecté la présence de sodium (niveau de cœur Na 1s). Cette impureté n'est pas inhabituelle^[73] dans la protéine cristallisée.

a) CARBONE

Le spectre C 1s présente une allure particulière, reflétant la contribution distincte de plusieurs environnements chimiques. Après décomposition (Figure 3.2), on retient trois pics caractéristiques de trois familles de carbone : C₁ (carbone aliphatique et aromatique), C₂ (carbone engagé dans des liaisons C–N et C–OH) et C₃ (carbone engagé dans la liaison peptidique et carboxylique). Les énergies de liaison, les largeurs à mi-hauteur et le pourcentage de caractère Lorentzien/Gaussien des pics symétriques utilisés pour la décomposition en contribution C₁, C₂ et C₃ sont présentés dans le Tableau III-2.

Ces valeurs sont en accord avec les données publiées ^[72] pour le niveau de cœur C 1s du carbone pour un film épais d'albumine, en considérant que la position en énergie de liaison de notre pic C₂ se situe aux plus hautes des valeurs proposées (285,7-286,5 eV) pour ce pic intermédiaire.

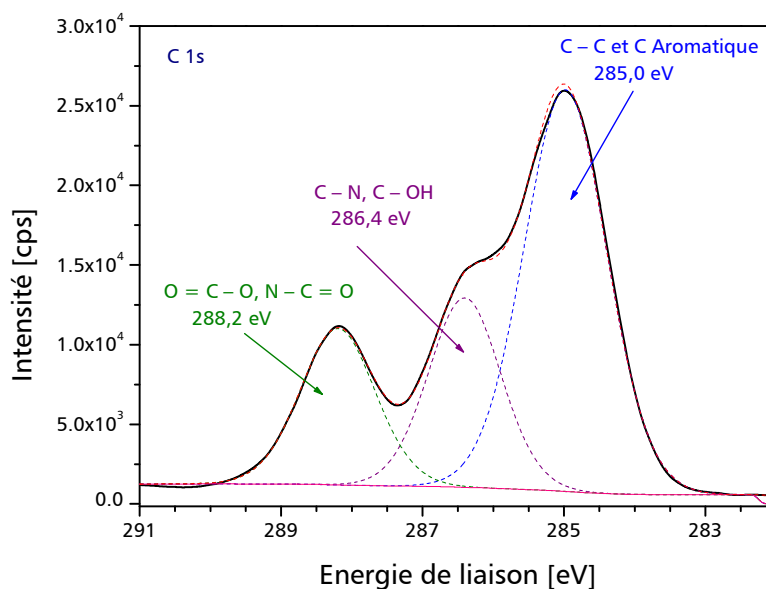


Figure 3.2: Spectre XPS décomposé du niveau de cœur C 1s : poudre de BSA. Source de rayons X monochromatisée Al K α . ESCALAB 250.

| C | E _i [eV] | FWHM [eV] | L/G [%] |
|----------------|---------------------|-----------|---------|
| C ₁ | 285,0 ± 0,1 | 1,4 | 30.0 |
| C ₂ | 286,4 ± 0,1 | 1,4 | 30.0 |
| C ₃ | 288,2 ± 0,1 | 1,4 | 30.0 |

Tableaux III-2: Paramètres de décomposition du niveau de cœur C 1s. E_i: Énergie de liaison, FWHM: Largeur à mi-hauteur, L/G: pourcentage de caractère Lorentzien d'un pic symétrique combinant L/G% d'un pic Lorentzien et (100-L/G)% d'un pic Gaussien.

b) AZOTE, OXYGÈNE ET SOUFRE

Les spectres des niveaux de cœur N 1s, O 1s et S 2p (doublet spectroscopique) (Figure 3.3(a), (b) et (c)) correspondent à un pic unique, caractérisé par une seule valeur d'énergie de liaison, respectivement à 400,2 ± 0,1 eV, 531,6 ± 0,1 eV, et 163,8 ± 0,1 eV. Dans le cas de N 1s, cette énergie correspond aux différents environnements chimiques de l'azote : principalement l'azote dans la liaison peptidique entre les différents acides aminés qui composent la BSA, mais également, et sans qu'il soit possible de faire une distinction dans le signal, l'azote dans la fonction amine, non polymérisée.

Il est à noter que l'on ne détecte aucun signal à 402 eV environ, qui serait caractéristique de l'azote dans l'environnement RNH_3^+ (par exemple, l'énergie de liaison de l'azote (souligné) dans $NH_4^+ NO_3^-$ est à $401,9 \pm 0,1 eV$). La BSA en poudre serait donc sous forme anionique (la forme neutre étant réservée à la BSA en phase gaz), l'équilibre des charges se ferait grâce à des cations comme Na^+ (voir plus haut), Ca^{2+} , Mg^{2+} (ces deux derniers n'étant pas détectés ici).

Le spectre du niveau de cœur O 1s (Figure 3.3 (b)) correspond à la présence d'oxygène dans la liaison peptidique, majoritairement, et également à l'oxygène présent dans les fonctions COO(H) non polymérisées. Il n'est pas possible de faire de distinction entre les positions en énergie de ces différents environnements chimiques de l'oxygène.

À partir de l'intensité des pics de niveaux de cœur C 1s, N 1s, O 1s et S 2p, les différents rapports atomiques N/C, N/O et S/N peuvent être calculés (Tableau III-3) pour la BSA en poudre. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs théoriques, calculées à partir de la composition en acides aminés présents dans la molécule de BSA^[48, 97]. On pourra noter que le signal du soufre n'est exploitable que pour la BSA pure. Une fois adsorbée, le signal du soufre de la protéine n'est plus décelable (en dessous de la limite de détection), dans nos conditions expérimentales. En effet, si l'on garde les mêmes proportions (S/N=0,05 voir Tableau III-3), l'intensité qui devrait être mesurée pour le soufre (niveau de cœur S 2p), n'est que de quelques dizaines d'unités, c'est-à-dire de l'ordre du bruit dans cette zone d'analyse. Il est à noter que la contamination carbonée, aliphatique, est bien souvent beaucoup plus présente sur les échantillons avec la BSA adsorbée, que sur la poudre de BSA pure. Cette contamination participe à l'atténuation des signaux, ce qui hypothèque la détection des signaux de faible intensité, comme le soufre de la BSA adsorbée.

| RAPPORTS ATOMIQUES (XPS) | |
|---------------------------------------------|---------------|
| THÉORIQUES ^[97] | EXPÉRIMENTAUX |
| $C_1/C_{total} = 0,465$ | 0,54 |
| $C_2/C_{total} = 0,283$ | 0,26 |
| $C_3/C_{total} = 0,252$ | 0,20 |
| S/N = 0,050 | 0,05 |
| N/O = 0,87* | 0,84 |
| N/C _{total} = 0,261 | 0,22 |
| N/(C ₂ +C ₃) = 0,489 | 0,48 |
| N/C ₁ = 0,561 | 0,41 |

Tableau III-3: Comparaison entre les rapports atomiques théoriques et expérimentaux, obtenus par XPS, des éléments composant la BSA. Dans le cas du carbone, les contributions C₁, C₂ et C₃ ont été identifiées pour les rapports atomiques impliquant le carbone. * déterminé à partir du nombre total d'azote et d'oxygène de la référence^[48].

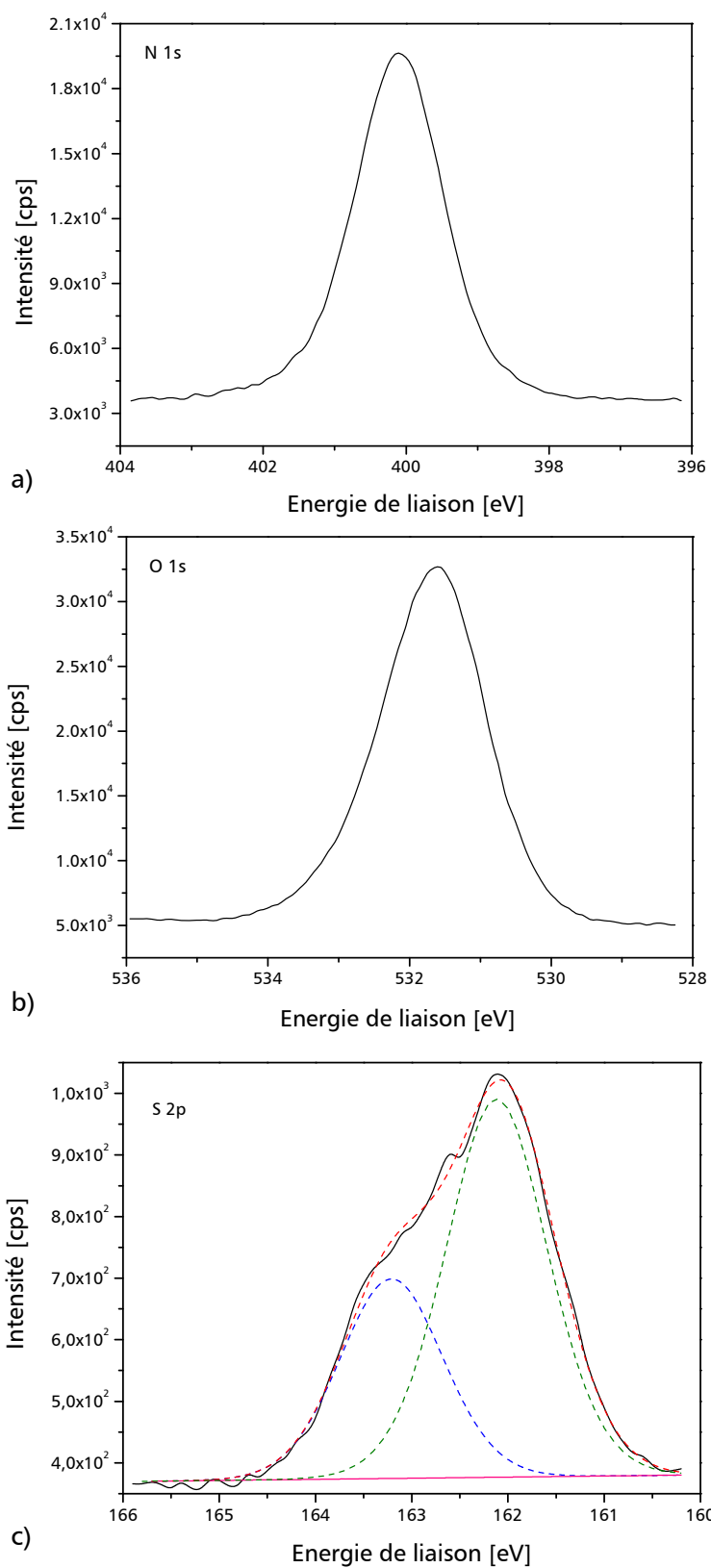


Figure 3.3: Spectres XPS des niveaux de cœur (a) N 1s, (b) O 1s et (c) S 2p : poudre de BSA. Source de rayons X monochromatisée Al K α . Le doublet spectroscopique ($2p_{1/2}$ – $2p_{3/2}$) du S 2p est mis en évidence. ESCALAB 250.

3.1.2.2. SUBSTRAT Fe-17Cr

Nous venons de décrire et commenter les caractéristiques spectroscopiques de la protéine BSA, avant sa mise en solution et son adsorption. Nous allons décrire ici le traitement des spectres des niveaux de cœur Fe $2p_{3/2}$ et Cr $2p_{3/2}$ qui caractérisent le fer et le chrome du substrat. Ces décompositions ont été réalisées principalement sur la base des traitements de données antérieurs du laboratoire de spectres obtenus sur des alliages FeCr ferritiques (le logiciel Avantage étant nouveau), enregistrés sur le spectromètre ESCALAB Mark II, et ont été adaptées pour le traitement des spectres obtenus sur le nouvel appareil ESCALAB 250. Les mesures retenues pour l'optimisation des paramètres ont été effectuées sur l'alliage, lorsque les signaux du substrat ne sont pas atténués par la présence de protéine, c'est-à-dire, soit après polissage de l'échantillon (ESCALAB Mark II), soit après immersion dans une solution sans protéine (ESCALAB 250).

De façon générale, les pics de niveaux de cœur du fer et du chrome (Figures 3.4 et 3.5) de l'alliage Fe-17Cr présentent les contributions suivantes : à basses énergies de liaison, les photoélectrons issus de la matrice métallique et à hautes énergies de liaison, les photoélectrons associés à l'oxyde et/ou à l'hydroxyde présents dans la couche d'oxyde. La forme oxydée du fer qui a été identifiée est le Fe^{3+} exclusivement, ce qui est conforme à ce qui a été observé, pour des temps de polarisation supérieurs ou égaux à 1 heure, dans le domaine passif, d'alliages Fe-17Cr et Fe-22Cr [11, 12, 14]. En revanche, nous n'avons pas observé la présence de Fe^{2+} , à pH 5,5, pour des temps de polarisation plus courts (20 et 40 minutes), alors que les travaux précédents [12] le mentionnaient après 5 minutes en solution neutre avec chlorure. La résolution en énergie des spectres, qui est bien meilleure avec le nouveau spectromètre, nous permet d'écarter, sans ambiguïté, l'hypothèse de la présence de Fe^{2+} : en effet, si le Fe^{2+} est présent en surface, le pic associé dans le niveau de cœur Fe $2p_{3/2}$ présenterait une contribution à 709,5 eV [12], qui comblerait la « vallée » entre la contribution du fer de l'alliage (métallique) et la contribution du Fe^{3+} . La comparaison visuelle des spectres présentés sur les Figures 3.4 et 3.6 est assez parlante. Il est clair qu'il nous est beaucoup plus simple, maintenant, d'étudier cette zone particulière dans le spectre. Pour aller plus loin dans l'identification du composé de Fe^{3+} , nous n'avons retenu que la forme oxydée du fer Fe_2O_3 . Cette identification est plus délicate, car il y a présence d'hydroxyde en extrême surface, d'après l'examen du pic de cœur O 1s d'une part, et d'après l'examen du pic Cr $2p_{3/2}$ d'autre part. Dans les données publiées antérieurement par le laboratoire, FeOOH a été proposé lors de la passivation de Fe-17Cr en solution neutre (pH 6) avec chlorure. Toutefois, de grandes précautions accompagnaient cette proposition car la quantité de FeOOH serait très faible, l'énergie de liaison attribuée au Fe $2p_{3/2}$ dans FeOOH est très proche de celle du fer dans Fe_2O_3 (710,8 par rapport à 710,3 eV [12]) et les mesures angulaires qui avaient été effectuées ne confirmaient pas significativement l'hypothèse. Nous proposons ici que la couche externe d'hydroxyde soit composée uniquement de $Cr(OH)_3$.

3.1.2.2.1. Fe-17Cr APRÈS POLISSAGE (ESCALAB MARK II)

a) FER

Le Tableau III-4 reprend l'ensemble des paramètres utilisés lors de la décomposition du spectre du niveau de cœur $2p_{3/2}$ du fer. La Figure 3.4 présente un exemple de décomposition. Compte tenu de la largeur des raies, il n'est pas possible d'observer le satellite de l'effet multiplet du Fe^{3+} [90-91] et un seul pic large, symétrique, peut décrire la contribution totale du fer oxydé en Fe^{3+} .

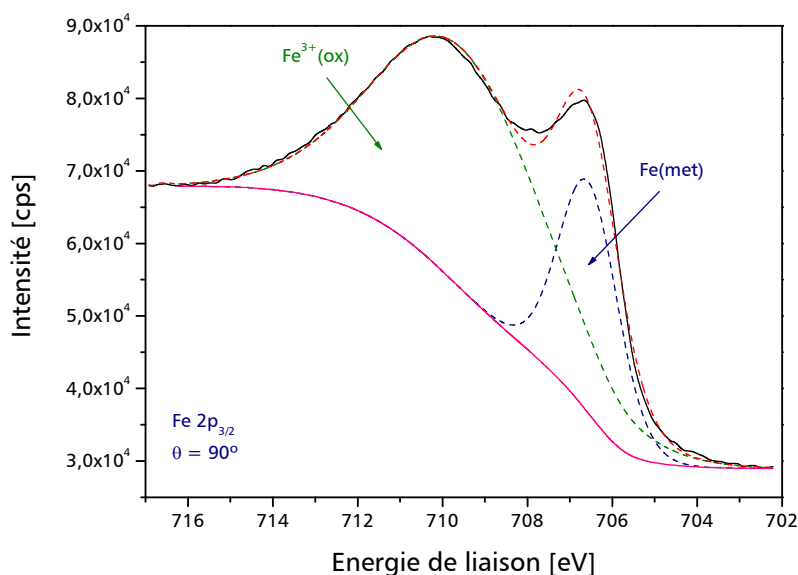


Figure 3.4: Spectre XPS du niveau de cœur $Fe\ 2p_{3/2}$ et sa décomposition : échantillon de Fe-17Cr après polissage. Source de rayons X Al $K\alpha$. ESCALAB Mark II.

| Fe | E_i [eV] | FWHM [eV] | L/G [%] | T/Hgt | T/Exp | T/Mix |
|----------------|-----------------|---------------|---------|-------|-------|-------|
| Fe (met) | $707,2 \pm 0,1$ | $1,7 \pm 0,1$ | 25 | 100 | 0 | 6 |
| Fe^{3+} (ox) | $710,4 \pm 0,1$ | $4,6 \pm 0,1$ | 35 | 100 | 0 | 0 |

Tableau III-4: Paramètres de décomposition du niveau de cœur $Fe\ 2p_{3/2}$. E_i : Énergie de liaison, FWHM: Largeur à mi-hauteur, L/G: Pourcentage de mélange entre un pic Gaussien et Lorentzien, T/Hgt, T/Exp, et T/Mix: Paramètres du logiciel Avantage pour ajuster un pic symétrique (100/0/0) ou dissymétrique (par exemple 100/0/6).

b) CHROME

Le Tableau III-5 reprend l'ensemble des paramètres utilisés lors de la décomposition du spectre du niveau de cœur $2p_{3/2}$ du chrome. La Figure 3.5 présente un exemple de décomposition.

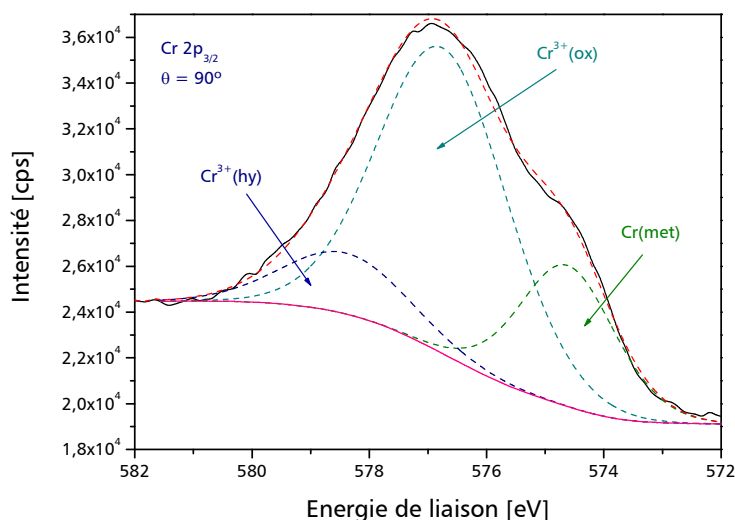


Figure 3.5: Spectre XPS du niveau de cœur Cr $2p_{3/2}$ et sa décomposition : échantillon de Fe-17Cr après polissage. Source de rayons X Al $K\alpha$. ESCALAB Mark II.

| Cr | E_i [eV] | FWHM [eV] | L/G [%] | T/Hgt | T/Exp | T/Mix |
|----------------|-----------------|-----------|---------|-------|-------|-------|
| Cr (met) | $574,6 \pm 0,1$ | 2,0 | 35 | 100 | 0 | 0,15 |
| Cr^{3+} (ox) | $577,0 \pm 0,2$ | 2,7 | 25 | 100 | 0 | 0 |
| Cr^{3+} (hy) | $578,4 \pm 0,3$ | 2,6 | 25 | 100 | 0 | 0 |

Tableau III-5: Paramètres de décomposition élémentaire du niveau de cœur Cr $2p_{3/2}$. E_i : Énergie de liaison, **FWHM**: Largeur à mi-hauteur, **L/G**: Pourcentage de mélange entre un pic Gaussien et Lorentzien, **T/Hgt**, **T/Exp**, et **T/Mix**: pour ajuster un pic symétrique (100/0/0) ou dissymétrique (par exemple 100/0/0,15).

Malgré le changement de logiciel de traitement des données, les décompositions obtenues dans le cas des spectres enregistrés sur le spectromètre ESCALAB Mark II sont en bon accord avec les données du laboratoire obtenues avec les autres logiciels utilisés jusqu'à présent au laboratoire.

c) MESURES EN ANGLE

L'analyse XPS de la surface montre la présence d'oxyde et d'hydroxyde de chrome et d'oxyde de fer. En étudiant la variation des intensités des signaux émis par une couche en fonction de l'angle d'analyse, il est possible d'obtenir des informations sur la distribution en profondeur des éléments et des composés dans la couche analysée. Dans ce travail, les mesures angulaires ont été effectuées à deux angles 90° et 45° en changeant la position du manipulateur.

Les analyses angulaires ont montré que le rapport $I_{Cr}^{hydrox} / I_{Cr}^{ox}$ augmente quand l'angle d'analyse diminue. Nous pouvons conclure que l'hydroxyde est situé au dessus des oxydes de fer et de chrome. Il n'a pas été possible de mettre en évidence un effet marquant dans la répartition des oxydes de chrome et de fer, quel que soit le potentiel appliqué.

Il est possible que cet effet fin, entre deux oxydes localisés sous la couche externe d'hydroxyde, n'ait pas pu être mis en évidence à cause de la rugosité de la surface (la polarisation cathodique initiale utilisée à pH acide (voir Chapitre 4) joue sur la rugosité de la surface oxydée). Par ailleurs, les mesures en angle réalisées sur les échantillons après interaction avec la solution de BSA, indiquent que la couche de protéine adsorbée est la plus externe en surface : par exemple, le rapport I_N^{BSA} / I_{Cr}^{ox} augmente si l'angle d'analyse diminue.

3.1.2.2.2. Fe-17Cr APRÈS IMMERSION DANS UNE SOLUTION SANS PROTÉINE, pH 5,5 (ESCALAB 250)

a) FER

Le Tableau III-6 reprend l'ensemble des paramètres utilisés lors de la décomposition du spectre du niveau de cœur $2p_{3/2}$ du fer. La Figure 3.6 présente un exemple de décomposition. La décomposition que nous avons appliquée sur ces spectres est une décomposition en trois pics, car le satellite multiplet du Fe^{3+} est parfaitement décelable, et le spectre est mieux recomposé avec un pic distinct du pic principal du Fe^{3+} . Les valeurs d'énergie de liaison ainsi obtenues sont en bon accord avec celles obtenues pour le niveau $Fe\ 2p_{3/2}$ d'une surface d'acier Fe-17Cr polie et immergée 1 heure dans une solution sans protéine, de pH 7,4 (PBS) [98].

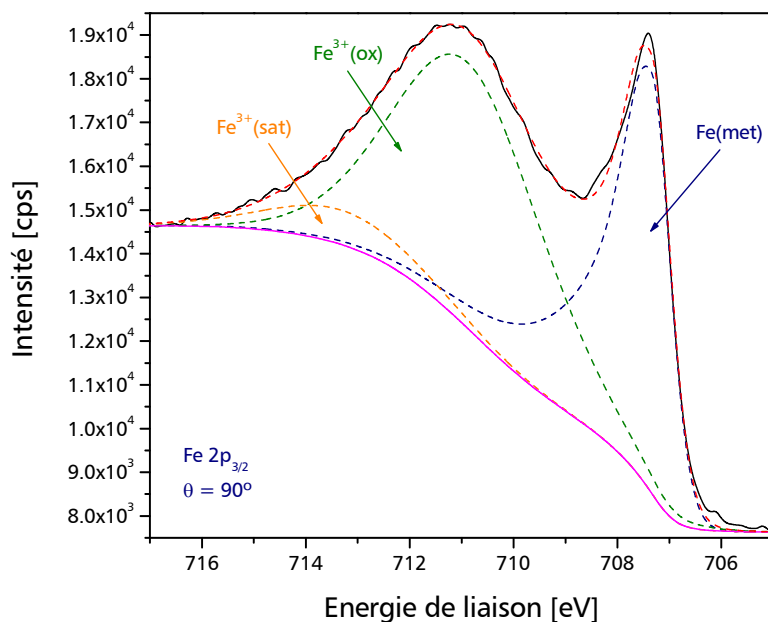


Figure 3.6 : Spectre XPS du niveau de cœur $Fe\ 2p_{3/2}$ et sa décomposition : échantillon de Fe-17Cr après 20 minutes d'immersion dans $Na_2SO_4\ 0,05\ M$ + $NaCl\ 0,5\ M$ désaérée, pH 5,5, sans protéine, polarisation à $E=-0,2\ V$. Source de rayons X monochromatisée Al K α . ESCALAB 250.

| Fe | E_i [eV] | FWHM [eV] | L/G [%] | T/Hgt | T/Exp | T/Mix |
|------------------------|-------------|-----------|---------|-------|-------|-------|
| Fe (met) | 707,3 ± 0,1 | 0,8 ± 0,1 | 35 | 2,95 | 1,27 | 0,1 |
| Fe ³⁺ (ox) | 710,9 ± 0,2 | 3,5 ± 0,1 | 35 | 100 | 0 | 0 |
| Fe ³⁺ (sat) | 713,3 ± 0,1 | 3,5 ± 0,1 | 35 | 100 | 0 | 0 |

Tableau III-6: Paramètres de décomposition du niveau de cœur Fe 2p_{3/2}. E_i : Énergie de liaison, **FWHM**: Largeur à mi-hauteur, **L/G**: Pourcentage de mélange entre un pic Gaussien et Lorentzien, **T/Hgt**, **T/Exp**, et **T/Mix**: Paramètres du logiciel Advantage pour ajuster un pic symétrique ou dissymétrique.

b) CHROME

Le Tableau III-7 reprend l'ensemble des paramètres utilisés lors de la décomposition du spectre du niveau de cœur 2p_{3/2} du fer. La figure 3.7 présente un exemple de décomposition.

Comme indiqué au Chapitre 2, le spectre associé au Cr³⁺ est complexe. À haute résolution (ESCALAB 250, source monochromatisée), cette complexité apparaît de façon plus claire, comme cela a déjà été mentionné par Ünveren *et al.* [99]. Compte tenu de la forme du spectre, il n'est plus possible de placer, aux positions indiquées plus haut avec le spectromètre ESCALAB Mark II, les mêmes pics larges pour l'oxyde et l'hydroxyde de chrome. Les trois positions qui sont maintenant indiquées pour le Cr³⁺ (correspondant à un pic principal à 576,6 eV et deux pics satellites à 577,7 et 579,0 eV) sont en bon accord avec les données publiées pour le spectre Cr 2p_{3/2} du composé Cr₂O₃ [92, 100].

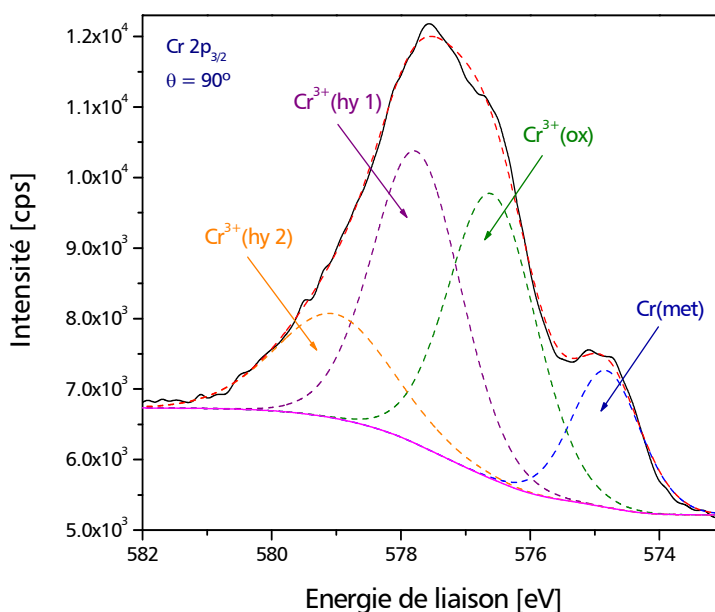


Figure 3.7: Spectre XPS du niveau de cœur Cr 2p_{3/2} et sa décomposition: échantillon de Fe-17Cr après 20 minutes d'immersion dans Na₂SO₄ 0,05 M + NaCl 0,5 M désaérée, pH 5,5, sans protéine, polarisation à E=-0,2 V. Source de rayons X monochromatisée Al K α . ESCALAB 250.

| Cr | E _i [eV] | FWHM [eV] | L/G [%] | T/Hgt | T/Exp | T/Mix |
|------------------------|---------------------|-----------|---------|-------|-------|-------|
| Cr (met) | 574,7 ±0,1 | 1,1 | 32 | 100 | 0 | 0,15 |
| Cr ³⁺ (ox) | 576,6 ±0,1 | 1,6 | 25 | 100 | 0 | 0 |
| Cr ³⁺ (hy1) | 577,7 ±0,1 | 1,5 | 35 | 100 | 0 | 0 |
| Cr ³⁺ (hy2) | 579,1 ±0,1 | 1,8 | 35 | 100 | 0 | 0 |

Tableau III-7: Paramètres de décomposition du niveau de cœur Cr 2p_{3/2}. E_i: Énergie de liaison, FWHM: Largeur à mi-hauteur, L/G: Pourcentage de mélange entre un pic Gaussien et Lorentzien, T/Hgt, T/Exp, et T/Mix: Paramètres du logiciel Advantage pour ajuster un pic symétrique ou dissymétrique.

Toutefois, la difficulté induite par l'hydroxylation en surface de l'oxyde de chrome n'a pas ou peu été discutée dans ces travaux [92, 99, 100], avec les spectres à haute résolution. Aucun composé massif d'hydroxyde de chrome Cr(OH)₃ ou film très épais n'a été examiné jusqu'à présent. Nous sommes convaincus de la présence de chrome hydroxylé en surface de nos échantillons, et pour faire le lien avec les travaux antérieurs, nous proposons que l'hydroxyde de chrome précédemment identifié par un seul pic large, soit représenté par deux pics dans la décomposition des spectres réalisés sur le spectromètre ESCALAB 250. En conséquence, sachant que les données du Chapitre 4, correspondant aux conditions expérimentales pH 1,3, solution sans chlorure, ont été exclusivement obtenues avec le spectromètre ESCALAB Mark II, et que les données du Chapitre 5, correspondant aux conditions expérimentales pH 5,5, solution avec chlorure, ont été exclusivement obtenues avec le spectromètre ESCALAB 250, nous garderons en mémoire, lors de comparaisons des épaisseurs d'oxydes et d'hydroxydes obtenues par calculs, la difficulté introduite, dans le traitement des données, par le changement d'appareil.

3.1.3. ANALYSE QUANTITATIVE

À partir de l'intensité des différentes contributions, obtenues après décomposition des spectres (C 1s, Cr 2p_{3/2} et Fe 2p_{3/2}) ou par la simple mesure de l'aire du spectre (N 1s), nous pouvons calculer plusieurs types de rapports d'intensité (ou rapports stœchiométriques), comme par exemple le rapport $\frac{N}{Cr_{ox}^{3+} + Fe^{3+}}$ ou bien le pourcentage de Cr³⁺ dans la couche

d'oxyde $\left(\%Cr_{ox}^{3+} = \frac{Cr_{ox}^{3+}}{Cr_{ox}^{3+} + Fe^{3+}} \times 100 \right)$ ou dans la couche passive $\left(\%Cr_{total}^{3+} = \frac{Cr_{ox}^{3+} + Cr_{hydrox}^{3+}}{Cr_{ox}^{3+} + Cr_{hydrox}^{3+} + Fe^{3+}} \times 100 \right)$.

Nous pouvons également utiliser les intensités pour obtenir des informations quantitatives exprimées sous la forme d'épaisseurs de couche équivalente, une fois choisi le modèle décrivant la surface, afin d'intégrer convenablement l'intensité dI du signal XPS (voir Chapitre 2).

3.1.3.1. MODÈLE DE SURFACE DES ALLIAGES OXYDÉS

À partir des mesures en angle, et des données antérieures obtenues au laboratoire, il a été possible de modéliser la composition de la surface par une succession de couches formées en surface de l'alliage. Le modèle que nous allons décrire ci-dessous est un modèle simple, comprenant une structuration en couches de composition uniforme (Figure 3.8). À partir de cette représentation de la surface oxydée, nous allons pouvoir déterminer l'épaisseur équivalente de chaque couche qui la compose, quel que soit le traitement.

On parle d'épaisseur équivalente pour signifier une épaisseur moyenne car on ne tient pas compte d'irrégularités probables dans l'agencement réel des différents composés oxydes et hydroxydes. Comme sur le modèle de la Figure 3.8, chaque couche possède une épaisseur constante sur toute la surface de l'échantillon.

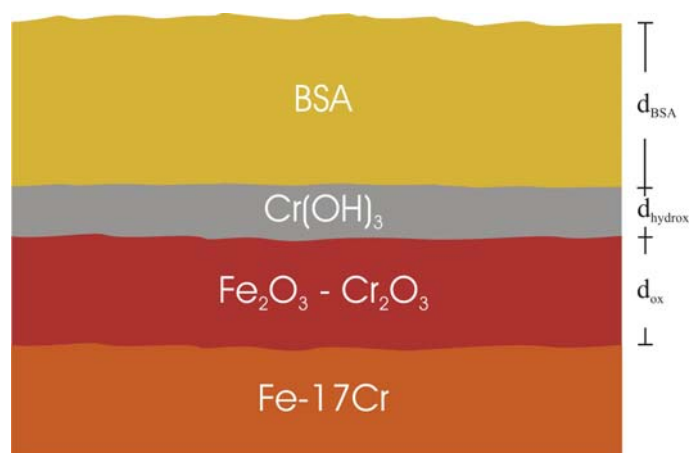


Figure 3.8: Représentation schématique de la surface modélisée par les calculs d'épaisseurs équivalentes.

3.1.3.2. CALCUL DES ÉPAISSEURS ÉQUIVALENTES

À l'aide des rappels sur l'intensité d'un signal de photoémission mentionnés au paragraphe 2.2.2.5 du Chapitre 2, les expressions des différentes intensités XPS émises par les divers éléments, dans les différents constituants (métal, oxyde et hydroxyde, protéine adsorbée), peuvent être exprimées systématiquement. Ces intensités correspondent à la

photoémission des électrons d'un niveau de cœur d'un élément donné, dans une matrice donnée (alliage métallique, oxydes de fer et oxyde de chrome, hydroxyde de chrome, protéine).

La difficulté a consisté à déterminer les paramètres de la couche mixte d'oxydes de fer et de chrome (densité, libre parcours moyen inélastique λ). Nous avons résolu le problème en exprimant la contribution de l'oxyde de fer Fe^{3+} en « équivalent Cr^{3+} », connaissant les sections efficaces, les libres parcours moyens, et les dépendances en énergie du facteur de transmission de l'appareil :

$$I_{Cr}^{ox} = I_{Cr}^{Cr_2O_3} \text{ réelle} + I_{Cr}^{Cr_2O_3} \text{ équivalente} \quad (3.1)$$

$$\text{avec : } I_{Cr}^{Cr_2O_3} \text{ équivalente} = I_{Fe}^{Fe_2O_3} \cdot \frac{\sigma_{Cr 2p_{3/2}}}{\sigma_{Fe 2p_{3/2}}} \cdot f(E_C) \quad (3.2)$$

Nous avons alors utilisé les seules caractéristiques de Cr_2O_3 pour les calculs d'épaisseur et pour le calcul du libre parcours moyen ($D_{Cr}^{Cr_2O_3}$, largeur de la bande interdite de l'oxyde de chrome, nombre d'électrons de valence dans Cr ou Cr^{3+}). Par ailleurs, compte tenu de la très faible différence de densité entre Cr dans Cr_2O_3 ($0,069 \text{ mol.cm}^{-3}$) et Fe dans Fe_2O_3 ($0,066 \text{ mol.cm}^{-3}$) les épaisseurs obtenues en utilisant la densité de Cr dans Cr_2O_3 sont tout à fait comparables à celles qui auraient été obtenues en prenant la densité de Fe dans Fe_2O_3 (la vérification a été faite).

Nous avons également procédé de façon analogue avec l'intensité métallique pour prendre en compte, en les sommant, les intensités métalliques du Cr et du Fe dans l'alliage :

$$I_{Cr}^{met} = I_{Cr}^{alliage} \text{ réelle} + I_{Cr}^{alliage} \text{ équivalente} \quad (3.3)$$

$$\text{avec : } I_{Cr}^{alliage} \text{ équivalente} = I_{Fe}^{all} \cdot \frac{\sigma_{Cr 2p_{3/2}}}{\sigma_{Fe 2p_{3/2}}} \cdot f(E_C) \quad (3.4)$$

À partir de ces définitions, on peut maintenant reprendre les équations complètes qui donnent :

- l'intensité XPS du niveau $2p_{3/2}$ du chrome émise par la couche d'oxyde :

$$I_{Cr}^{ox} = k \cdot A \cdot T(E_C) \cdot D_{Cr}^{Cr_2O_3} \cdot \sigma_{Cr 2p_{3/2}} \cdot \lambda_{Cr}^{Cr_2O_3} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Cr}^{Cr_2O_3} \cdot \sin \beta}\right) \right] \cdot \exp\left(\frac{-d_{hydrox}}{\lambda_{Cr}^{Cr(OH)_3} \cdot \sin \beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{BSA}}{\lambda_{Cr}^{BSA} \cdot \sin \beta}\right) \quad (3.5)$$

- l'intensité XPS du niveau $2p_{3/2}$ du chrome émise par l'alliage :

$$I_{Cr}^{met} = k \cdot A \cdot T(E_c) \cdot D_{Cr}^{Cr} \cdot \sigma_{Cr2p_{3/2}} \cdot \lambda_{Cr}^{Cr} \cdot \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Cr}^{Cr_2O_3} \cdot \sin \beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{hydrox}}{\lambda_{Cr}^{Cr(OH)_3} \cdot \sin \beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{BSA}}{\lambda_{Cr}^{BSA} \cdot \sin \beta}\right) \quad (3.6)$$

- l'intensité XPS du niveau $2p_{3/2}$ du chrome Cr émise par l'hydroxyde de chrome :

$$I_{Cr}^{hydrox} = k \cdot A \cdot T(E_c) \cdot D_{Cr}^{Cr(OH)_3} \cdot \sigma_{Cr2p_{3/2}} \cdot \lambda_{Cr}^{Cr(OH)_3} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{hydrox}}{\lambda_{Cr}^{Cr(OH)_3} \cdot \sin \beta}\right)\right] \cdot \exp\left(\frac{-d_{BSA}}{\lambda_{Cr}^{BSA} \cdot \sin \beta}\right) \quad (3.7)$$

En effectuant le rapport des expressions des intensités définies précédemment, les épaisseurs de différentes couches d'oxydes sont données ci-dessous. Les valeurs des intensités utilisées pour l'application numérique sont obtenues par décomposition des spectres XPS.

- épaisseur équivalente de la couche d'oxyde de chrome ; équations (3.5) et (3.6) :

$$d_{ox} = \lambda_{Cr}^{Cr_2O_3} \cdot \sin \beta \cdot \ln \left[1 + \frac{I_{Cr}^{ox}}{I_{Cr}^{met}} \cdot \frac{D_{Cr}^{Cr}}{D_{Cr}^{Cr_2O_3}} \cdot \frac{\lambda_{Cr}^{Cr}}{\lambda_{Cr}^{Cr_2O_3}} \right] \quad (3.8)$$

- épaisseur équivalente de la couche d'hydroxyde de chrome ; équations (3.5) et (3.7) :

$$d_{hydrox} = \lambda_{Cr}^{Cr(OH)_3} \cdot \sin \beta \cdot \ln \left[1 + \frac{I_{Cr}^{hydrox}}{I_{Cr}^{met}} \cdot \frac{D_{Cr}^{Cr}}{D_{Cr}^{Cr(OH)_3}} \cdot \frac{\lambda_{Cr}^{Cr}}{\lambda_{Cr}^{Cr(OH)_3}} \cdot \exp\left(-\frac{d_{ox}}{\lambda_{Cr}^{Cr_2O_3} \sin \beta}\right) \right] \quad (3.9)$$

Une fois déterminées les épaisseurs d_{ox} , d_{hydrox} et en faisant l'approximation, que λ_{Cr}^{BSA} est très peu différent de λ_{Cr}^{BSA} (Tableau III-8) et en prenant une unique valeur de 3 nm, en accord avec les données publiées pour la BSA^[101], on calcule l'épaisseur équivalente de la couche de protéine d_{BSA} :

$$d_{BSA} = \lambda_{Cr}^{BSA} \cdot \sin \beta \cdot \ln \left[1 + \frac{I_N^{BSA}}{I_{Cr}^{met}} \cdot K \right] \quad (3.10)$$

$$\text{avec: } K = \frac{T_{Cr}}{T_N} \cdot \frac{\sigma_{Cr}}{\sigma_N} \cdot \frac{D_{Cr}^{Cr}}{D_N^{BSA}} \cdot \frac{\lambda_{Cr}^{Cr}}{\lambda_N^{BSA}} \cdot \exp\left(-\frac{d_{ox}}{\lambda_{Cr}^{Cr_2O_3} \sin \beta}\right) \cdot \exp\left(-\frac{d_{hydrox}}{\lambda_{Cr}^{Cr(OH)_3} \sin \beta}\right)$$

Dans le cas où l'on envisage une structure distincte pour la couche d'oxyde de fer, au-dessus de la couche d'oxyde de chrome (modèle à 4 couches), les intensités équivalentes ne sont plus nécessaires.

3.1.3.3. CALCUL DU LIBRE PARCOURS MOYEN INÉLASTIQUE (LPMI)

L'équation utilisée pour le calcul de la valeur du LPMI des différents éléments et composés présents en surface a été celle de TPP-2M (voir Chapitre 2). Dans le cas des libres parcours moyens inélastiques impliquant la BSA, nous n'avons pas trouvé de données publiées sur la largeur de bande interdite (E_g dans l'équation). Reprenant les indications accompagnant l'équation TPP-2M (en l'absence de valeurs tabulées pour E_g , il faut essayer d'estimer ce paramètre, sachant que son incidence est faible sur LPMI), nous avons donc estimé, par calculs théoriques, les valeurs de E_g au laboratoire, pour un certain nombre des acides aminés qui composent la BSA. L'estimation de 5 eV pour la largeur de bande interdite (E_g) de la BSA a alors été retenue.

| λ [nm] | |
|---------------------------|------|
| λ_{Cr}^{Cr} | 1,61 |
| $\lambda_{Cr}^{Cr_2O_3}$ | 1,86 |
| $\lambda_{Cr}^{Cr(OH)_3}$ | 2,35 |
| $\lambda_{Fe}^{Fe_2O_3}$ | 1,65 |
| λ_N^{BSA} * | 3,25 |
| λ_{Cr}^{BSA} * | 2,83 |

Tableau III-8 : Valeurs du libre parcours moyen inélastique des différents éléments et composés présents en surface des échantillons analysés (obtenues à partir de l'équation TPP-2M). * Obtenue avec la valeur de 25700 l^[102] pour le nombre d'électrons de valence dans la BSA et de 5 eV pour la largeur de la bande interdite.

Les chapitres suivants présentent l'ensemble des résultats obtenus lors des expériences menées sur l'alliage Fe-17Cr en solution aqueuse sans chlorure (Chapitre 4) puis en solution aqueuse avec chlorure (Chapitre 5).

CHAPITRE 4

ADSORPTION DE BSA SUR Fe-17Cr EN SOLUTION AQUEUSE SANS CHLORURE

CHAPITRE 4

ADSORPTION DE BSA SUR Fe -17Cr EN SOLUTION AQUEUSE SANS CHLORURE

Le présent chapitre présente les résultats obtenus lors des différentes expériences menées en solutions aqueuses acides désaérées sans chlorures, en fonction de plusieurs paramètres : pH, potentiel, concentration en protéines, temps d'immersion. Des techniques électrochimiques (suivi du potentiel de corrosion E_{cor} en fonction du temps d'immersion, courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique) ont été couplées à la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Ainsi, les mesures électrochimiques ont permis de déterminer dans quelles conditions de pH et de potentiel la présence de BSA a une influence sur le comportement électrochimique de l'alliage Fe-17Cr. Pour ces valeurs de pH et de potentiel, des analyses XPS ont été réalisées afin de relier un changement de comportement électrochimique à un éventuel changement de composition de surface.

4.1. MESURES ÉLECTROCHIMIQUES

Deux valeurs de pH ont été étudiées : pH 1,3 et pH 4,0. Le choix de la valeur de pH très acide (pH 1,3) est en partie lié à l'historique du laboratoire qui a réalisé de nombreuses études de corrosion/passivation en milieu H_2SO_4 0,5M, avec et sans chlorures. Cependant, la valeur de pH d'une solution H_2SO_4 0,5M étant trop acide (pH 0,3) pour présenter un intérêt biologique, il a été décidé de travailler en solution diluée de H_2SO_4 0,05M (pH 1,3). Par ailleurs, cette valeur de pH de 1,3 est rencontrée dans la cavité buccale. Ainsi, dans le cas de patients souffrant de reflux gastro-oesophagien acide, le pH des sucs gastriques peut atteindre des valeurs de l'ordre de 1,2, ce qui peut conduire à une érosion dentaire par dissolution de l'émail et de la dentine ^[103, 104, 105] ainsi qu'à la dissolution des matériaux métalliques constitutifs des prothèses dentaires (couronnes, bridges, implants). Ce pH très acide présente donc un certain intérêt biologique.

Le deuxième pH choisi (pH 4,0 ; solution Na₂SO₄ 0,05M) est légèrement inférieur au point isoélectrique de la BSA et est souvent rencontré dans le corps humain (reflux gastro-oesophagien acide, par exemple) et dans le domaine alimentaire (pH de nombreuses boissons, comme les jus de fruits ou les boissons gazeuses, et de nombreux aliments, comme la mayonnaise ou la moutarde). Ainsi, la consommation fréquente et excessive de jus de fruits et de boissons gazeuses est une des causes majeurs d'érosion dentaire [105, 106]. Par ailleurs, l'accumulation d'acide lactique, produit de dégradation des sucres par des bactéries présentes dans la cavité buccale, conduit à une baisse rapide et significative du pH local, qui peut atteindre des valeurs aussi basses que pH 4, et, par conséquent, à une déminéralisation de l'émail des dents [107]. Ce pH de 4 a également une influence sur la résistance à la corrosion des matériaux métalliques constitutifs des prothèses et appareils dentaires [108].

Pour chaque pH, deux valeurs de potentiel ont été étudiées : le potentiel de corrosion E_{cor} et un potentiel situé vers le milieu du domaine passif (0 V vs. ESS à pH 1,3 et -0,10 V vs. ESS à pH 4,0).

Pour chaque couple (pH, potentiel), on déterminera si la présence de protéine ajoutée en solution a une influence sur le comportement électrochimique de l'alliage Fe-17Cr.

4.1.1. SOLUTION AQUEUSE A pH 1,3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'ensemble des mesures électrochimiques à pH 1,3 a été réalisé en solution H₂SO₄ 0,05M.

4.1.1.1. POTENTIEL DE CORROSION EN FONCTION DU TEMPS D'IMMERSION

La Figure 4.1 montre l'évolution du potentiel de corrosion E_{cor} en fonction du temps d'immersion, sans et avec protéine (10 et 20 mg l⁻¹ de BSA). Ces courbes présentent la même allure quelle que soit la concentration en protéine. Ainsi, lors de l'immersion de l'acier, E_{cor} est voisin de 0 V puis diminue très rapidement jusqu'à atteindre un premier palier aux environs de -0,82 V. Ce palier est suivi d'une brusque diminution du potentiel (décrochement) avant stabilisation de E_{cor} . Le temps nécessaire pour atteindre le décrochement de potentiel (τ_r) (Figure 4.1) n'est pas reproductible et ne dépend pas de la concentration en BSA. En l'absence de BSA, la valeur stationnaire de E_{cor} est de -1,03 V ; cette valeur est d'environ 0,07 V plus cathodique qu'en solution H₂SO₄ 0,5M [2]. En présence de BSA, la valeur stationnaire de E_{cor} est plus anodique (d'environ 0,04 V) et est similaire pour les deux concentrations de BSA (10 et 20 mg l⁻¹).

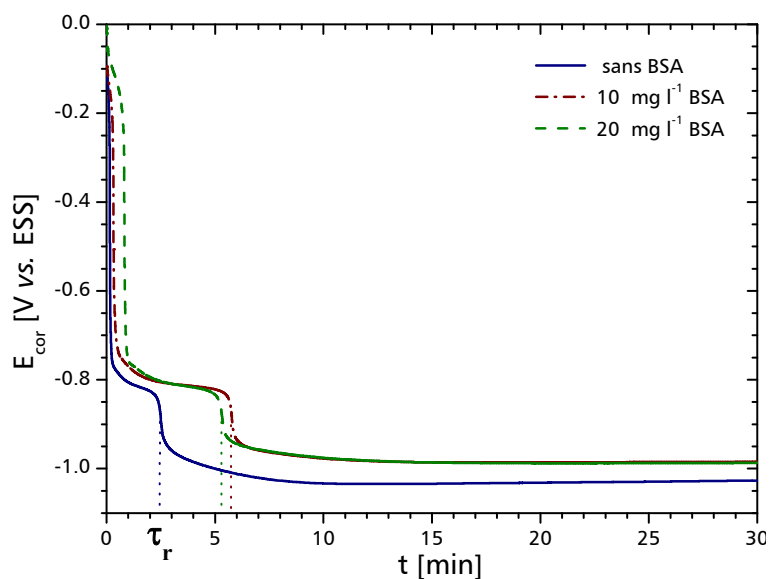


Figure 4.1 : Potentiel de corrosion d'une EDT de Fe-17Cr en fonction du temps d'immersion en solution H_2SO_4 0,05M désaérée, sans et avec BSA. $\Omega=600 \text{ tr min}^{-1}$.

Le film passif formé à l'air ambiant n'est pas stable en solution acide et se dissout spontanément lors de l'immersion dans l'électrolyte. Ainsi, le premier plateau de potentiel correspond au potentiel de passivation, également appelé potentiel de Flade, et le décrochement de E_{cor} correspond à la transition entre l'état passif et l'état actif (cf. Figure 4.2(b)). τ_r est proportionnel à la charge de réduction du film et, par conséquent, à l'épaisseur du film ^[18]. L'écart de +0,04 V entre les valeurs stationnaires de E_{cor} avec et sans BSA indique que la protéine modifie légèrement la cinétique des réactions se produisant à E_{cor} : dissolution de l'alliage et/ou dégagement d'hydrogène.

4.1.1.2. COURBES DE POLARISATION QUASI-STATIONNAIRES

Les courbes courant-potentiel quasi-stationnaires obtenues sans protéine et avec 10 et 20 mg l^{-1} de BSA sont présentées Figures 4.2(a) et 4.2(b). Les demi-courbes cathodiques et anodiques ont été tracées séparément, à partir du potentiel de corrosion.

Du côté cathodique (Figure 4.2(a)), le courant correspond à la réduction des protons (dégagement d'hydrogène) et éventuellement à la réduction simultanée des oxydes formés en surface à l'air et à E_{cor} . Ce courant est plus faible en présence de BSA mais varie peu avec la concentration en protéine. Aux valeurs très négatives de potentiel, la mesure du courant est perturbée par la formation de bulles d'hydrogène gazeux.

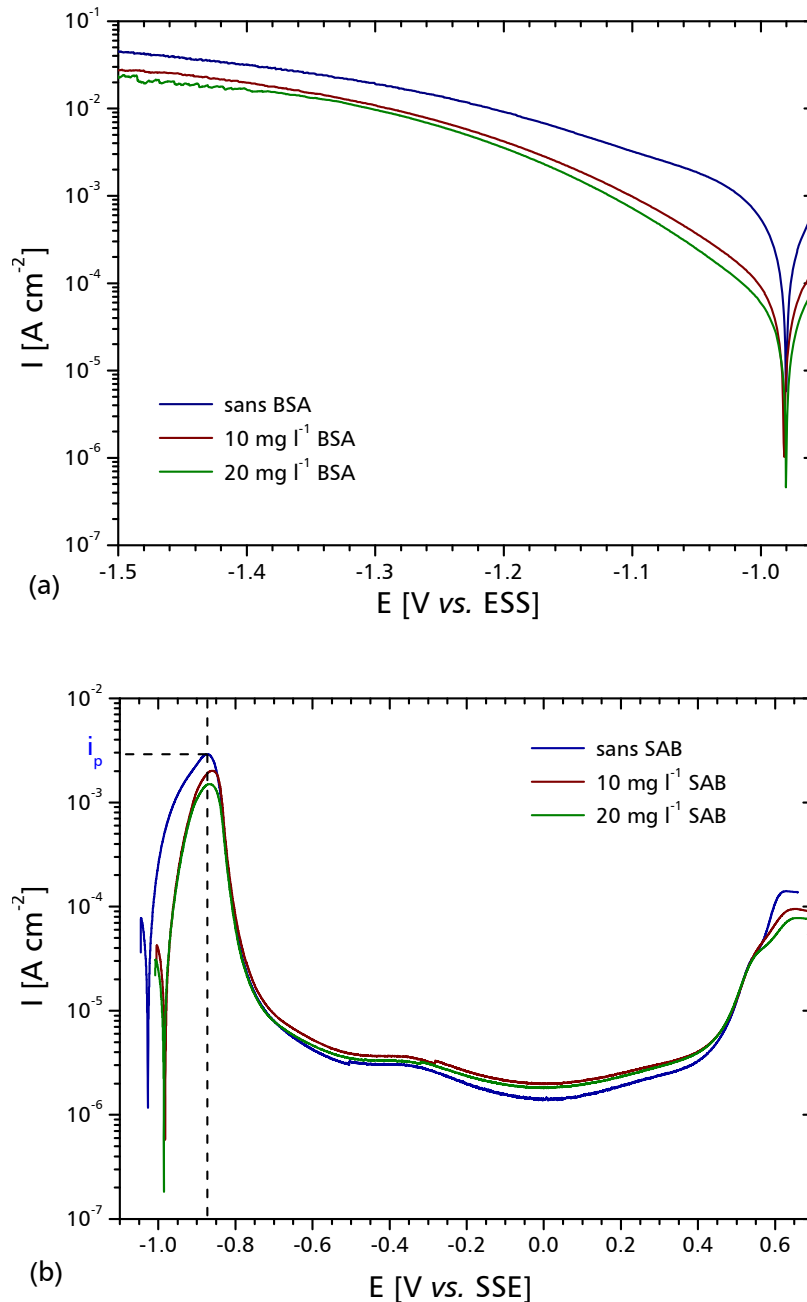


Figure 4.2: Courbes de polarisation d'une EDT de Fe-17Cr, après 30 min d'immersion à E_{cor} dans H_2SO_4 0,05M désaéré, sans et avec BSA. Courbes (a) cathodiques et (b) anodiques. $\Omega=600$ tr min^{-1} , vitesse de balayage : $0,3$ mV s^{-1} .

L'allure des courbes de polarisation anodiques (Figure 4.2 (b)) est similaire avec et sans protéine, avec une transition actif/passif située vers $-0,87$ V. Au-delà du potentiel de passivation, la couche passive croît sur la surface et la densité de courant chute brusquement. Le pseudo palier de courant qui suit correspond au domaine passif. À l'état passif, la vitesse de dissolution de l'alliage est extrêmement lente (densité de courant de l'ordre de $2 \mu A cm^{-2}$).

Enfin, pour des potentiels supérieurs ou égaux à +0,45 V, le courant augmente à nouveau, indiquant la dissolution transpassive de l'alliage. Le courant du pic de passivation (i_p) diminue avec la concentration en BSA. i_p est divisé par un facteur 1,4 avec 10 mg l⁻¹ de BSA et par un facteur 2 avec 20 mg l⁻¹ de BSA. Quant au courant passif, il est du même ordre grandeur en présence et en absence de protéine (1 - 2 $\mu\text{A cm}^{-2}$ à 0 V).

Si l'on compare nos résultats obtenus avec l'acier inoxydable Fe-17Cr en solution H₂SO₄ 0,05M, sans protéine, à ceux obtenus par Marcus et Olefjord avec le même alliage en solution H₂SO₄ 0,5M (pH 0,3) [2], il apparaît que :

- le potentiel de passivation est d'environ 70 mV plus cathodique en solution H₂SO₄ 0,05M,
- i_p est de 3 mA cm⁻² en solution H₂SO₄ 0,05M et de 14 mA cm⁻² en solution H₂SO₄ 0,5M,
- le courant passif est de 1,4 $\mu\text{A cm}^{-2}$ à 0 V en solution H₂SO₄ 0,05M et de 4 $\mu\text{A cm}^{-2}$ en solution H₂SO₄ 0,5M.

La présence de BSA provoque une diminution du courant cathodique et du courant du pic de passivation. Les courbes E_{cor} vs. temps d'immersion (Figure 4.1) et les courbes courant-potentiel indiquent que la présence de BSA ralentit la vitesse à la fois de la réaction anodique de dissolution métallique et de la réaction cathodique de dégagement d'hydrogène. Cette conclusion est différente de celle obtenue par Omanovic et Roscoe qui ont montré que la BSA influençait uniquement la cinétique de la réaction anodique (augmentation de la vitesse de dissolution de l'alliage [71]). Cependant, ces derniers ont travaillé avec un acier inoxydable austénitique et non ferritique, en solution tampon phosphate 0,05M pH 7 et avec une concentration en BSA bien plus faible ($\leq 1,5 \text{ mg l}^{-1}$) que celle utilisée dans le cadre de notre étude.

A partir des courbes de polarisation quasi-stationnaires, un potentiel passif de 0 V, situé vers le milieu du pseudo-palier de courant, a été choisi pour tracer les diagrammes d'impédance dans le domaine passif.

4.1.1.3. DIAGRAMMES D'IMPEDANCE DANS LE DOMAINE PASSIF

Sur les Figures 4.3(a) et 4.3(b) sont présentés les diagrammes d'impédance tracés à $E=0 \text{ V/ESS}$ en fonction du temps de polarisation, en solution H₂SO₄ désaérée, avec et sans BSA. Des diagrammes d'impédance ont également été tracés à des potentiels passifs entre -0,6 et +0,25 V/ESS (appartenant au domaine passif). Les résultats étant similaires dans tout le domaine passif, seuls ceux obtenus à 0 V sont commentés et discutés.

Ainsi, les diagrammes se composent d'une seule boucle capacitive de très grand diamètre (de l'ordre du $M\Omega\text{ cm}^2$) qui croît avec le temps de polarisation (jusqu'à 48h).

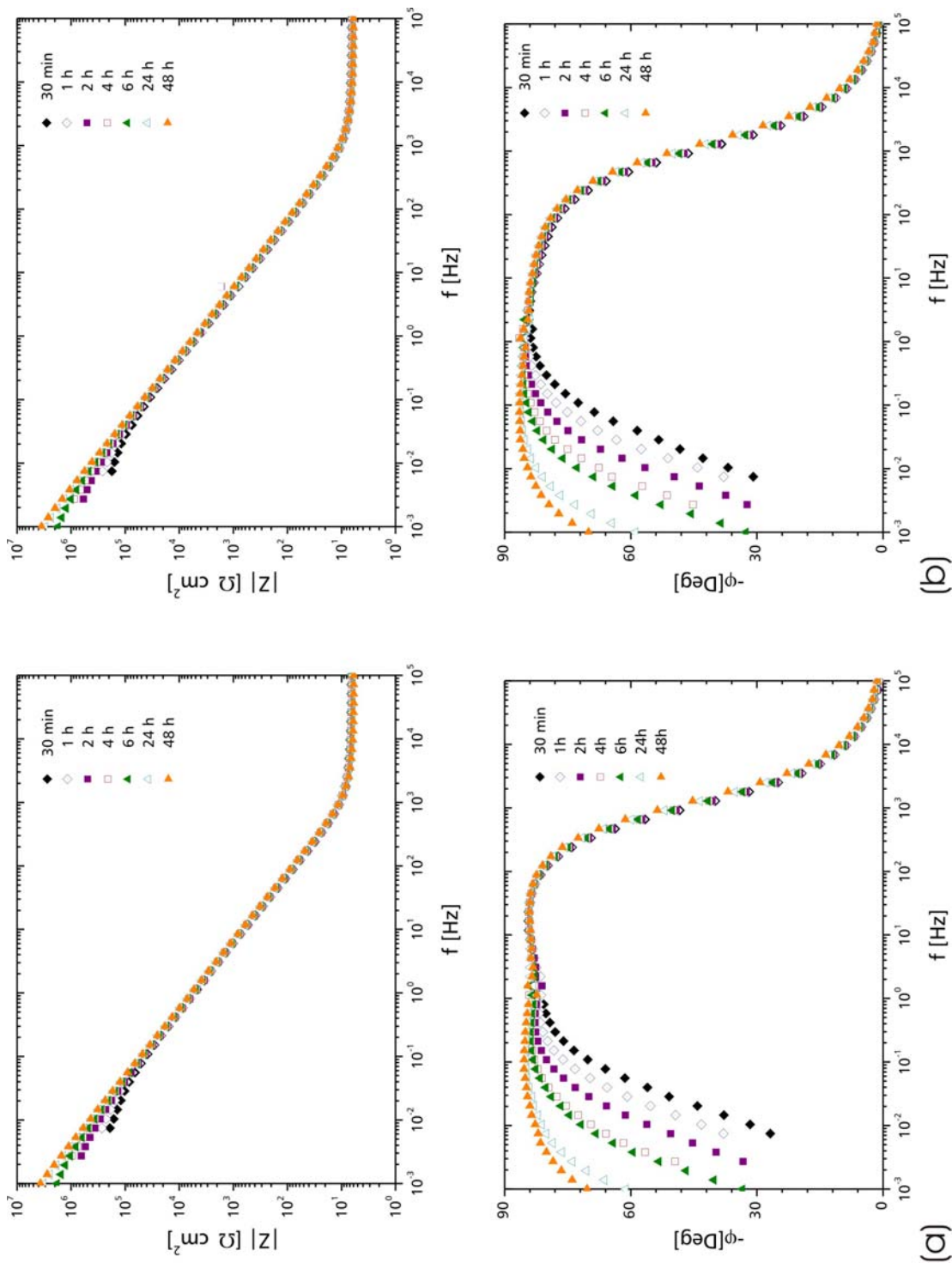


Figure 4.3 : Diagrammes d'impédance AC en représentation de Bode d'une EDI de Fe-17Cr, tracés en fonction du temps de polarisation à 0 V dans H_2SO_4 0,05M désaéré, (a) sans BSA et (b) avec 20 mg l^{-1} de BSA. $\Omega=600\text{ tr min}^{-1}$.

Les résultats d'impédance confirment que dans le domaine passif, l'alliage est recouvert d'une couche très protectrice qui, après 48h de polarisation, n'a toujours pas atteint d'état stationnaire. Ces résultats sont en accord avec ceux de Yang *et al.* obtenus par XPS et STM avec des alliages Fe-17Cr et Fe-22Cr^[11,12, 14]. Les résultats montrent aussi que la présence de BSA n'a aucune influence ni sur l'allure ni sur la taille des diagrammes d'impédance.

4.1.1.4. DIAGRAMMES D'IMPEDANCE A E_{COR}

Les diagrammes d'impédance électrochimique tracés au potentiel de corrosion sans protéine et avec 10 et 20 mg l⁻¹ de BSA sont présentés Figure 4.4, après 30 min d'immersion en solution H₂SO₄ désaérée. À E_{cor} , les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive en haute fréquence (HF), de l'ordre de la centaine d' Ω cm², et d'un arc inductif mal défini en plus basse fréquence (BF). La présence de protéine ne modifie pas l'allure des diagrammes mais la taille de la boucle HF augmente de façon très nette avec la concentration en BSA.

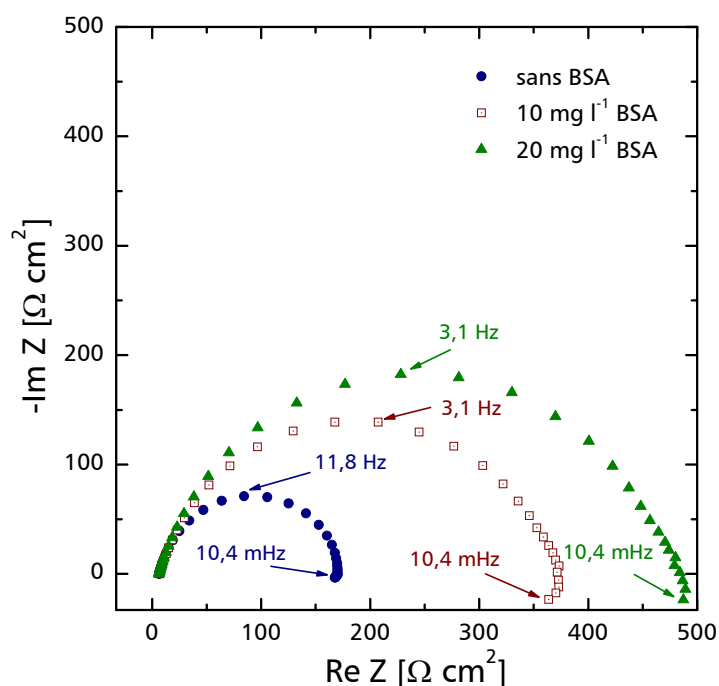


Figure 4.4: Diagrammes d'impédance AC en représentation de Nyquist d'une EDT de Fe-17Cr, tracés à E_{cor} après 30 min d'immersion dans H₂SO₄ 0,05M désaéré, sans et avec BSA. $\Omega=600$ tr min⁻¹.

Des diagrammes d'impédance ont également été tracés en fonction du temps d'immersion à E_{corr} , en absence de protéine et avec 20 mg l^{-1} de BSA (Figures 4.5(a) et (b)). Le diamètre de la boucle capacitive HF diminue avec le temps d'immersion, aussi bien en absence qu'en présence de protéine. Cependant, cette diminution est plus importante sans BSA (environ 64% entre 30 min et 6h d'immersion) qu'avec 20 mg l^{-1} de BSA (environ 25% entre 30 min et 6h d'immersion). Par ailleurs, la réponse basse fréquence et son évolution avec le temps d'immersion sont différentes sans et avec BSA. En l'absence de BSA, l'arc inductif disparaît avec le temps d'immersion et une seconde boucle capacitive de faible diamètre apparaît en BF. En revanche, en présence de BSA, l'arc inductif demeure constant. Ces résultats signifient que la protéine est directement ou indirectement impliquée dans les processus électrochimiques à E_{corr} . Une possibilité serait que la boucle inductive BF observée avec protéine corresponde à la variation du taux de recouvrement par la BSA avec la variation de potentiel. Dans ce cas, la boucle capacitive BF observée sans protéine peut exister en présence de BSA mais peut être cachée par la boucle inductive, les deux boucles apparaissant dans la même gamme de fréquences. Une autre possibilité pourrait être un mécanisme à deux étapes avec un intermédiaire adsorbé (autre que la protéine) qui peut être illustré soit par une boucle capacitive soit par une boucle inductive, en fonction des constantes de vitesse des deux étapes. On peut imaginer que la BSA catalyse l'une des deux étapes, ce qui augmente la boucle inductive.

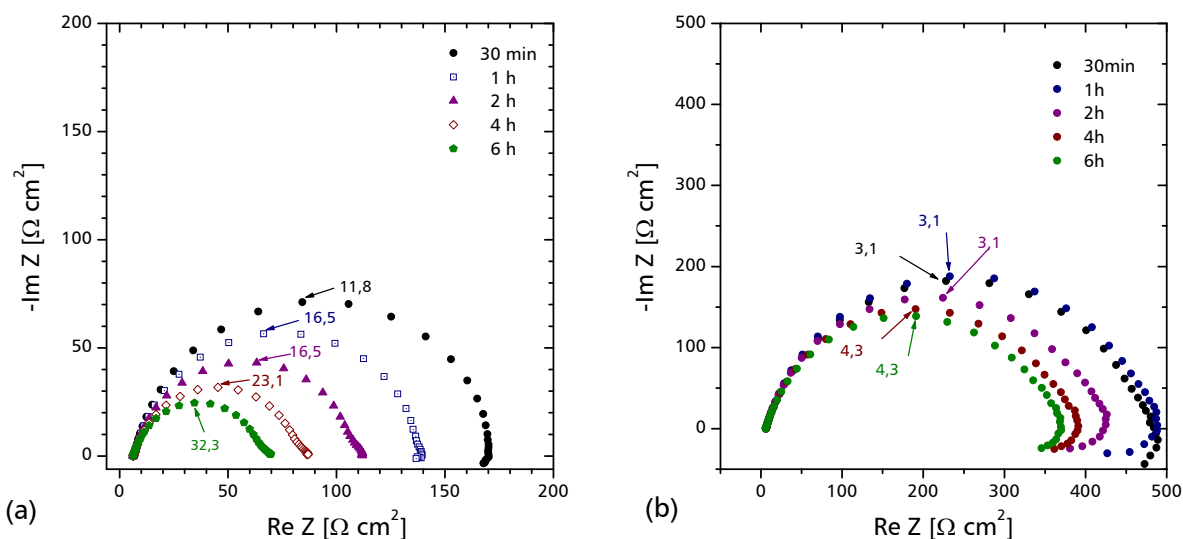


Figure 4.5: Diagrammes d'impédance AC en représentation de Nyquist d'une EDT de Fe-17Cr, tracés à E_{corr} en fonction du temps d'immersion dans H_2SO_4 0,05M désaéré : (a) sans BSA et (b) avec 20 mg l^{-1} de BSA. $\Omega=600 \text{ tr min}^{-1}$, les fréquences sont indiquées en Hz (fréquence minimale : 10,4 mHz sans BSA et 5,3 mHz avec BSA).

4.1.2. SOLUTION AQUEUSE A pH 4,0 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'ensemble des mesures électrochimiques à pH 4,0 a été réalisé en solution Na_2SO_4 0,05M. Ainsi, la force ionique a été maintenue constante aux 2 pH (pH 1,3 et pH 4,0).

En présence d'acide sulfurique, les couches d'oxydes et hydroxydes formées à l'air ne sont pas stables et se dissolvent spontanément lors de l'immersion dans l'électrolyte. En revanche, la solution de sulfate de sodium est moins agressive et il n'y a pas réduction spontanée de ces couches. En conséquence, on a décidé d'appliquer, en début de chaque expérience (suivi de E_{cor} en fonction du temps d'immersion, tracé de courbe de polarisation, tracé de diagramme d'impédance), une pré-polarisation cathodique à -1,70 V/ESS pendant 60 secondes, afin de nettoyer la surface de l'alliage et de partir d'un état de surface le plus reproductible possible^[109, 110].

4.1.2.1. POTENTIEL DE CORROSION EN FONCTION DU TEMPS D'IMMERSION

Le suivi du potentiel de corrosion E_{cor} en fonction du temps d'immersion est présenté Figure 4.6, pour une solution sans BSA et une solution avec 20 mg l⁻¹ de BSA. Ces deux courbes présentent la même allure. Ainsi, lors de l'immersion de l'acier, E_{cor} est voisin de -1,50 V puis augmente très rapidement pour atteindre -0,99 V au bout de 7 min. Au-delà de cette valeur, E_{cor} augmente faiblement avant stabilisation. La valeur stationnaire de E_{cor} est de -0,95 V, avec et sans BSA.

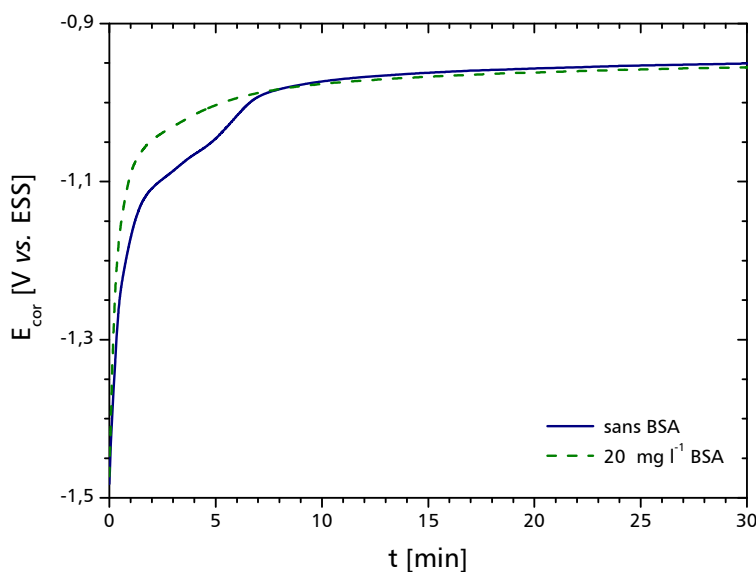


Figure 4.6 : Potentiel de corrosion d'une EDT de Fe-17Cr en fonction du temps d'immersion en solution Na_2SO_4 0,05M désaérée (pH 4,0), sans BSA et avec 20 mg l⁻¹ de BSA. $\Omega=600$ tr min⁻¹, pré-polarisation cathodique à -1,7 V pendant 60 s.

4.1.2.2. COURBES DE POLARISATION QUASI-STATIONNAIRES

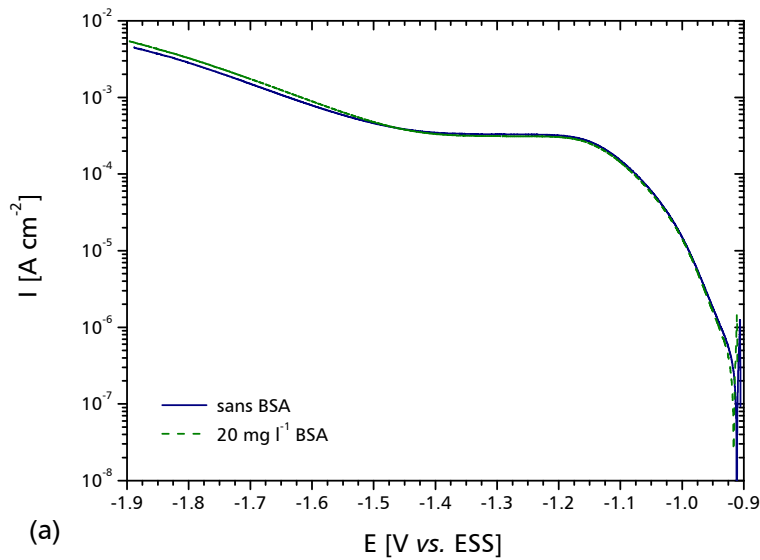
Les courbes courant-potentiel quasi-stationnaires obtenues sans et avec 20 mg l⁻¹ de BSA sont présentées Figures 4.7(a) et 4.7(b). Les demi-courbes cathodiques et anodiques ont été tracées séparément, à partir du potentiel de corrosion E_{cor} .

Du côté cathodique Figure 4.7(a), et de même qu'en milieu H₂SO₄ 0,05M, le courant correspond à la réduction des protons (dégagement d'hydrogène) et, à potentiel très négatif, à la réduction simultanée des protons et des oxydes formés en surface à E_{cor} . Ce courant est identique avec et sans BSA. Un palier de courant est observé entre -1,20 et -1,40 V, contrairement aux observations faites en milieu H₂SO₄. Si l'on compare les valeurs du courant cathodique obtenues à pH 1,3 et à pH 4,0 pour un même potentiel (e.g. -1,30V), on trouve que la densité de courant est 32 à 64 fois plus faible à pH 4,0 (0,31 mA cm⁻²) qu'à pH 1,3 (10-20 mA cm⁻²). Ces différences de comportement électrochimique entre les deux pH s'expliquent directement par une différence de concentration en protons et, indirectement, par une différence de couche d'oxydes formée en surface à E_{cor} . Ainsi, la réduction des protons se produit sur une couche d'oxydes de composition et d'épaisseur différentes aux deux pH.

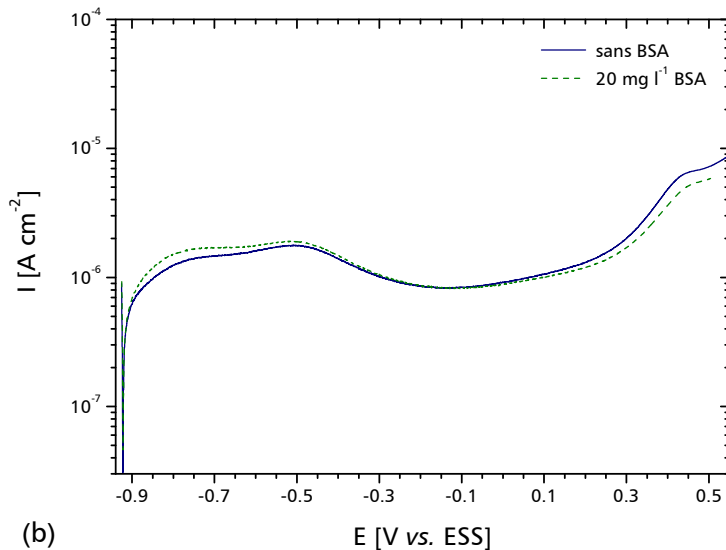
L'allure des courbes de polarisation anodiques (Figure 4.7(b)) est similaire avec et sans protéine, avec une transition actif/passif située vers -0,51 V. Le courant du pic de passivation (i_p) est similaire avec et sans BSA, et est d'environ 2 μ A cm⁻². Ce courant en solution Na₂SO₄ 0,05M est 1000 fois inférieur à celui en solution H₂SO₄ 0,05M. Au-delà du potentiel de passivation, la couche passive croît sur la surface et la densité de courant diminue légèrement. Le pseudo palier de courant qui suit correspond au domaine passif. À l'état passif, la vitesse de dissolution de l'alliage est extrêmement lente. La protéine n'a aucun effet sur la densité de courant passif qui est inférieure à 1 μ A cm⁻². Enfin, pour des potentiels supérieurs à +0,25 V, le courant augmente à nouveau, indiquant la dissolution transpassive de l'alliage.

D'après les courbes de polarisation, la présence de BSA n'a aucune influence ni sur le courant cathodique ni sur le courant anodique.

A partir des courbes de polarisation quasi-stationnaires, un potentiel passif de -0,10V, situé vers le milieu du pseudo palier de courant (Figure 4.7(b)), a été choisi pour tracer les diagrammes d'impédance dans le domaine passif.



(a)



(b)

Figure 4.7: Courbes de polarisation d'une EDT de Fe-17Cr, après 60 min d'immersion à E_{cor} dans Na_2SO_4 0,05M désaéré (pH 4,0), sans BSA et avec 20 mg l⁻¹ de BSA. Courbes (a) cathodiques et (b) anodiques. $\Omega=600$ tr min⁻¹, vitesse de balayage: 0,3 mV s⁻¹, pré-polarisation cathodique à -1,7 V pendant 60 s.

4.1.2.3. DIAGRAMMES D'IMPEDANCE DANS LE DOMAINE PASSIF

Sur les Figures 4.8(a) et 4.8(b) sont présentés des diagrammes d'impédance tracés après 1h de polarisation à $E=-0,10$ V/ESS, en solution Na_2SO_4 désaérée, avec et sans BSA. Les diagrammes se composent d'une seule boucle capacitive de très grand diamètre (même ordre de grandeur qu'à pH 1,3), confirmant que dans le domaine passif, l'alliage est recouvert d'une couche d'oxydes protectrice. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Yang *et al.* par XPS et STM avec des alliages Fe-17Cr et Fe-22Cr^[11, 12, 14]. Les résultats montrent aussi que la présence de BSA n'a aucune influence ni sur l'allure ni sur la taille des diagrammes d'impédance.

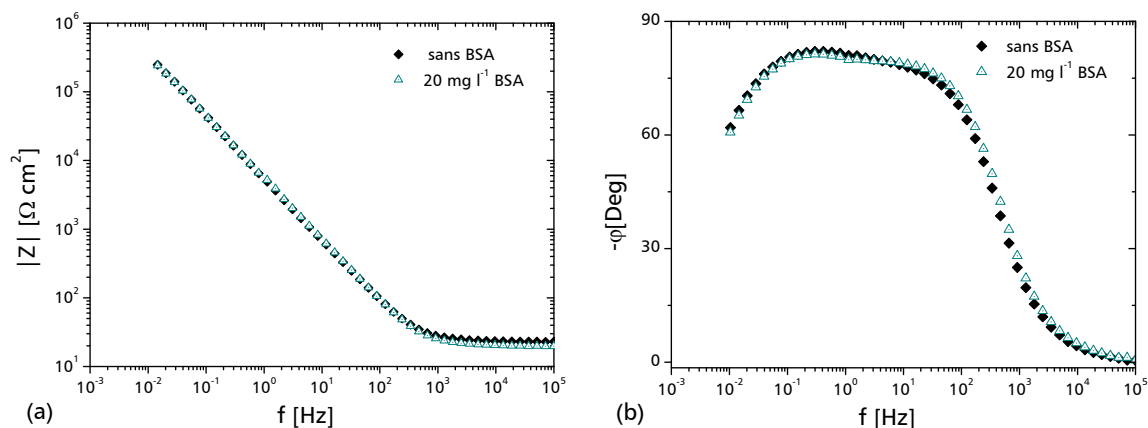


Figure 4.8: Diagrammes d'impédance AC en représentation de Bode d'une EDT de Fe-17Cr, tracés après 1h de polarisation à -0,1V dans Na₂SO₄ 0,05M désaéré (pH 4,0), sans et avec BSA. (a) Module et (b) phase. $\Omega=600 \text{ tr min}^{-1}$, pré-polarisation cathodique à -1,7 V pendant 60 s.

4.1.2.4. DIAGRAMMES D'IMPEDANCE A E_{COR}

Les diagrammes d'impédance électrochimique tracés au potentiel de corrosion sans BSA et avec 10 et 20 mg l⁻¹ de BSA sont présentés sur la Figure 4.9, après 60 min d'immersion en solution Na₂SO₄ désaérée. À E_{cor} , les diagrammes sont constitués de deux boucles capacitives : une de plus petit diamètre (de l'ordre de 5 k $\Omega \text{ cm}^2$) en haute fréquence (HF) et une de plus grand diamètre en basse fréquence (BF). La présence de BSA n'a aucune influence ni sur l'allure ni sur la taille des diagrammes d'impédance.

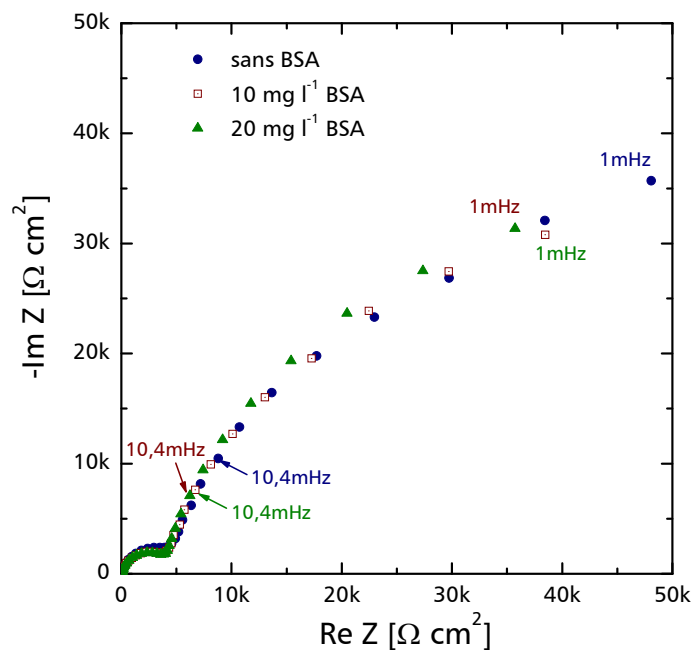


Figure 4.9: Diagrammes d'impédance AC en représentation de Nyquist d'une EDT de Fe-17Cr, tracés à E_{cor} après 60 min d'immersion dans Na₂SO₄ 0,05M désaéré (pH 4,0), sans et avec BSA. $\Omega=600 \text{ tr min}^{-1}$, pré-polarisation cathodique à -1,7 V pendant 60 s.

4.1.3. INTERPRETATION DES DONNEES D'IMPEDANCE

4.1.3.1. pH 1,3 - DOMAINE PASSIF

COMPORTEMENT CPE : DISTRIBUTIONS 2-D ET 3-D

Sur la Figure 4.10(a) est tracée en coordonnées logarithmiques la valeur absolue de la partie imaginaire $|\text{Im } Z|$ en fonction de la fréquence f ^[111], dans le cas d'une solution sans BSA et après 48 h de polarisation à 0V. La courbe obtenue est une droite de pente -0,94 pour $f < 10^4$ Hz, et la pente dévie légèrement de -0,94 pour $f \geq 10^4$ Hz. Par conséquent, un comportement CPE (élément à angle de phase constant) global est observé pour $f < 10^4$ Hz.

Il est généralement accepté qu'un CPE illustre une distribution des temps de relaxation résultant d'inhomogénéités à la surface de l'électrode (e.g. distribution de l'épaisseur de la couche d'oxydes, distribution de la densité de défauts dans la couche d'oxydes ^[112], porosité induite par les piqûres ^[112, 113]). Récemment, certains auteurs ont mené une étude approfondie sur les différentes origines possibles d'un comportement CPE, et ont montré qu'il existe deux classes de CPE, ceux engendrés par une distribution radiale 2-D d'une quantité physique (capacité C ou résistance R) et ceux engendrés par une distribution normale 3-D ^[114, 115, 116]. Une distribution 2-D peut être distinguée d'une distribution 3-D en comparant les résultats d'impédance globale (EIS) et d'impédance locale (LEIS). Lorsque les diagrammes d'impédance locale ne montrent pas de comportement CPE contrairement aux diagrammes d'impédance globale, l'origine du CPE est une distribution radiale 2-D. Quand à la fois les diagrammes d'impédance globale et locale révèlent un comportement CPE, l'explication vraisemblable est une distribution normale 3-D.

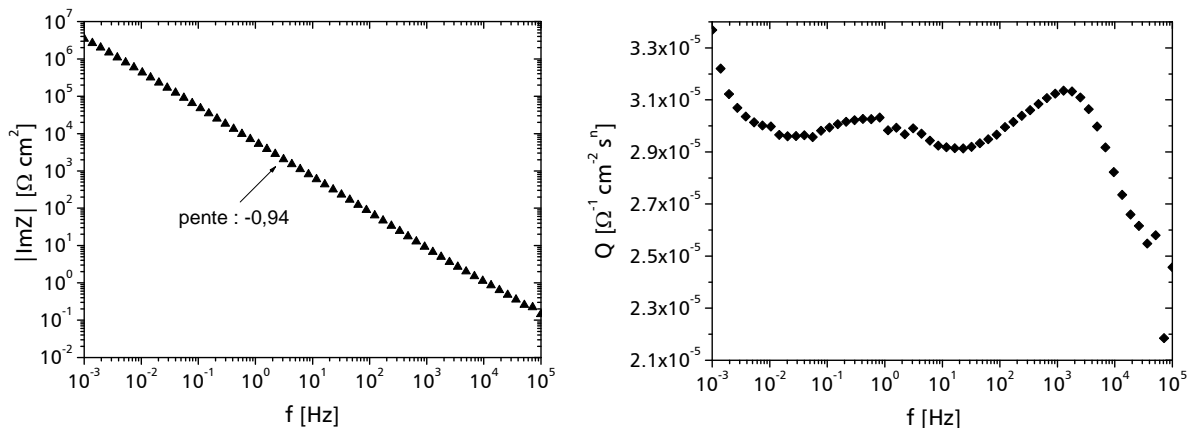


Figure 4.10: (a) Courbe expérimentale de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence (coordonnées logarithmiques) et (b) courbe de $Q = -\sin(n\pi/2)/\text{Im } Z \times (2\pi f)^n$ en fonction du logarithme de la fréquence avec $n=0,94$, obtenues avec une EDT de Fe-17Cr après 48 h de polarisation à 0 V dans H_2SO_4 0,05M désaéré, sans BSA.

Huang *et al.* ont montré que les impédances globale et locale du même acier inoxydable Fe-17Cr que celui utilisé dans le cadre de cette thèse, tracées à E_{cor} dans une solution aérée de NaCl 0,05M + Na₂SO₄ 0,005 M (pH 4,0), révèlent toutes deux un comportement CPE ^[117]. Il a été conclu que ce comportement CPE doit être attribué à une distribution normale 3-D d'une propriété de l'oxyde recouvrant l'alliage.

Des mesures d'impédance électrochimique locale n'ont pas été réalisées dans le cas de l'alliage Fe-17Cr passivé à 0 V en solution désaérée de H₂SO₄ 0,05M, sans et avec BSA. Cependant, les diagrammes d'impédance globale sont similaires à E_{cor} en solution aérée de NaCl 0,05 M + Na₂SO₄ 0,005 M (pH 4,0) et à 0 V en solution désaérée de H₂SO₄ 0,05M (pH 1,3). Ils démontrent dans les deux cas la présence d'une couche d'oxyde très protectrice. Par conséquent, on peut supposer qu'à pH 1,3 et 0 V, la dispersion aux hautes fréquences des données d'impédance globale observée pour $f \geq 10^4$ Hz (Figure 4.10(a)) provient d'une distribution non uniforme de potentiel et de courant sur la surface de l'EDT ; tandis que le comportement CPE global mis en évidence aux plus faibles fréquences (pente de -0,94) provient d'un comportement CPE local uniforme sur toute la surface d'acier, et pas d'une distribution radiale 2-D de la constante de temps RC.

IMPEDANCE D'UN CPE

L'impédance d'un CPE est donnée par :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (4.1)$$

où Q est exprimé en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$ et n est adimensionnel.

Dans le cas d'un métal ou alliage recouvert d'une couche passive exhibant un comportement de type CPE, la difficulté majeure est d'extraire des données d'impédance la capacité de cette couche et ainsi d'estimer son épaisseur.

Le coefficient Q peut être obtenu directement à partir de la partie imaginaire de l'impédance selon :

$$Q = -\frac{\sin(n\pi/2)}{\text{Im}Z \times (2\pi f)^n} \quad (4.2)$$

Ainsi Q a été estimé graphiquement en traçant $-\sin(n\pi/2)/\text{Im}Z \times (2\pi f)^n$ en fonction du logarithme de la fréquence avec $n = 0,94$ (Figure 4.10(b)) ^[111]. Avec cette méthode graphique, les données d'impédance pour $10^{-2} \leq f < 10^4$ Hz fournissent une valeur de Q de l'ordre de $30 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{0,94}$.

Par ailleurs, l'épaisseur de la couche passive peut être estimée à partir de sa capacité par application de l'équation suivante :

$$\frac{C_f}{S} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{d_{ox} + d_{hydrox}} \quad (4.3)$$

avec C_f : capacité de la couche passive (en F)
 S : surface géométrique de l'électrode (en cm²)
 ε : constante diélectrique de la couche passive
 ε_0 : permittivité du vide (8,85×10⁻¹⁴ F cm⁻¹)
 $d_{ox}+d_{hydrox}$: épaisseur de la couche passive (en cm)

L'analyse XPS de la surface d'acier inoxydable Fe-17Cr polarisé à 0 V en solution désaérée de H₂SO₄ 0,05 M (pH 1,3) montre que l'alliage est recouvert d'une couche interne d'oxydes (Fe₂O₃ + Cr₂O₃) et d'une couche externe d'hydroxyde (Cr(OH)₃) (spectres non présentés dans ce chapitre mais similaires à ceux de la Figure 4.23).

Ainsi, si l'on prend comme valeur de ε celle correspondant à Fe₂O₃ et Cr₂O₃, à savoir 12^[117] (la couche de Cr(OH)₃ n'est pas prise en considération), et comme valeur de capacité de la couche passive celle obtenue pour Q (30×10⁻⁶ Ω⁻¹ cm⁻² s^{0,94}), tout en sachant que Q n'a pas la dimension d'une capacité, l'épaisseur de la couche passive serait d'environ 0,35 nm. Cette valeur est environ 10 fois trop faible en comparaison de celles estimées par XPS (Tableau 4-7).

IMPEDANCE DE YOUNG

Il a été déduit que le comportement CPE global mis en évidence pour $f < 10^4$ Hz (pente de -0,94) provient d'un comportement CPE local uniforme sur toute la surface d'acier (distribution normale 3-D d'une propriété de l'oxyde recouvrant l'alliage). Le seul modèle disponible dans la littérature pouvant expliquer un comportement CPE local dans le cas de métaux ou alliages recouverts d'une couche d'oxydes est celui de Young^[64]. Ce modèle, initialement développé pour expliquer les résultats expérimentaux obtenus avec des films d'oxyde sur des électrodes de niobium, suppose que la conductivité $\sigma(x)$ dans l'épaisseur du film décroît exponentiellement du fait d'une non-stœchiométrie de la couche d'oxyde, selon :

$$\sigma(x) = \sigma(0) \cdot \exp\left(\frac{-x}{\delta}\right) \quad (4.4)$$

où $\sigma(0)$ est la conductivité de l'oxyde à l'interface métal/oxyde, x est la distance perpendiculairement à la surface d'électrode et δ est une longueur caractéristique (Figure 4.11).

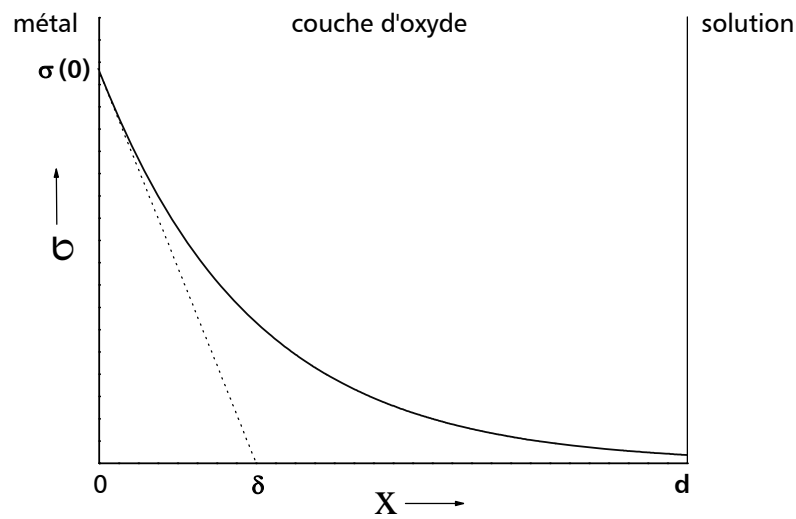


Figure 4.11: Modèle de Young d'une couche d'oxyde avec une décroissance exponentielle de la conductivité σ perpendiculairement à la surface.

Göhr *et al.* ont calculé la fonction d'impédance pour un tel gradient de conductivité, appelée impédance de Young Z_Y [118, 119] :

$$Z_Y = \frac{p}{j\omega \cdot C_f} \cdot \ln \left[\frac{1 + j\omega\tau \cdot \exp(p^{-1})}{1 + j\omega\tau} \right] \quad (4.5)$$

où $p = \delta/d$ est la profondeur de pénétration relative, d l'épaisseur du film d'oxyde, C_f la capacité du film d'oxyde et $\tau = \varepsilon_0 \varepsilon / \sigma(0)$ la constante de temps.

Dans l'expression de l'impédance de Young, la capacité de la couche d'oxyde apparaît explicitement contrairement à l'expression de l'impédance d'un CPE.

Ainsi, dans un deuxième temps, le circuit électrique équivalent composé d'une résistance d'électrolyte R_e en série avec l'impédance de Young (Figure 4.12) a été ajusté aux diagrammes d'impédance expérimentaux tracés à 0 V pour $f < 10^4$ Hz.



Figure 4.12: Circuit électrique équivalent de l'impédance globale du système Fe-17Cr/H₂SO₄ 0,05M désaéré, dans le domaine passif.

L'ajustement des paramètres de ce modèle (R_e , p , C_f et τ) a été rendu possible grâce à l'utilisation d'un programme élaboré à l'UPR15 du CNRS et modifié par nos soins, reposant sur l'emploi d'un simplexe. Les résultats de l'ajustement sont présentés ici dans le cas d'une solution sans BSA et après 48 h de polarisation à 0 V, dans le plan complexe (diagramme de Nyquist) et en coordonnées $\log|\text{Im } Z|$ vs. $\log(f)$ (Figures 4.13(a) et (b), respectivement). Le modèle de Young rend bien compte de la variation linéaire de la partie imaginaire en fonction de la fréquence (Figure 4.13(b)), et l'écart entre diagrammes expérimental et théorique est essentiellement limité à la partie réelle de l'impédance (Figure 4.13(a)).

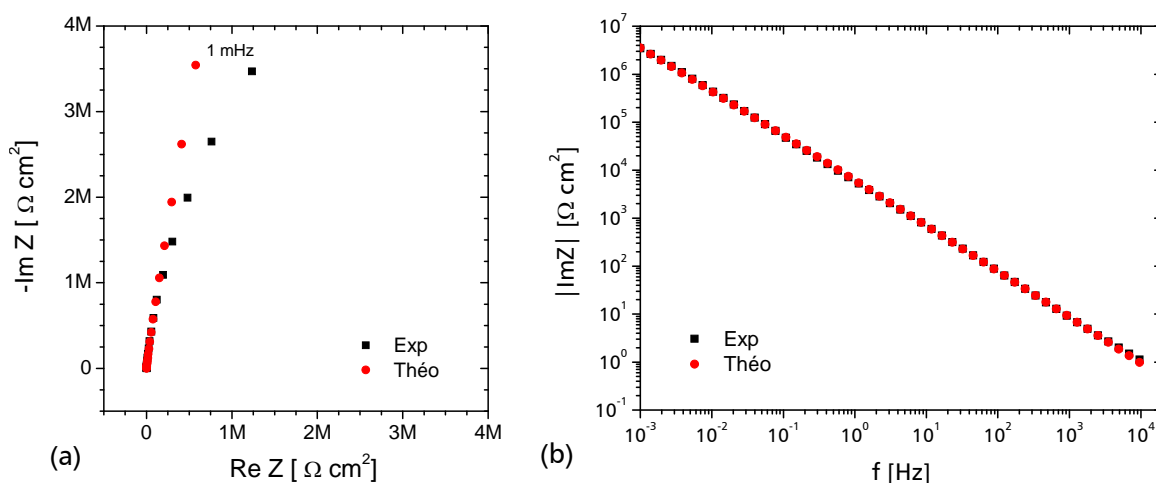


Figure 4.13: Comparaison des données d'impédance expérimentales obtenues avec une EDT de Fe-17Cr après 48 h de polarisation à 0 V dans H_2SO_4 0,05M désaéré, sans BSA, avec les courbes théoriques calculées selon le circuit équivalent de la Figure 4.12. (a) Diagrammes de Nyquist ; (b) courbes $\log|\text{Im } Z|$ vs. $\log(f)$.

Les valeurs des paramètres R_e , p , C_f et τ extraites de la procédure d'ajustement sont rassemblées dans le Tableau IV-1, après 1h et 48 h de polarisation à 0 V, sans et avec BSA.

| t [h] | Sans BSA | | | | [BSA]=20 mg l ⁻¹ | | | |
|---------|---------------------------------|------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------------|------|---------------------------------|----------------------------|
| | R_e [$\Omega \text{ cm}^2$] | p | C_f [$\mu\text{F cm}^{-2}$] | $\tau \times 10^{-10}$ [s] | R_e [$\Omega \text{ cm}^2$] | p | C_f [$\mu\text{F cm}^{-2}$] | $\tau \times 10^{-10}$ [s] |
| 1 | 6,6 | 0,03 | 12 | 6 | 6,7 | 0,03 | 14 | 10 |
| 48 | 6,2 | 0,03 | 12 | 5 | 6,4 | 0,03 | 14 | 15 |

Tableau IV-1: Valeurs de R_e , p , C_f et τ après 1h et 48h de polarisation à 0 V dans H_2SO_4 0,05M désaéré, sans et avec BSA. Ajustement du modèle de la Figure 4.12 aux diagrammes d'impédance expérimentaux.

L'ensemble des valeurs est similaire avec et sans BSA. Ces résultats confirment qu'à 0 V, la présence de la protéine n'a aucun effet sur la couche passive très protectrice.

Les valeurs de C_f sont de l'ordre de $12 \mu\text{F cm}^{-2}$, ce qui correspond à une épaisseur de couche d'oxyde d'environ 1 nm (Équation (4.3) avec $\varepsilon=12$). Cette épaisseur est du même ordre de grandeur que celles estimées par XPS, mais demeure inférieure (Tableau IV-7).

Ainsi, l'utilisation du modèle de Young permet de rendre compte du comportement CPE, d'accéder directement à la capacité de la couche passive C_f et fournit des valeurs d'épaisseur d'oxyde du bon ordre de grandeur (en comparaison de celles estimées par XPS). Ce modèle n'est pas parfait mais il est le seul dans la littérature à considérer une distribution normale d'une propriété (conductivité) de l'oxyde recouvrant le métal ou l'alliage.

4.1.3.2. pH 1,3 - E_{COR}

La boucle capacitive HF des diagrammes d'impédance expérimentaux tracés à E_{COR} a été analysée avec le circuit électrique équivalent de la Figure 4.14. L'ajustement des paramètres de ce modèle est effectué en utilisant l'option « Fit and Simulation » du système AUTOLAB PGSTAT30/FRA2. Elle utilise la méthode non linéaire des moindres carrés et est basée sur les travaux de Boukamp ^[120]. La procédure d'ajustement montre qu'un meilleur accord est obtenu entre données expérimentales et données théoriques si un élément à angle de phase constant est introduit dans le circuit au lieu d'une pure capacité. Ce comportement CPE HF est engendré par une distribution radiale 2-D des constantes de temps associées aux réactions de transfert de charge. Ainsi, par exemple, des hétérogénéités de la couche d'oxydes développées à la surface de l'alliage peuvent induire une distribution de la cinétique des réactions de transfert de charge anodique et cathodique.

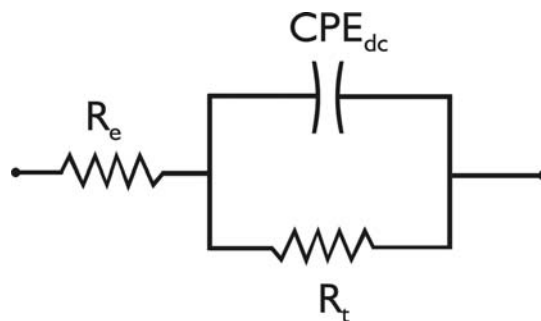


Figure 4.14: Circuit électrique équivalent de l'impédance HF du système Fe-17Cr/H₂SO₄ 0,05M désaéré, à E_{COR} .

L'impédance de l'élément à angle de phase constant relatif à la double couche CPE_{dc} est donnée par :

$$Z_{CPE_{dc}}(\omega) = \frac{1}{Q_{dc}(j\omega)^{n_{dc}}} \quad (4.6)$$

Où le paramètre Q_{dc} est exprimé en $\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{n_{dc}}$, ω est la pulsation du signal de perturbation (en rad s^{-1}) et n_{dc} est sans dimension.

La résistance de transfert de charge R_t et n_{dc} peuvent être directement déduits de la procédure d'ajustement, contrairement à la capacité de double couche C_{dc} contenue dans le CPE_{dc} . Dans le cas d'une distribution 2-D, plusieurs méthodes ont été testées par Huang *et al.* [121] afin de déterminer leur pertinence à extraire des valeurs de capacité interfaciale à partir des données d'impédance obtenues avec des électrodes à disque sujettes à des réactions faradiques. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant la formule proposée par Brug *et al.* [122], qui rend compte à la fois de la résistance d'électrolyte R_e et de la résistance de transfert de charge, selon :

$$C_{dc} = Q_{dc}^{1/n_{dc}} \cdot (R_e^{-1} + R_t^{-1})^{(n_{dc}-1)/n_{dc}} \quad (4.7)$$

Les valeurs de C_{dc} , R_t et n_{dc} , en fonction de la concentration en BSA et du temps d'immersion, sont rassemblées dans les Tableaux IV-2 et IV-3.

| BSA [mg l^{-1}] | C_{dc} [$\mu\text{F cm}^{-2}$] | R_t [Ωcm^2] | n_{dc} |
|----------------------------|------------------------------------|--------------------------------|----------|
| 0 | 56,5 | 168 | 0,88 |
| 10 | 51,3 | 367 | 0,82 |
| 20 | 47,9 | 475 | 0,82 |

Tableau IV-2: Valeurs de C_{dc} , R_t et n_{dc} après 30 min d'immersion à E_{cor} , sans et avec BSA (10 et 20 mg l^{-1}). Ajustement du modèle de la Figure 4.14 à la boucle HF des diagrammes d'impédance.

| t [h] | Sans BSA | | | BSA = [20 mg l^{-1}] | | |
|-------|------------------------------------|--------------------------------|----------|------------------------------------|--------------------------------|----------|
| | C_{dc} [$\mu\text{F cm}^{-2}$] | R_t [Ωcm^2] | n_{dc} | C_{dc} [$\mu\text{F cm}^{-2}$] | R_t [Ωcm^2] | n_{dc} |
| 0,5 | 56,5 | 168 | 0,88 | 47,9 | 475 | 0,82 |
| 1 | 54,4 | 135 | 0,88 | 48,6 | 484 | 0,83 |
| 2 | 54,0 | 104 | 0,87 | 50,9 | 415 | 0,83 |
| 4 | 59,0 | 77 | 0,86 | 44,3 | 380 | 0,83 |
| 6 | 62,0 | 60 | 0,86 | 43,0 | 360 | 0,83 |

Tableau IV-3: Valeurs de C_{dc} , R_t et n_{dc} en fonction du temps d'immersion à E_{cor} , sans et avec 20 mg l^{-1} de BSA. Ajustement du modèle de la Figure 4.14 à la boucle HF des diagrammes d'impédance.

Les valeurs de la capacité extraites de la procédure d'ajustement sont bien de l'ordre de grandeur d'une capacité de double couche, ce qui justifie le modèle de la Figure 4.14. Le diamètre de la boucle capacitive HF, R_t , augmente avec la concentration en BSA (Tableau IV-2). Ce résultat montre une inhibition de la corrosion par la BSA à E_{cor} . Cette conclusion est différente de celle obtenue par Omanovic et Roscoe qui ont montré qu'au potentiel de circuit ouvert, l'adsorption de BSA augmentait la dissolution de l'acier inoxydable austénitique (solution tampon phosphate 0,05M pH 7, concentration en BSA inférieure à $1,5 \text{ mg l}^{-1}$)^[71].

En l'absence de BSA, R_t diminue et, par conséquent, la vitesse de corrosion augmente avec le temps d'immersion à E_{cor} , tandis que ce phénomène est beaucoup moins prononcé en présence de BSA (Tableau IV-3). Le rapport R_t (avec 20 mg l^{-1} de BSA)/ R_t (sans BSA) est égal à 2,8 après 30 min d'immersion à E_{cor} et égal à 6 après 6h d'immersion. Cette augmentation de la vitesse de corrosion avec le temps d'immersion mise en évidence par SIE est en accord avec les observations au microscope optique de la surface d'acier inoxydable qui montrent, après 24h d'immersion à E_{cor} sans BSA, une révélation des grains par attaque de l'alliage, avec des vitesses d'attaque différentes en fonction des grains (Figures 4.15(a) et (b)). Des résultats similaires ont été obtenus avec BSA. Les grains prennent différentes teintes allant du gris au bleu. Ces teintes d'interférences illustrent la présence d'une couche d'oxydes en surface, d'épaisseur variant avec les grains. Par ailleurs, les taches noires aux joints de grains indiquent une attaque préférentielle aux joints de grains (corrosion intergranulaire, Figure 4.15(b)).

Quant à n_{dc} , il est légèrement inférieur avec protéine que sans protéine, mais ne varie pas avec la concentration en protéine. Ce résultat suggère que la présence de BSA augmente les hétérogénéités de surface. De plus, n_{dc} et, par conséquent, les hétérogénéités de surface peuvent être considérés constants les 6 premières heures d'immersion, aussi bien avec que sans BSA.

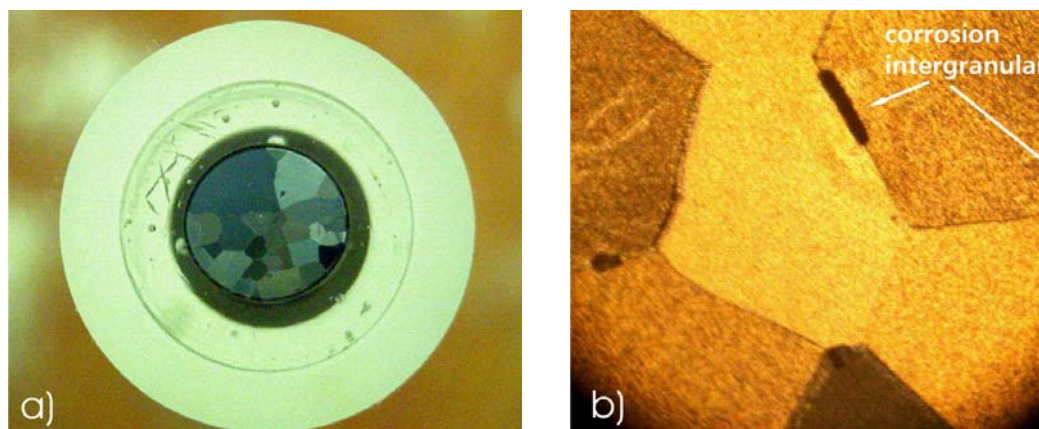


Figure 4.15: Observations au microscope optique de l'EDT de Fe-17Cr, après 24h d'immersion à E_{cor} dans H_2SO_4 0,05M désaéré, sans BSA. $\Omega=600 \text{ tr min}^{-1}$. (a) Grossissement : $\times 1$, (b) grossissement : $\times 10$.

Enfin, les valeurs de l'exposant du CPE, n , sont plus faibles à E_{cor} (n_{dc} ; Tableaux IV-2 et IV-3) qu'à 0 V ($n=0,94$; Figure 4.10(a)). Ainsi, la surface de l'acier inoxydable est plus homogène dans le domaine passif qu'à E_{cor} , ce qui est en accord avec les observations topographiques de l'électrode (révélation des grains et corrosion intergranulaire à E_{cor} (Figure 4.15) ; poli miroir à 0 V).

4.1.3.3. pH 4,0 - DOMAINE PASSIF

Sur la Figure 4.16(a) est tracée en coordonnées logarithmiques la valeur absolue de la partie imaginaire $|Im Z|$ en fonction de la fréquence f ^[111], dans le cas d'une solution sans BSA et après 1 h de polarisation à -0,10 V. La courbe obtenue est une droite de pente -0,89 pour $f < 10^4$ Hz, et la pente dévie légèrement de -0,89 pour $f \geq 10^4$ Hz. Par conséquent, un comportement CPE global est observé pour $f < 10^4$ Hz.

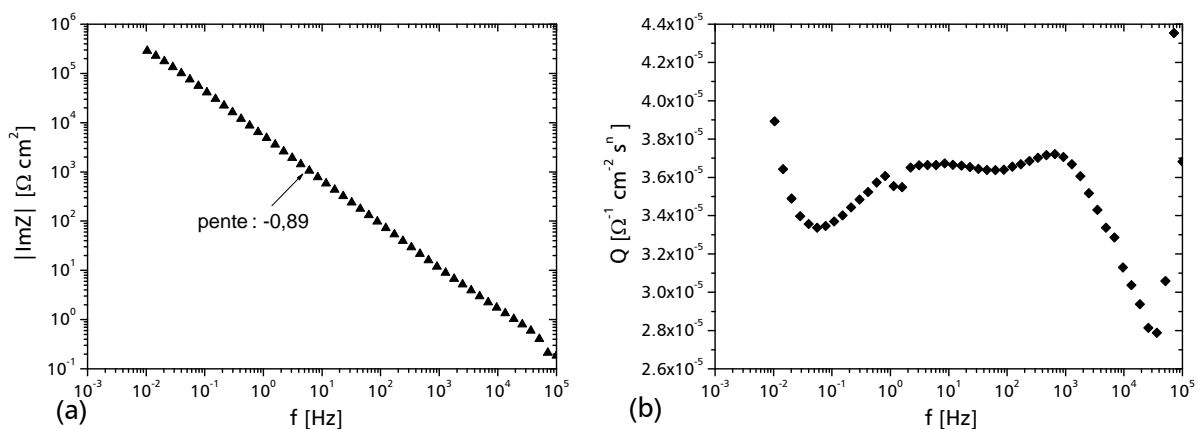


Figure 4.16: (a) Courbe expérimentale de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence (coordonnées logarithmiques) et (b) courbe de $Q = -\sin(n\pi / 2) / Im Z \times (2\pi f)^n$ en fonction du logarithme de la fréquence avec $n=0,89$, obtenues avec une EDT de Fe-17Cr après 1 h de polarisation à -0,1 V dans Na_2SO_4 0,05M désaéré (pH 4,0), sans BSA.

De même que pour pH 1,3 et 0 V (Figure 4.10(a)), la dispersion hautes fréquences des données d'impédance globale observée pour $f \geq 10^4$ Hz provient d'une distribution non uniforme de potentiel et de courant sur la surface de l'EDT ; tandis que le comportement CPE global mis en évidence aux plus faibles fréquences (pente de -0,89) doit être attribué à une distribution normale 3-D d'une propriété de l'oxyde, et pas à une distribution radiale 2-D de la constante de temps RC.

Le coefficient Q du CPE (Équation (4.1)) a été estimé graphiquement en traçant $-\sin(n\pi/2)/\text{Im}Z \times (2\pi f)^n$ en fonction du logarithme de la fréquence avec $n = 0,89$ (Idem Figure 4.10(b))^[111]. De même que pour pH 1,3 et 0 V, cette méthode graphique fournit pour $10^0 < f < 10^3$ Hz une valeur de Q de l'ordre de $37 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{0,89}$. Ainsi, si l'on prend comme valeur de ε celle correspondant à Fe_2O_3 et Cr_2O_3 , à savoir 12, et comme valeur de capacité de la couche passive celle obtenue pour Q , l'épaisseur de la couche passive serait d'environ 0,3 nm (Équation (4.3)). Cette valeur n'est pas acceptable car environ 10 fois trop faible en comparaison de celles estimées par XPS.

Ainsi, dans un deuxième temps, le circuit électrique équivalent de la Figure 4.12 (résistance d'électrolyte R_e en série avec l'impédance de Young Z_Y) a été ajusté aux diagrammes d'impédance expérimentaux tracés à -0,10 V pour $f < 10^4$ Hz. Les résultats de l'ajustement sont présentés ici dans le cas d'une solution sans BSA et après 1 h de polarisation à -0,10 V, dans le plan complexe (diagramme de Nyquist) et en coordonnées $\log|\text{Im} Z|$ vs. $\log(f)$ (Figures 4.17(a) et (b), respectivement). Le modèle de Young rend bien compte de la variation linéaire de la partie imaginaire en fonction de la fréquence (Figure 4.17(b)), et l'écart entre diagrammes expérimental et théorique est essentiellement limité à la partie réelle de l'impédance (Figure 4.17(a)).

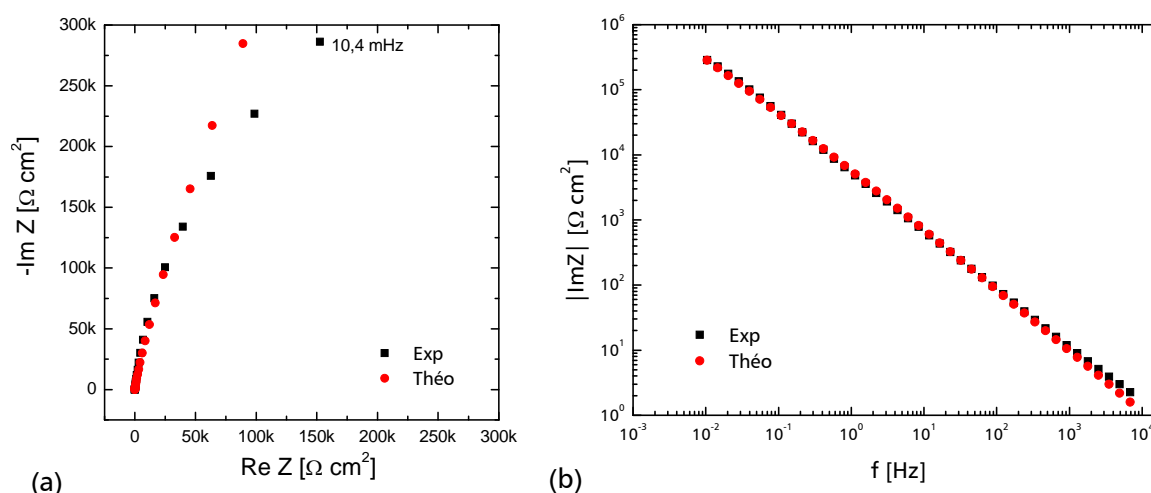


Figure 4.17: Comparaison des données d'impédance expérimentales obtenues avec une EDT de Fe-17Cr après 1 h de polarisation à -0,1 V dans Na_2SO_4 0,05M désaéré pH 4,0), sans BSA, avec les courbes théoriques calculées selon le circuit équivalent de la Figure 4.12. (a) Diagrammes de Nyquist; (b) courbes $\log|\text{Im} Z|$ vs. $\log(f)$.

Les valeurs des paramètres R_e , p , C_f et τ extraites de la procédure d'ajustement sont rassemblées dans le Tableau IV-4, après 1h de polarisation à -0,10 V, sans et avec BSA.

| | R_e [$\Omega \text{ cm}^2$] | p | C_f [$\mu\text{F cm}^{-2}$] | $\tau \times 10^{-10}$ [s] |
|-----------------------------|---------------------------------|------|---------------------------------|----------------------------|
| Sans BSA | 19,8 | 0,04 | 12 | 24 |
| [BSA]=20 mg l ⁻¹ | 17,3 | 0,04 | 11 | 11 |

Tableau IV-4: Valeurs de R_e , p , C_f et τ après 1h de polarisation à -0,1 V dans Na₂SO₄ 0,05M désaéré (pH 4,0), sans et avec BSA. Ajustement du modèle de la Figure 4.12 aux diagrammes d'impédance expérimentaux.

L'ensemble des valeurs est similaire avec et sans BSA. Ces résultats confirment qu'à -0,10 V, la présence de la protéine n'a aucun effet sur la couche passive très protectrice. De même que pour pH 1,3 et 0V, la capacité de la couche passive C_f est de l'ordre de 12 $\mu\text{F cm}^{-2}$, ce qui correspond à une épaisseur d'environ 1 nm (Équation (4.3) avec $\varepsilon = 12$).

4.1.3.4. pH 4,0 - E_{COR}

Sur la Figure 4.18(a) est tracée en coordonnées logarithmiques la valeur absolue de la partie imaginaire $|\text{Im } Z|$ en fonction de la fréquence f ^[111], dans le cas d'une solution sans BSA et après 1 h d'immersion à E_{COR} . La courbe obtenue présente une portion linéaire de pente -0,82 pour $1,6 \leq f \leq 3511,2$ Hz, correspondant à la boucle capacitive HF observée sur la Figure 4.9. La pente dévie légèrement de -0,82 pour $f > 3511,2$ Hz et pour $f < 1,6$ Hz, on observe la boucle capacitive BF. Par conséquent, un comportement CPE global est observé pour $1,6 \leq f \leq 3511,2$ Hz.

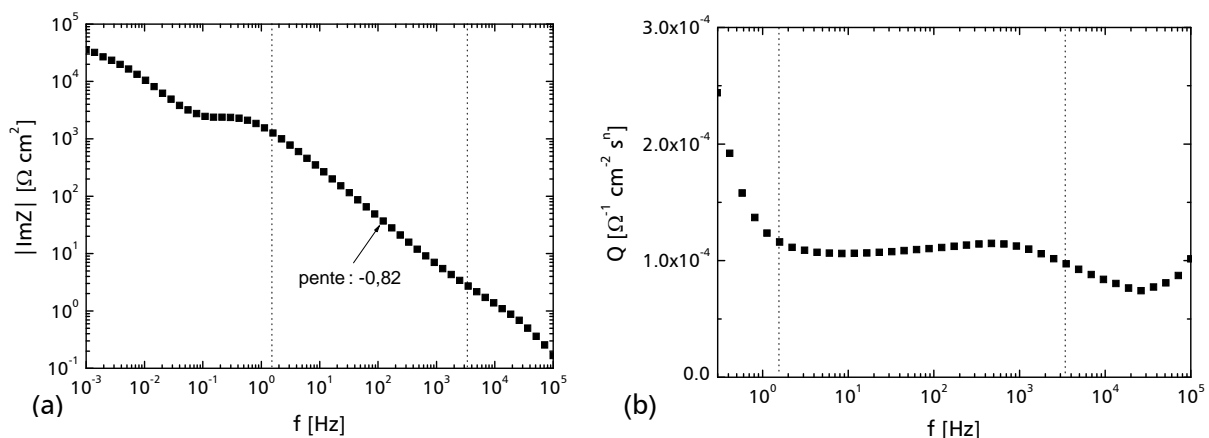


Figure 4.18: (a) Courbe expérimentale de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence (coordonnées logarithmiques) et (b) courbe de $Q = -\sin(n\pi/2) / \text{Im } Z \times (2\pi f)^n$ en fonction du logarithme de la fréquence avec $n=0,82$, obtenues avec une EDT de Fe-17Cr après 1 h d'immersion à E_{COR} dans Na₂SO₄ 0,05M désaéré (pH 4,0), sans BSA.

De même que pour pH 4,0 et -0,10V (Figure 4.16(a)), la dispersion hautes fréquences des données d'impédance globale observée pour $f > 3511,2$ Hz provient d'une distribution non uniforme de potentiel et de courant sur la surface de l'EDT. Si l'on suppose que la boucle capacitive HF illustre la présence de la couche d'oxyde recouvrant l'alliage (ce qui sera vérifié par la suite), le comportement CPE global mis en évidence pour $1,6 \leq f \leq 3511,2$ Hz (pente de -0,82) doit être attribué à une distribution normale 3-D d'une propriété de l'oxyde, et pas à une distribution radiale 2-D de la constante de temps RC.

Le coefficient Q du CPE (Équation (4.1)) a été estimé graphiquement en traçant $-\sin(n\pi/2)/\text{Im}Z \times (2\pi f)^n$ en fonction du logarithme de la fréquence avec $n = 0,82$ (Idem Figure 4.10(b))^[105]. Cette méthode graphique fournit pour $1,6 \leq f \leq 3511,2$ Hz une valeur de Q de l'ordre de $110 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{0,82}$. Ainsi, si l'on prend comme valeur de ε celle correspondant à Fe_2O_3 et Cr_2O_3 , à savoir 12, et comme valeur de capacité de la couche d'oxydes celle obtenue pour Q , l'épaisseur de la couche d'oxydes serait d'environ 0,1 nm (Équation (4.3)). Cette valeur n'est pas acceptable.

Ainsi, dans un deuxième temps, le circuit électrique équivalent de la Figure 4.19 a été ajusté aux diagrammes d'impédance expérimentaux tracés à E_{cor} pour $f \leq 3511,2$ Hz. A E_{cor} , l'impédance globale du système Fe-17Cr / Na_2SO_4 0,05M désaéré peut être schématisée par une impédance anodique en parallèle avec une impédance cathodique, le tout en série avec la résistance d'électrolyte R_e . Ici, l'impédance anodique est composée de l'impédance de Young Z_Y relative aux propriétés intrinsèques du film d'oxydes (Équation (4.5)) en série avec un élément à angle de phase constant CPE_0 (paramètres : Q_0 et n_0) illustrant la variation de l'épaisseur du film d'oxydes avec le potentiel sinusoïdal. Cette impédance anodique correspond à l'impédance d'un système métal/film passif/électrolyte, selon le modèle de « Surface Charge Approach » développé par Bojinov^[123], dans lequel l'impédance associée à la charge de surface à l'interface film/électrolyte a été négligée et la capacité de film passif en parallèle avec la résistance de film passif ont été remplacées par l'impédance de Young. Quant à l'impédance cathodique, elle est réduite ici à sa plus simple expression, à savoir une résistance cathodique R_c illustrant un transport électronique/ionique à travers la couche d'oxydes. Ainsi, l'échange d'électrons du processus cathodique peut avoir lieu soit à l'interface métal/oxydes soit à l'interface oxydes/solution.

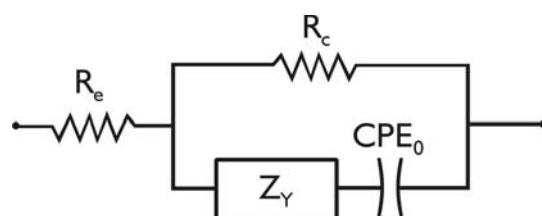


Figure 4.19: Circuit électrique équivalent de l'impédance globale du système Fe-17Cr / Na_2SO_4 0,05M désaéré (pH 4,0) à E_{cor} .

Les résultats de l'ajustement sont présentés ici dans le cas d'une solution sans BSA et après 1h d'immersion à E_{corr} dans le plan complexe (diagramme de Nyquist) et en coordonnées $\log|Im Z|$ vs. $\log(f)$ (Figures 4.20(a) et (b), respectivement). La qualité de l'ajustement est très satisfaisante dans tout le domaine de fréquences.

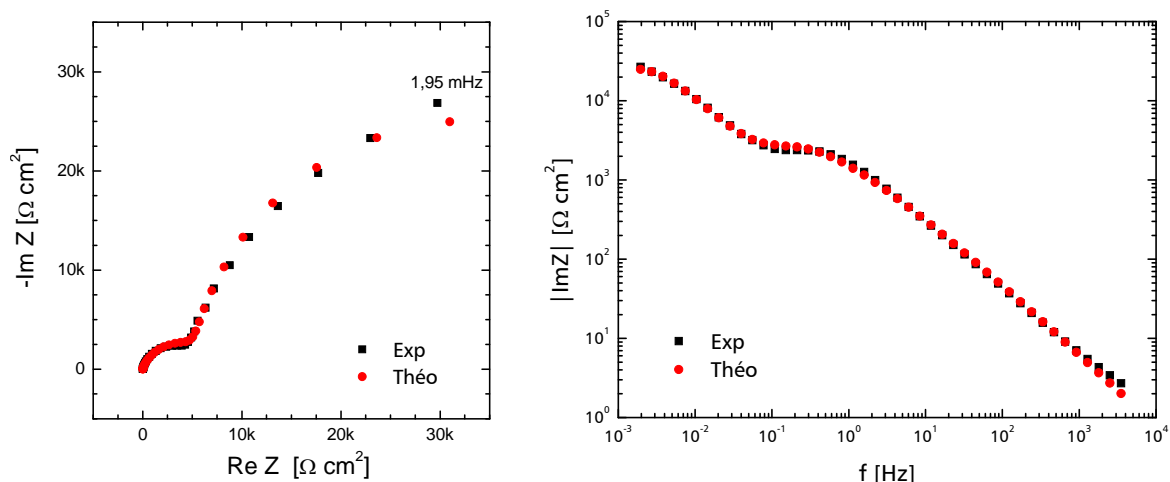


Figure 4.20: Comparaison des données d'impédance expérimentales obtenues avec une EDT de Fe-17Cr après 1 h d'immersion à E_{cor} dans Na_2SO_4 0,05M désaéré (pH 4,0), sans BSA, avec les courbes théoriques calculées selon le circuit équivalent de la Figure 4.19. (a) Diagrammes de Nyquist; (b) courbes $\log|Im Z|$ vs. $\log(f)$.

Les valeurs des paramètres R_e , R_c , p , C_f , τ , Q_0 et n_0 extraites de la procédure d'ajustement sont rassemblées dans le Tableau IV-5, après 1h d'immersion à E_{cor} , sans et avec 20 mg l^{-1} de BSA.

| | R_e [Ω cm^2] | R_c [k Ω cm^2] | p | C_f [μF cm^{-2}] | $\tau \times 10^{-10}$ [s] | Q_0 [Ω^{-1} cm^{-2} s^{n_0}] | n_0 |
|----------------------|------------------------------|-------------------------------|------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------|-------|
| Sans BSA | 17,6 | 50,4 | 0,04 | 13 | 3 | $1,14 \times 10^{-3}$ | 0,92 |
| [BSA]=20 mg l^{-1} | 15,5 | 45,5 | 0,04 | 13 | 2 | $1,91 \times 10^{-3}$ | 0,95 |

Tableau IV-5: Valeurs de R_e , R_c , p , C_f , τ , Q_0 et n_0 après 1h d'immersion à E_{cor} dans Na_2SO_3 0,05M désaéré (pH 4,0), sans et avec BSA. Ajustement du modèle de la Figure 4.19 aux diagrammes d'impédance expérimentaux.

L'ensemble des valeurs est similaire avec et sans BSA. Les valeurs de R_c sont de l'ordre de grandeur du diamètre de la boucle capacitive BF des diagrammes d'impédance expérimentaux. Quant aux valeurs de la capacité de la couche d'oxyde C_f contenue dans l'impédance de Young, elles sont similaires à celles déduites dans le domaine passif à pH 1,3 et pH 4,0 (Tableaux IV-1 et IV-4, respectivement). Par conséquent, la boucle capacitive HF est représentée par l'impédance de Young et illustre bien la présence de la couche d'oxydes recouvrant l'alliage, tandis que la boucle capacitive BF correspond à la mise en parallèle de R_c et CPE_0 .

Ainsi, C_f est de l'ordre de $13 \mu\text{F cm}^{-2}$, ce qui correspond à une épaisseur de couche d'oxydes d'environ 1 nm (Équation (4.3) avec $\varepsilon = 12$).

4.1.3.5. CONCLUSIONS

Les données d'impédance fournissent des informations sur les propriétés intrinsèques de la couche d'oxyde recouvrant l'acier inoxydable Fe-17Cr pour pH 1,3 dans le domaine passif, pour pH 4,0 dans le domaine passif et pour pH 4,0 à E_{cor} . Ainsi, l'ajustement de l'impédance de Young aux diagrammes expérimentaux globaux (dans le domaine passif) ou à la seule boucle capacitive HF (à E_{cor}) permet d'extraire la capacité de la couche d'oxyde et ainsi d'estimer son épaisseur, de l'ordre du nm dans tous les cas. Pour ces trois jeux de conditions expérimentales, l'alliage est recouvert d'une couche d'oxyde protectrice vis-à-vis de la dissolution, bien que pour pH 4,0 à E_{cor} on ne puisse pas parler de couche passive, le potentiel de corrosion n'étant pas situé dans le domaine passif.

Au pH 1,3 à E_{cor} , la couche d'oxyde n'est pas protectrice vis-à-vis de la dissolution. Les données d'impédance ne permettent pas d'estimer l'épaisseur de cette couche mais nous renseignent sur le transfert électronique et donc sur le courant de corrosion.

4.1.4. CHOIX DU pH ET DU POTENTIEL

L'influence de l'adsorption de BSA sur le comportement électrochimique d'un acier inoxydable ferritique (Fe-17Cr) en solutions H_2SO_4 0,05M (pH 1,3) et Na_2SO_4 0,05M (pH 4,0) désaérées, a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres (potentiel, temps d'immersion ou de polarisation, concentration en protéines dans l'électrolyte).

D'après les mesures électrochimiques à pH 1,3, nous pouvons conclure que :

- il y a inhibition de la corrosion par la BSA à E_{cor}
- la vitesse de corrosion de l'acier augmente avec le temps d'immersion à E_{cor} et, en présence de BSA, cet effet est beaucoup moins marqué,
- à E_{cor} la réponse basses fréquences des diagrammes d'impédance et son évolution avec le temps d'immersion sont différentes sans et avec BSA, ce qui signifie que la protéine est directement ou indirectement impliquée dans les processus électrochimiques,
- la couche passive ne subit aucun effet lié à la présence de protéine.

De même, les résultats électrochimiques obtenus à pH 4,0 montrent que la présence de BSA n'a pas d'influence notable sur le comportement électrochimique de l'acier ni à E_{cor} ni dans le domaine passif.

D'après ces conclusions, il a été décidé de réaliser des analyses XPS à pH 1,3 et à E_{corr} afin de relier un changement de comportement électrochimique dû à la présence de BSA à un éventuel changement de composition de surface.

4.2. ANALYSES XPS A pH 1,3

Dans cette partie sont présentés les résultats des analyses par spectroscopie XPS des couches formées sur l'alliage Fe-17Cr, après 1h d'immersion à E_{cor} en solution H_2SO_4 0,05 M (pH 1,3) désaérée sans chlorure, avec et sans protéine. A titre de comparaison, des analyses XPS ont également été réalisées à pH 1,3 après 1h de polarisation à E_{passif} (0 V), avec et sans protéine. L'objectif est de déterminer i) si la protéine est adsorbée sur la surface, ii) la composition et l'épaisseur des couches d'oxydes et d'hydroxydes sous-jacentes, iii) en quelle quantité la protéine est adsorbée et si la présence de la protéine a une influence sur la composition chimique de la couche d'oxydes.

4.2.1. BSA ADSORBEE

Les spectres XPS des niveaux de cœur N 1s pour l'alliage Fe-17Cr après 1h d'immersion à E_{cor} en solution H_2SO_4 0,05 M désaérée sans et avec protéine (20 mg l⁻¹ de BSA) sont présentés sur les Figures 4.21(a) et 4.21(b). Des spectres similaires ont été obtenus après 1h de polarisation à 0 V/ESS dans la même solution. En présence de protéine en solution, le pic N 1s est intense, symétrique, centré à $400,2 \pm 0,1$ eV, comme attendu pour la caractérisation des groupes amines ou amides de la BSA [124, 125]. En l'absence de protéine, le signal de l'azote est de faible intensité (environ 10% de l'intensité lorsque la protéine est présente), centré à $400,7 \pm 0,1$ eV et provient probablement de contaminants organiques présents dans l'eau. Il n'en est pas de même pour le spectre C 1s, car même en l'absence de protéine, le signal est intense et multiple (plusieurs contributions), et doit être examiné attentivement, après décomposition en trois pics C_1 , C_2 et C_3 (voir Chapitre 3). Cette décomposition en trois pics est notre point de repère pour rechercher la signature de la protéine adsorbée ; en l'absence de protéine, nous avons gardé ces positions indicatives, sans les attribuer aux mêmes composés, mais probablement à des fonctions chimiques similaires, présentes dans la contamination de surface.

On constate, par exemple, que le spectre C 1s de la Figure 4.22 (a), caractéristique de la surface après immersion dans une solution sans protéine (E_{corr} pH 1,3) présente des signaux intenses qui ne correspondent pas du tout à la signature de la protéine adsorbée. Cette décomposition particulière nécessiterait même une quatrième composante, à plus haute énergie de liaison, pour reconstituer le spectre expérimental. Cette composante, qui n'a pas été ajoutée ici pour ne pas modifier les énergies de liaison imposées pour C_1 , C_2 , C_3 , pourrait correspondre à un carbone entouré de 3 atomes d'oxygène, comme dans le cas de groupements carbonates adsorbés.

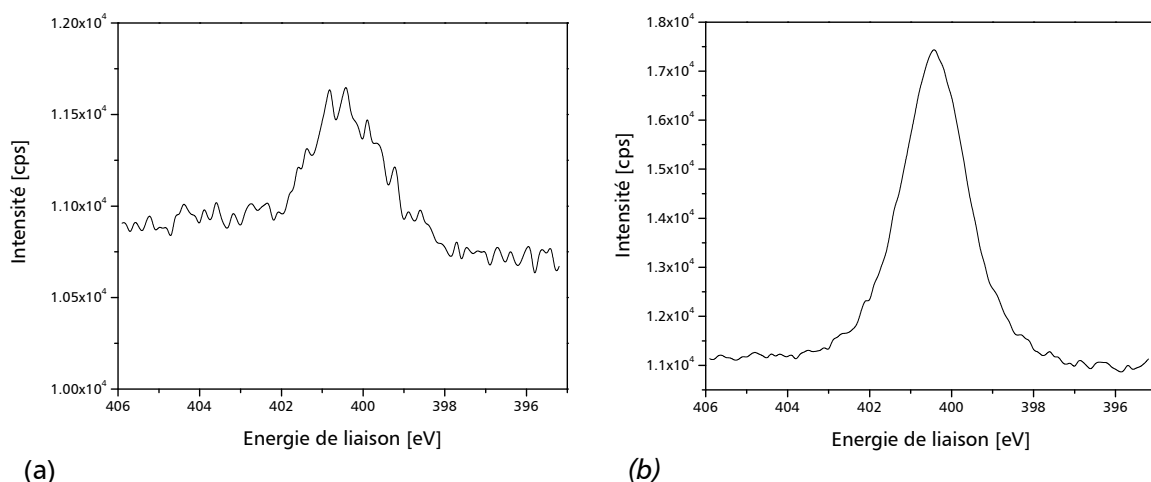


Figure 4.21 : Spectres XPS de la région N 1s pour le Fe-17Cr, après 1h d'immersion à E_{corr} dans H_2SO_4 0,05 M désaéré, (a) sans BSA et (b) avec 20 mg l⁻¹ de BSA.

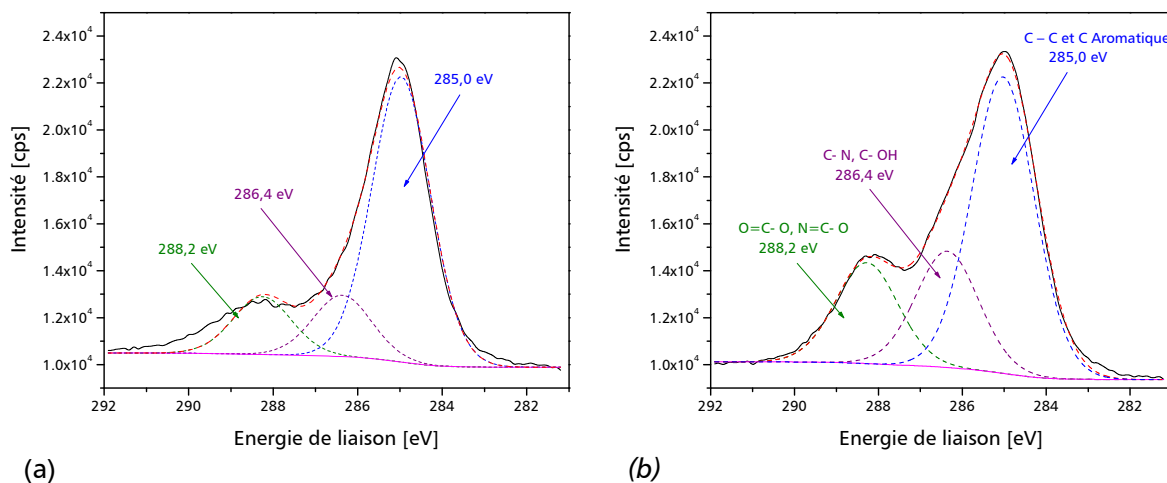


Figure 4.22 : Spectres XPS de la région C 1s pour le Fe-17Cr, après 1h d'immersion à E_{corr} dans H_2SO_4 0,05 M désaéré, (a) sans BSA et (b) avec 20 mg l⁻¹ BSA. Spectre expérimental (—) et décomposé (---).

Le rapport atomique N/C peut être estimé à partir des spectres XPS de N 1s et C 1s. Après 1h d'immersion à E_{corr} pour une concentration de BSA en solution de 20 mg l⁻¹, le rapport atomique N/C_{total} est égal à $0,18 \pm 0,03$. Cette valeur expérimentale n'est pas en

bon accord avec la valeur théorique de 0,261 (voir Chapitre 3), calculée à partir de la composition en acides aminés de la molécule de BSA. Le Tableau IV-6 nous permet de comparer dans le détail les rapports N/C_{total} , N/C_2+C_3 , C_1/C_{total} , C_2/C_{total} et C_3/C_{total} obtenus à partir des intensités des niveaux de cœur N 1s et C 1s pour toutes les concentrations de BSA en solution et les deux valeurs de potentiel étudiées.

| POTENTIEL [V/ESS] | BSA [mg l ⁻¹] | N/C_{total} | N/C_2+C_3 | C_1/C_{total} | C_2/C_{total} | C_3/C_{total} |
|-------------------|----------------------------|---------------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | <i>BSA POUDRE (RAPPEL)</i> | 0,41 | 0,48 | 0,54 | 0,26 | 0,20 |
| E_{cor} | 0 | 0,04 | 0,08 | 0,71 | 0,15 | 0,14 |
| E_{cor} | 1 | 0,15 | 0,40 | 0,60 | 0,21 | 0,19 |
| E_{cor} | 2 | 0,15 | 0,41 | 0,63 | 0,20 | 0,17 |
| E_{cor} | 5 | 0,18 | 0,38 | 0,52 | 0,23 | 0,25 |
| E_{cor} | 10 | 0,19 | 0,41 | 0,52 | 0,25 | 0,23 |
| E_{cor} | 20 | 0,18 | 0,47 | 0,58 | 0,23 | 0,20 |
| 0 | 0 | 0,07 | 0,21 | 0,64 | 0,26 | 0,10 |
| 0 | 20 | 0,23 | 0,48 | 0,53 | 0,26 | 0,20 |

Tableau IV-6 : Comparaison des différents rapports atomiques calculés à partir des intensités des niveaux de cœur N 1s et C 1s (XPS) mesurés sur Fe-17Cr, après 1h d'immersion à E_{cor} ou 1h de polarisation à 0 V dans H₂SO₄ 0,05 M désaéré, avec différentes concentrations de BSA en solution.

Le Tableau IV-6 nous donne un ensemble de valeurs cohérentes : les expériences sans protéine dans la solution, à E_{cor} comme au potentiel passif, donnent des résultats distincts des expériences avec protéine. On constate que les rapports N/C_2+C_3 , C_2/C_{total} et C_3/C_{total} sont constants, des plus faibles concentrations de BSA en solution (1 ou 2 mg l⁻¹) aux plus fortes concentrations (20 mg l⁻¹) et par ailleurs égaux à leur valeur expérimentale dans la BSA pure en poudre. A partir de l'examen de ces données, une première conclusion serait que, dès 1 mg l⁻¹ de concentration en solution de BSA, les signaux de C 1s et N 1s sont exclusivement ceux de la BSA adsorbée. Nous pouvons en déduire que soit la BSA forme une couche complète dès la plus faible concentration étudiée ici, soit en cas de couche incomplète, les zones non couvertes par la BSA ne sont pas ou peu contaminées par des espèces carbonées et azotées n'appartenant pas à la protéine (ce qui est par ailleurs le cas des surfaces immergées en solution sans protéine). Dans le cas du potentiel passif, nous pouvons noter que la valeur obtenue par exemple pour N/C_2+C_3 est en bon accord avec celle obtenue à E_{cor} . On peut en conclure qu'à ce potentiel également, la stœchiométrie calculée entre l'azote et les groupements carbonés C₂, C₃ n'est pas perturbée par une contamination azotée ou carbonée.

Le meilleur diagnostic de la présence de BSA adsorbée peut se faire à partir du rapport N/C_2+C_3 , qui ne subit pas, comme le rapport N/C_{total} , les variations de la contamination de type aliphatique, aléatoire en surface. Nous concluons des résultats ci-dessus que, quels que soient le potentiel et la concentration en BSA, la BSA est adsorbée de façon chimiquement intacte à la surface de l'alliage Fe-17Cr.

Nous avons choisi de vérifier l'évolution de l'adsorption de la BSA, à E_{corr} , en fonction de sa concentration en solution, le pH de la solution étant constant, égal à 1,3. Nous avons choisi pour cela, dans un premier temps, d'utiliser un rapport atomique impliquant à la fois la protéine adsorbée et le substrat, en calculant le rapport atomique $N/(Cr^{3+}_{ox}+Fe^{3+})$, pour lequel seules les intensités du fer et du chrome dans l'oxyde ont été considérées. La variation de ce rapport en fonction de la concentration en solution de BSA est présentée en Figure 4.23, après 1h d'immersion à E_{corr} . La barre d'erreur sur les points a été déterminée en prenant en compte les écarts obtenus pour le rapport $N/(Cr^{3+}_{ox}+Fe^{3+})$, sur 2 mesures de 2 expériences identiques. Si les points caractéristiques des concentrations de 1 à 5 $mg\ l^{-1}$ semblent être légèrement plus bas que les autres, les valeurs correspondant aux concentrations en solution de 10 à 20 $mg\ l^{-1}$ définissent un palier sur la courbe, dans les conditions expérimentales adoptées dans ce travail. Dans la gamme de 10 à 20 $mg\ l^{-1}$, le plateau atteint correspond à la valeur de $N/(Fe^{3+}+Cr^{3+})=1,6 \pm 0,2$.

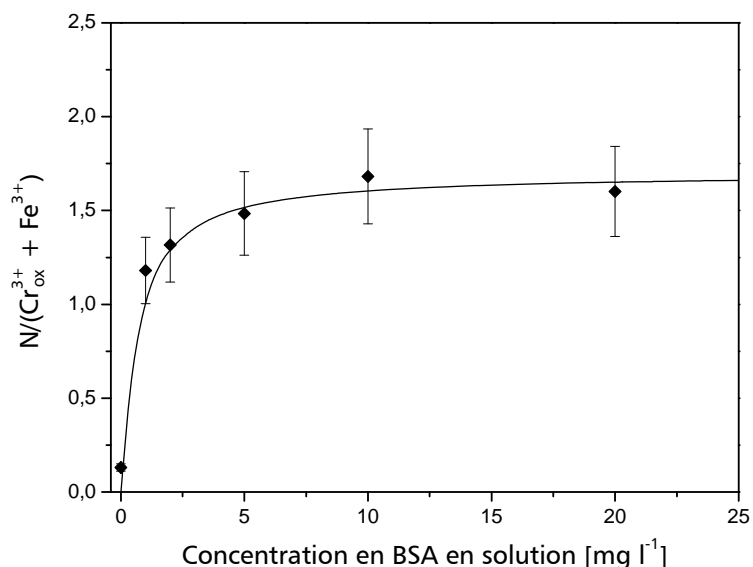


Figure 4.23: Rapport atomique $N/(Fe^{3+}+Cr^{3+})$ en fonction de la concentration de BSA en solution dans H_2SO_4 0,05M, pour l'échantillon Fe-17Cr après 1h d'immersion à E_{corr} .

4.2.2. COUCHES D'OXYDES ET D'HYDROXYDE

Un modèle de surface à trois couches a été proposé pour modéliser la surface oxydée en présence de BSA : une couche interne d'oxydes $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ et une couche externe d'hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_3$ recouverte d'une couche de BSA adsorbée. L'épaisseur de la couche d'oxydes d_{ox} est calculée à partir du rapport I_{Cr}^{ox}/I_{Cr}^{met} , l'épaisseur de la couche d'hydroxyde d_{hydrox} est calculée à partir du rapport $I_{Cr}^{hydrox}/I_{Cr}^{met}$, où I_X^M est l'intensité de X dans la matrice M (voir Chapitre 3).

Les spectres XPS du $\text{Cr } 2p_{3/2}$ et du $\text{Fe } 2p_{3/2}$ de l'échantillon de Fe-17Cr après 1 h d'immersion à E_{cor} en solution H_2SO_4 0,05 M avec 20 mg l^{-1} de BSA sont présentés sur la Figure 4.24(a) et 4.24(b). Les spectres $\text{Cr } 2p_{3/2}$ et $\text{Fe } 2p_{3/2}$ ont également été enregistrés après 1 h de polarisation à 0 V/ESS dans la même solution (spectres non présentés ici).

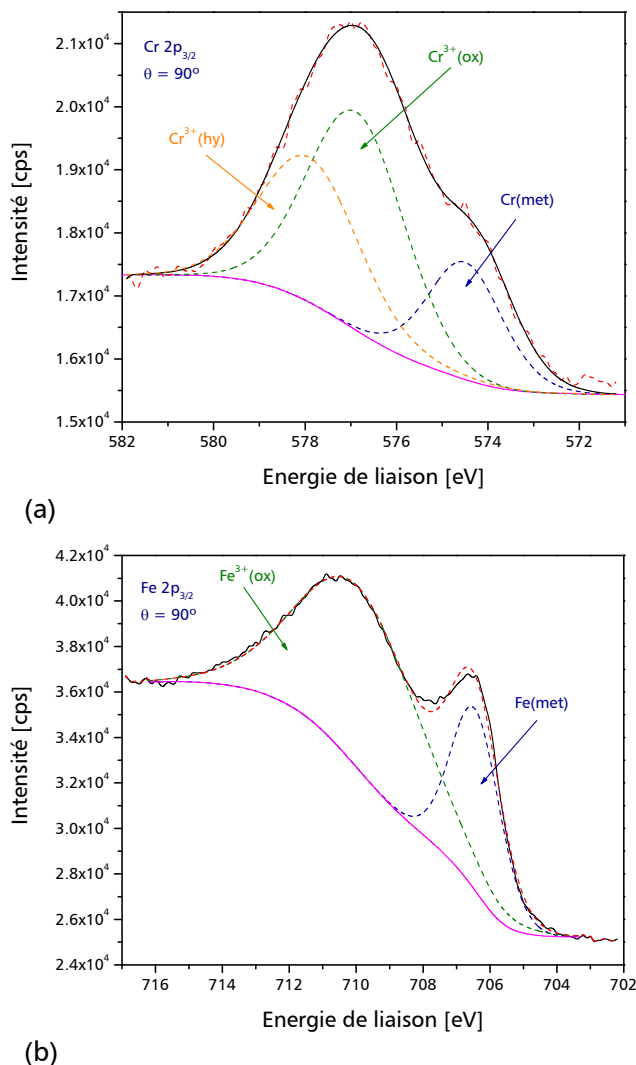


Figure 4.24 : Spectres XPS de (a) $\text{Cr } 2p_{3/2}$ et (b) $\text{Fe } 2p_{3/2}$ pour le Fe-17Cr, après 1 h d'immersion à E_{cor} dans H_2SO_4 0,05M désaéré, avec 20 mg l^{-1} de BSA. Spectre expérimental (—) et décomposé (---).

À partir de la décomposition des spectres Cr 2p_{3/2} et Fe 2p_{3/2} et en utilisant ce modèle à trois couches, les épaisseurs équivalentes des couches d'oxydes et d'hydroxyde ont été estimées. Les valeurs sont reportées dans le Tableau IV-7, en fonction du potentiel et de la concentration en BSA. À E_{cor} et dans le domaine passif, l'épaisseur de la couche d'oxydes est d'environ 2,9 (±0,3) nm, indépendamment de la présence ou de l'absence de BSA.

| POTENTIEL | BSA [mg l ⁻¹] | d _{ox} [nm] | d _{hydrox} [nm] | d _{total} [nm] | % Cr _{ox} ³⁺ | % Cr _{total} ³⁺ | d _{BSA} [nm] |
|---------------------|---------------------------|----------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| E _{cor} | 0 | 2,6 | 0,3 | 2,9 | 30 | 36 | - |
| E _{cor} | 1 | 2,8 | 0,4 | 3,2 | 24 | 32 | 3,5 |
| E _{cor} | 2 | 2,8 | 0,1 | 2,9 | 27 | 30 | 3,9 |
| E _{cor} | 5 | 2,9 | 0,3 | 3,2 | 23 | 29 | 4,0 |
| E _{cor} | 10 | 2,8 | 0,3 | 3,1 | 25 | 30 | 4,5 |
| E _{cor} | 20 | 2,9 | 0,5 | 3,4 | 27 | 36 | 4,2 |
| E _{passif} | 0 | 2,8 | 0,7 | 3,5 | 54 | 62 | - |
| E _{passif} | 20 | 3,1 | 1,0 | 4,1 | 60 | 70 | 5,2 |

Tableau IV-7 : Épaisseurs des couches d'oxydes, d'hydroxyde et de BSA, et pourcentage atomique de Cr³⁺ dans la couche d'oxyde et dans la couche passive, en fonction du potentiel et de la concentration de BSA (modèle à 3 couches).

L'épaisseur de la couche d'hydroxyde est similaire avec ou sans protéine mais dépend du potentiel : elle est d'environ 0,3 ±0,2 nm à E_{cor} et de 0,8 ±0,2 nm dans le domaine passif.

Le pourcentage atomique de Cr³⁺ dans la couche d'oxydes Fe₂O₃-Cr₂O₃ est de 27 ±4 % à E_{cor} et de 57 ±3 % dans le domaine passif, indépendamment de la présence ou de l'absence de BSA (Tableau IV-7). L'enrichissement en chrome observé dans le domaine passif est en accord avec les résultats reportés précédemment ^[11, 12]. Nous avons aussi essayé un modèle à 4 couches (couche d'oxyde de chrome pur, couche d'oxyde de fer pur, couche d'hydroxyde de chrome et couche de protéine adsorbée), revenant à distinguer 2 sous-couches dans la couche d'oxydes interne et nous avons obtenu les résultats suivants aux concentrations de 0 et 20 mg l⁻¹, (Tableau IV-8 réduit aux seules valeurs des couches oxydées).

| POTENTIEL | BSA [mg.l ⁻¹] | d _{Cr₂O₃} [nm] | d _{Fe₂O₃} [nm] | d _{hydrox} [nm] | d _{total} [nm] |
|---------------------|---------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| E _{cor} | 0 | 1,2 | 1,7 | 0,2 | 3,1 |
| E _{cor} | 20 | 1,2 | 1,9 | 0,3 | 3,4 |
| E _{passif} | 0 | 2,0 | 1,1 | 0,6 | 3,7 |
| E _{passif} | 20 | 2,4 | 1,0 | 0,8 | 4,2 |

Tableau IV-8 : Épaisseurs des couches d'oxyde, d'hydroxyde dans la couche oxydée en surface de l'alliage et dans la couche passive, en fonction du potentiel et de la concentration de BSA (modèle à 4 couches).

Rappelons que nous n'avons pas eu de preuve expérimentale de l'organisation de la couche interne d'oxyde en deux couches sur ces échantillons. En utilisant le modèle à 4 couches, nous observons que la couche d'oxyde de chrome, protectrice de l'alliage, est plus épaisse au potentiel passif qu'au potentiel de corrosion, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la quantité de chrome oxydé dans la couche. Au potentiel de corrosion, il a déjà été observé, sur un monocristal de chrome [37], que la couche était moins bien structurée, et donc moins protectrice. Il est à noter que dans le modèle à 4 couches, les couches d'hydroxyde restent inchangées, toujours légèrement plus épaisses au potentiel passif.

4.2.3. QUANTITE DE BSA ADSORBEE

Nous avons étudié, en fonction de la concentration, à E_{cor} , la quantité de BSA adsorbée sur la surface d'acier inoxydable et comparé avec la valeur obtenue à E_{passif} , pour une concentration en BSA en solution de 20 mg l⁻¹.

Nous pouvons calculer, sur la base d'un modèle à trois couches continues dont la couche la plus externe correspond à la BSA adsorbée, l'épaisseur de la couche de BSA (d_{BSA}) à partir du rapport I_N^{BSA} / I_{Cr}^{met} (Tableau IV-7). Si l'on ne retient que les valeurs associées aux concentrations de 10 et 20 mg l⁻¹, pour lesquelles le plateau d'adsorption est atteint (Figure 4.23), la valeur moyenne pour d_{BSA} est de 4,3 ± 0,2 nm.

Pour convertir l'épaisseur équivalente d_{BSA} de 4,3 nm en « monocouches » de BSA, nous pouvons utiliser les dimensions de la molécule de BSA en solution aqueuse. D'après les données publiées, elles sont, à pH 1,3, de 2 nm × 25 nm [126], à pH 4, de 4 nm × 13 nm [64] et à pH 5,5, de 3 nm × 8 nm [64]. L'épaisseur équivalente de 4,3 nm mesurée pour la BSA adsorbée à E_{cor} correspondrait à 1 ou 2 fois la dimension de la BSA en solution à ces pH. Cependant, la dimension de la molécule en solution peut être différente de celle qu'elle possède une fois adsorbée en surface.

Si nous considérons que le plateau de la Figure 4.23 correspond à un recouvrement total de la surface par la protéine, le taux de recouvrement (γ) est alors $\gamma = 1$. En dessous de ce plateau, la protéine se déposerait plutôt en îlots d'épaisseur d'_{BSA} . Il est toujours délicat de rechercher ce taux de recouvrement avec une seule technique expérimentale. Il est plus facile de combiner plusieurs mesures sur un même échantillon, comme nous l'avons fait par exemple au laboratoire, en utilisant à la fois les résultats de la caractérisation XPS de la surface et ceux de la quantité adsorbée, suivie par microbalance à quartz, pour l'adsorption de BSA à 20 mg l⁻¹, sur Cr pur, aux potentiels passifs, à pH 4, 5,5 et 10 [127].

Toutefois, nous avons retenu, comme dans le travail de Aeimbu *et al.* ^[101], le rapport : $I_N^{BSA} / I_{N^0}^{BSA}$, avec $I_{N^0}^{BSA}$ correspondant à l'intensité du pic de cœur N 1s au maximum d'adsorption (normalisée par le rapport $N/Cr^{3+}_{total} + Fe^{3+}$). Nous avons pris la valeur obtenue pour la concentration de BSA en solution de 20 mg l⁻¹.

Nous obtenons alors les résultats présentés sur la Figure 4-25.

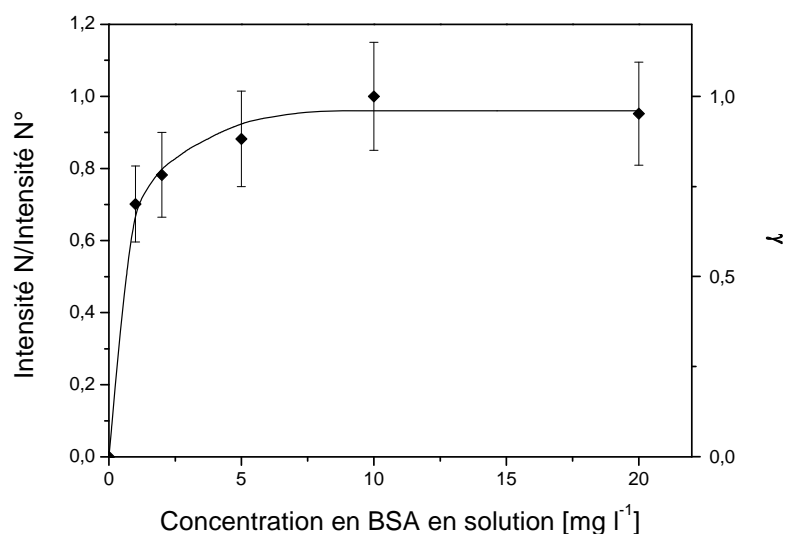


Figure 4.25: Rapport d'intensités normalisées du pic de cœur N 1s (XPS) en fonction de la concentration de BSA en solution, après 1h d'immersion d'un échantillon de Fe-17Cr à E_{cor} . La même courbe représente la variation du taux de recouvrement γ , normalisé à $\gamma=1$ pour le plateau.

Les valeurs maximales sont bien sûr atteintes pour les concentrations supérieures ou égales à 5 mg l⁻¹, en accord avec l'allure de la Figure 4.23. Si l'on veut alors obtenir des taux de recouvrement en utilisant nos données XPS, nous pouvons utiliser la valeur du rapport $I_N^{BSA} / I_{N^0}^{BSA}$ en normalisant le plateau à $\gamma=1$ (Figure 4.25 et Tableau IV-9).

| POTENTIEL | BSA [mg l ⁻¹] | γ |
|-----------|---------------------------|----------|
| E_{cor} | 1 | 0,7 |
| E_{cor} | 2 | 0,8 |
| E_{cor} | 5 | 0,9 |
| E_{cor} | 10 | 1,0 |
| E_{cor} | 20 | 1,0 |

Tableau IV-9: Estimation du taux de recouvrement γ d'îlots de BSA adsorbé (d'épaisseur 1 monocouche) après 1h d'immersion d'un échantillon de Fe-17Cr à E_{cor} dans H₂SO₄ 0,05M désaéré, en fonction de la concentration en BSA en solution.

Pour l'échantillon de Fe-17Cr après 1 h de polarisation à 0V/ESS avec 20 mg l⁻¹ de BSA, l'épaisseur équivalente calculée est légèrement supérieure affichée à E_{cor}, à d_{BSA}=5,2 nm (Tableau IV-7). En l'absence d'un nombre plus important de mesures à E_{passif}, nous ne pouvons pas estimer d'incertitude expérimentale, toutefois, si nous prenons, comme précédemment, une incertitude de 10%, nous pouvons afficher une épaisseur équivalente de protéine de 5,2 ± 0,5 nm, ce qui est seulement légèrement au dessus de la fourchette d'incertitude de la valeur obtenue à E_{cor}. Toujours pour ce même échantillon traité au potentiel passif (0V/ESS avec 20 mg l⁻¹ de BSA), son rapport atomique N/(Cr³⁺_{ox}+Fe³⁺) vaut 2,9 ± 0,3, ce qui est pratiquement le double de la valeur du plateau obtenu à E_{cor}.

En conclusion de ces résultats, on peut dire qu'à E_{cor}, une couche d'environ 4 nm est déposée en surface de l'alliage pour des concentrations de BSA en solution supérieures à 5 mg l⁻¹ et que la couche déposée à E_{passif} est plus probablement légèrement plus épaisse (environ 5 nm) à la valeur de 20 mg l⁻¹ de la concentration en solution de BSA. En outre, si on admet que le plateau observé correspond à une monocouche de protéine, une croissance bidimensionnelle de la couche de BSA serait associée aux valeurs inférieures à ce plateau.

Les données des Tableau IV-7 et Tableau IV-8 nous indiquent que la composition chimique de la couche oxydée n'est pas modifiée par la protéine adsorbée à E_{cor}. À E_{passif}, nous concluons à l'absence de modification significative, mais la différence d'épaisseur totale (comparaison entre 2 valeurs seulement) est un peu plus importante qu'à E_{cor}.

4.3. CONCLUSION DU CHAPITRE

L'influence de l'adsorption de BSA sur le comportement électrochimique d'un acier inoxydable ferritique Fe-17Cr, en solutions H₂SO₄ 0,05M (pH 1,3) et Na₂SO₄ 0,05M (pH 4,0) désaérées, a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres (potentiel, temps d'immersion ou de polarisation, concentration en protéine dans l'électrolyte).

À pH 1,3, les mesures électrochimiques révèlent une inhibition de la corrosion par la BSA à E_{cor} et montrent que la couche passive ne subit aucun effet lié à la présence de protéine [128, 129]. À pH 4,0, la BSA n'a d'influence notable sur le comportement électrochimique de l'acier ni à E_{cor} ni dans le domaine passif.

Les analyses XPS montrent que l'adsorption de BSA sur la surface de Fe-17Cr se produit à E_{cor} et dans le domaine passif, et que les molécules de BSA adsorbées sont chimiquement intactes.

À E_{corr} , un palier est atteint dans la courbe d'adsorption pour des valeurs de concentration supérieures à 5 mg l^{-1} . À partir d'un modèle à trois couches, l'épaisseur de la couche de protéine est estimée à environ 4 nm à E_{cor} et à environ 5 nm à E_{passif} , ce qui pourrait correspondre à une monocouche de protéine adsorbée. Les analyses XPS montrent que, à E_{cor} et dans le domaine passif, la BSA n'a pas d'effet sur la composition chimique de la couche d'oxydes mixtes de Fe_2O_3 et Cr_2O_3 .

L'effet d'inhibition de la corrosion mis en évidence à E_{cor} par spectroscopie d'impédance électrochimique est donc dû à la protéine adsorbée et non pas à un changement de composition chimique de la couche d'oxydes ^[129].

CHAPITRE 5

ADSORPTION DE BSA SUR Fe-17Cr EN SOLUTION AQUEUSE AVEC CHLORURES

CHAPITRE 5

ADSORPTION DE BSA SUR Fe-17Cr EN SOLUTION AQUEUSE AVEC CHLORURES

Les résultats du Chapitre 4 ont montré que la BSA a un effet sur le comportement électrochimique du Fe-17Cr quand la surface de l'alliage n'est pas recouverte d'une couche d'oxydes protectrice, de type couche passive. C'est le cas à pH 1,3 (solution H₂SO₄ 0,05 M), au potentiel de corrosion. Afin d'induire une éventuelle influence de la protéine sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable recouvert d'une couche passive, l'idée a été de se situer dans des conditions de corrosion localisée de l'alliage par rupture de cette couche passive, en ajoutant des ions chlorures à la solution. Dans un premier temps, la concentration en chlorures conduisant à la piqûration du Fe-17Cr a été déterminée en solution Na₂SO₄ 0,05 M à pH 4,0, grâce à des mesures électrochimiques (tracé des courbes de polarisation). Dans un deuxième temps, pour cette concentration en Cl⁻, l'effet de la BSA sur le potentiel de piqûration (E_p) de l'alliage a été étudié à différents pH (1,3 ; 4,0 ; 5,5 et 10,0), à partir des courbes courant-potentiel. Enfin, au(x) pH(s) correspondant à une influence de la BSA, l'effet sur E_p du moment d'introduction de la protéine dans la solution (avant ou en cours de passivation) a également été évalué. Ainsi, de même qu'au Chapitre 4, les mesures électrochimiques ont permis de déterminer dans quelles conditions de concentration en chlorures, pH et moment d'introduction de la protéine dans la solution, la présence de BSA a une influence sur la corrosion localisée du Fe-17Cr. Des analyses XPS ont ensuite été réalisées pour ces conditions expérimentales, afin de relier un changement de comportement électrochimique de l'alliage à un éventuel changement de composition de surface.

5.1. MESURES ÉLECTROCHIMIQUES

La pré-polarisation cathodique à -1,70 V/ESS pendant 60 s appliquée en solution sans chlorures, pH 4,0 (cf. § 4.1.2), ne réduit que partiellement les couches d'oxydes et hydroxydes formées à l'air. De plus, elle modifie la topographie du Fe-17Cr en augmentant sa rugosité^[37, 130].

Enfin, elle conduit au dépôt sous forme métallique, à la surface de l'alliage, d'éventuelles impuretés présentes dans les sels (Na_2SO_4 et NaCl). C'est pourquoi la pré-polarisation cathodique a été abandonnée pour toutes les mesures électrochimiques réalisées en présence de chlorures.

5.1.1. DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN CHLORURES

Généralement, la corrosion localisée d'une surface métallique est provoquée par son exposition à un milieu agressif qui provoque la rupture de la couche passive. La rupture de cette couche passive dépend fortement de ses propriétés (épaisseur, composition, contenu en eau, défauts), ainsi que de la composition du milieu auquel elle est exposée (concentration en ions agressifs et inhibiteurs, pH de la solution, température). L'ajout d'ions chlorures à la solution peut induire la piqûration d'un métal ou alliage.

Ainsi, dans cette partie, on a déterminé la concentration en chlorures nécessaire pour provoquer la corrosion localisée du Fe-17Cr en milieu Na_2SO_4 0,05 M, pH 4. Quatre concentrations en chlorures ont été testées : 0,01; 0,1; 0,5 et 1,0 M.

La Figure 5.1 montre les courbes courant-potential anodiques quasi-stationnaires du Fe-17Cr obtenues en milieu Na_2SO_4 0,05 M, pH 4, sans et avec chlorures. Ces courbes ont été tracées à partir du potentiel de corrosion E_{cor} après 60 min d'immersion. Pour 1,0 M de NaCl , il a été impossible de tracer la courbe courant-potential car le courant oscillait avec une grande amplitude dès E_{cor} . Ces oscillations de courant illustrent la corrosion localisée de l'acier inoxydable.

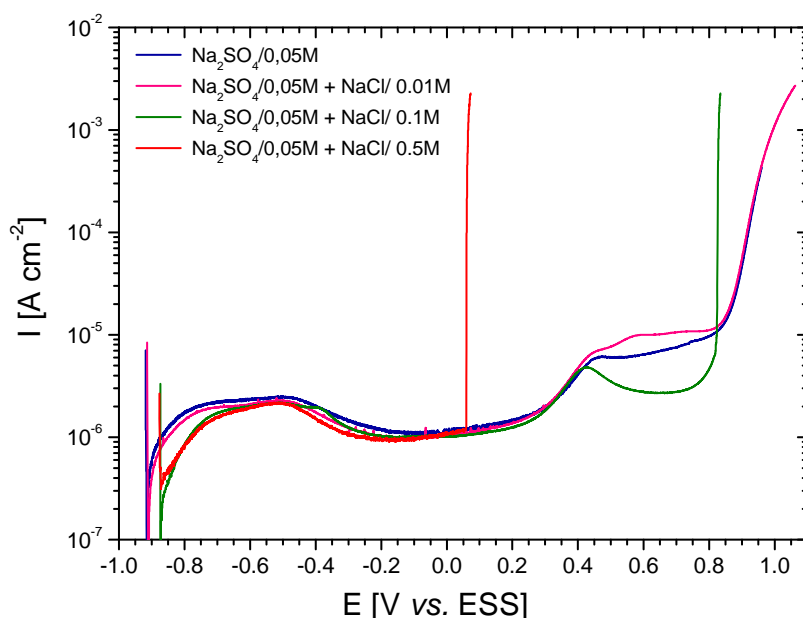


Figure 5.1 : Coubes de polarisation anodique d'une EDT de Fe-17Cr, après 60 min d'immersion à E_{cor} en solution Na_2SO_4 0,05 M, désaérée, pH 4 sans et avec chlorures. $\Omega=600$ tr min^{-1} , vitesse de balayage : $0,3$ mV s^{-1} .

Pour l'ensemble des courbes de polarisation anodique, la transition actif/passif se situe vers -0,50 V/ESS (potentiel de passivation) et le courant de pic correspondant est sensiblement le même ($2 \mu\text{A cm}^{-2}$). Par ailleurs, le courant passif est similaire sans et avec chlorures, et ce quelle que soit la concentration en chlorures ($\approx 1 \mu\text{A cm}^{-2}$).

On peut observer que l'allure des courbes pour les solutions sans et avec 0,01 M de chlorures est semblable. Au-delà du potentiel de passivation, la couche passive croît sur la surface et la densité de courant diminue graduellement. Le pseudo-palier de courant qui suit correspond au domaine passif. Pour des potentiels supérieurs ou égaux à +0,30 V/ESS, le courant augmente à nouveau, indiquant le début de dissolution transpassive de l'alliage. Enfin, après un pseudo-palier transpassif entre +0,45 et +0,83 V/ESS, l'augmentation du courant illustre le dégagement d'oxygène (oxydation du solvant).

Le phénomène de piqûration n'apparaît qu'à partir d'une concentration en NaCl de 0,1 M. En présence de 0,1 M de NaCl, la corrosion localisée est initiée à un potentiel très anodique (vers +0,82 V/ESS) correspondant à la fin du domaine transpassif. Notons que pour cette concentration en chlorures, un vrai pic de courant, situé vers +0,43 V/ESS et correspondant à la transition passif/transpassif, ainsi qu'un vrai palier de courant transpassif sont observés. En présence de 0,5 M de NaCl, la piqûration est amorcée à un potentiel situé dans le domaine passif (vers +0,05 V/ESS).

Ces résultats, montrant l'apparition d'une piqûration par ajout d'ions chlorures, sont en accord avec les résultats obtenus par Yang *et al.* avec le même acier inoxydable Fe-17Cr, en solution acide de H_2SO_4 0,5 M ^[12]. Ils ont ainsi montré que la piqûration était initiée à un potentiel situé dans le domaine passif, pour une concentration en chlorures supérieure ou égale à 0,3 M.

D'après ces résultats, une concentration en NaCl de 0,5 M a été choisie pour induire la corrosion localisée d'une surface de Fe-17Cr passivée. Cette concentration a été utilisée pour réaliser les expériences présentées dans la suite de ce chapitre.

5.1.2. DETERMINATION DU POTENTIEL DE PIQURATION : INFLUENCE DU pH

L'influence du pH (1,3 ; 4,0 ; 5,5 et 10,0) et de la présence de protéine (20 mg l^{-1}) sur le potentiel de piqûration du Fe-17Cr passivé ont été étudiées en solutions de H_2SO_4 0,05 M (pH 1,3) et Na_2SO_4 0,05 M (pH 4,0 ; 5,5 et 10,0) additionnées de 0,5 M de NaCl. La méthode de détermination de E_p utilisée dans ce chapitre est largement inspirée de celle décrite par Yang *et al.* ^[11, 12].

Ainsi, après suivi de l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion pendant 5 min, l'alliage a été polarisé dans le domaine passif (à un potentiel noté E_{passif}) pendant 40 min et finalement, la courbe courant-potentiel quasi-stationnaire a été tracée à partir de E_{passif} jusqu'au potentiel de piqûration. Le potentiel de passivation E_{passif} a été déterminé à chaque pH, à partir des courbes courant-potentiel quasi-stationnaires tracées depuis E_{corr} , en prenant la valeur située vers le milieu du pseudo-palier passif. Enfin, les valeurs de E_p ont été lues directement sur les courbes de polarisation tracées depuis E_{passif} et correspondent à une densité de courant de $+50 \mu\text{A cm}^{-2}$.

5.1.2.1. pH 1,3

Sur la Figure 5.2 sont présentées les courbes courant-potentiel anodiques quasi-stationnaires obtenues en solution H_2SO_4 0,05M + NaCl 0,5 M (pH=1,3). Ces courbes ont été tracées après 40 min de polarisation à $E=-0,50 \text{ V}$: i) sans BSA et ii) avec 20 mg l^{-1} de BSA (la protéine est présente dans la solution dès le début de l'expérience *i.e.* la passivation et l'exposition à la protéine sont simultanées).

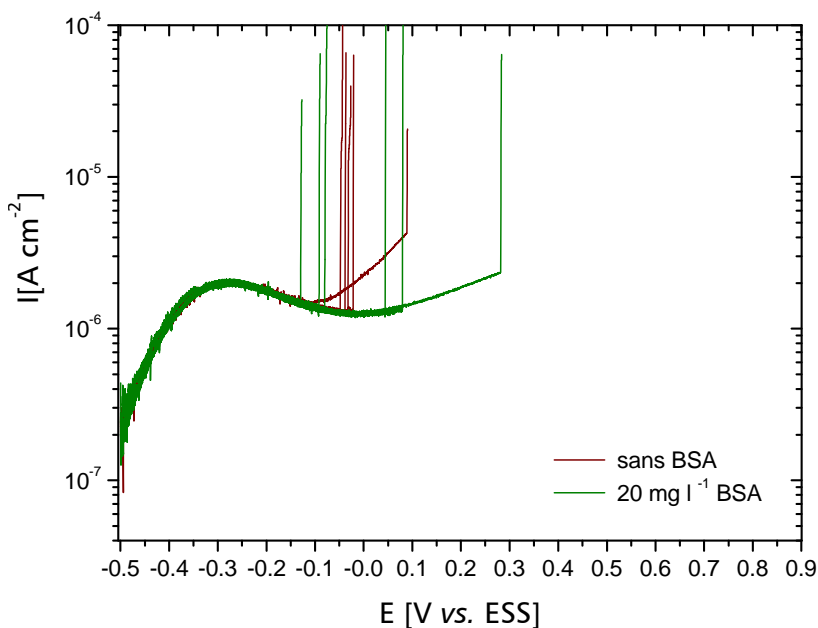


Figure 5.2: Courbes de polarisation anodique d'une EDT de Fe-17Cr, après 40 min de polarisation à $E=-0,5 \text{ V}$ dans H_2SO_4 0,05M + NaCl 0,5 M désaéré, pH 1,3, sans et avec BSA. $\Omega=600 \text{ tr min}^{-1}$, vitesse de balayage : $0,3 \text{ mV s}^{-1}$.

L'allure des courbes de polarisation anodique est similaire avec et sans BSA. La densité de courant augmente rapidement avec le potentiel jusqu'à décrire un pseudo-palier (de l'ordre de $1 \mu\text{A cm}^{-2}$) correspondant au courant passif mesuré à $0,3 \text{ mV s}^{-1}$. En effet, la valeur du courant passif dépend de la vitesse de balayage.

Les valeurs du potentiel de piqûration sont peu reproductibles, en particulier en présence de BSA. En l'absence de BSA, les valeurs de E_p se trouvent entre -0,05 et +0,09 V/ESS, et, en présence de BSA, elles se trouvent entre -0,13 et +0,28 V/ESS. Ainsi, à pH 1,3, la BSA ne semble pas avoir d'effet systématique sur le potentiel de piqûration du Fe-17Cr passivé.

5.1.2.2. pH 4,0

Les courbes courant-potential anodiques quasi-stationnaires obtenues en solution Na_2SO_4 0,05 M + NaCl 0,5 M à pH=4,0 sont présentées sur la Figure 5.3. Ces courbes ont été tracées après 40 min de polarisation à $E=-0,20$ V : i) sans BSA et ii) avec 20 mg l⁻¹ de BSA (protéine présente dans la solution dès le début de l'expérience).

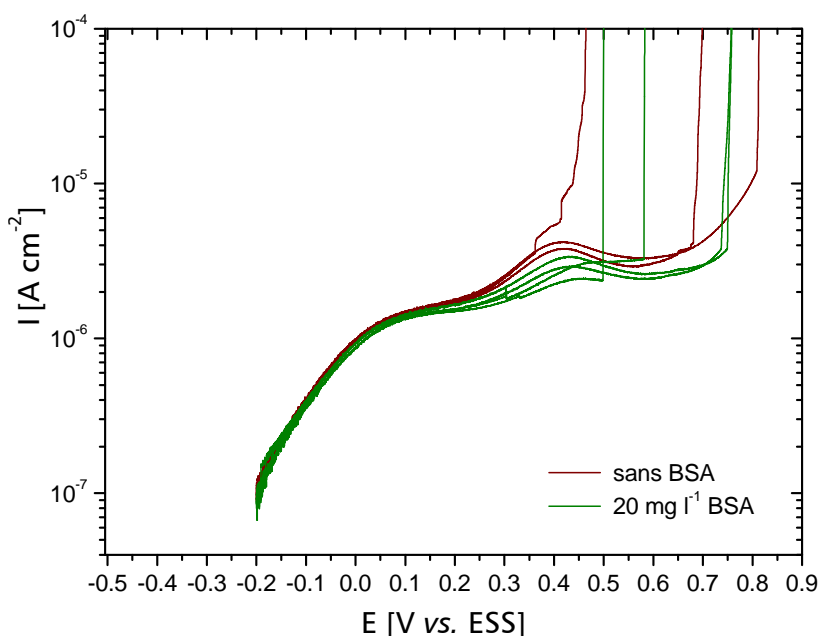


Figure 5.3: Courbes de polarisation anodique d'une EDT de Fe-17Cr, après 40 min de polarisation à $E=-0,2$ V dans Na_2SO_4 0,05 M + NaCl 0,5 M désaéré pH 4,0, sans et avec BSA. $\Omega=600$ tr min⁻¹, vitesse de balayage : 0,3 mV s⁻¹.

L'allure générale des courbes de polarisation est similaire avec et sans BSA. Si l'on compare la Figure 5.3 à la Figure 5.1, il apparaît que le pseudo-palier de courant correspondant à une densité de courant comprise entre 1 et 2 $\mu\text{A cm}^{-2}$ illustre la fin du domaine passif et que le pic de courant observé vers +0,43 V/ESS illustre la transition passif/transpassif. La valeur du courant de pic est légèrement inférieure en présence de BSA. Ainsi, le potentiel de piqûration se situe dans le domaine transpassif et non dans le domaine passif, comme c'est le cas sur la courbe de polarisation tracée depuis E_{cor} (Figure 5.1).

De même qu'à pH 1,3, les valeurs de E_p sont très dispersées avec et sans BSA, et la protéine n'a pas d'effet systématique sur le potentiel de piqûration du Fe-17Cr passivé.

5.1.2.3. pH 5,5

Les courbes courant-potential anodiques quasi-stationnaires obtenues en solution Na_2SO_4 0,05 M + NaCl 0,5 M à pH=5,5 sont présentées sur la Figure 5.4. Ces courbes ont été tracées après 40 min de polarisation à $E=-0,20$ V : i) sans BSA et ii) avec 20 mg l^{-1} de BSA (protéine présente dans la solution dès le début de l'expérience).

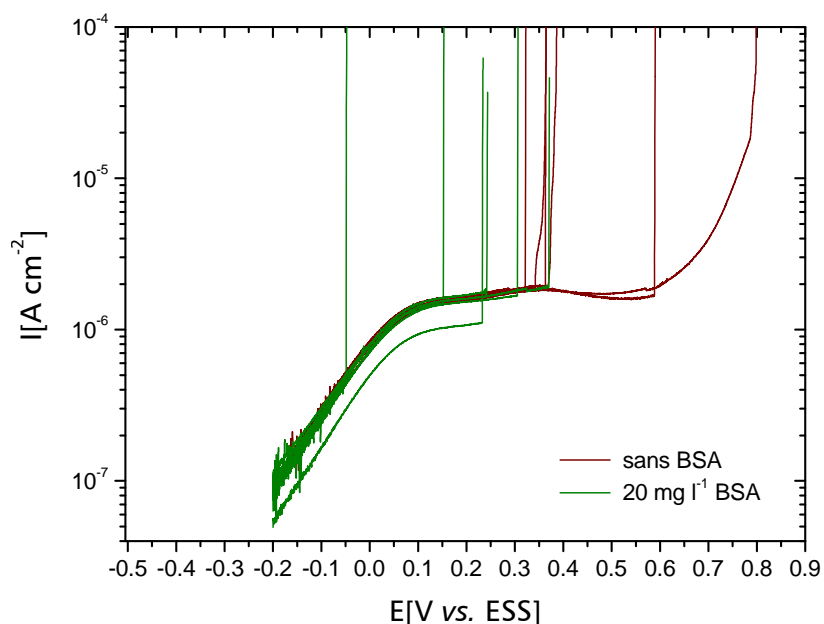


Figure 5.4 : Courbes de polarisation anodique d'une EDT de Fe-17Cr, après 40 min de polarisation à $E=-0,2$ V dans Na_2SO_4 0,05 M + NaCl 0,5 M désaéré, pH 5,5, sans et avec BSA. $\Omega=600 \text{ tr min}^{-1}$, vitesse de balayage : $0,3 \text{ mV s}^{-1}$.

L'allure générale des courbes n'est pas influencée par l'absence ou la présence de la protéine. La densité de courant augmente avec le potentiel jusqu'à décrire un pseudo-palier (de l'ordre de $2 \mu\text{A cm}^{-2}$) correspondant au courant passif mesuré à $0,3 \text{ mV s}^{-1}$.

De façon similaire à ce que l'on a observé pour les expériences menées à pH 1,3 et 4,0, les valeurs de E_p sont très dispersées avec et sans BSA, mais on peut remarquer qu'à pH 5,5, E_p est systématiquement plus faible en présence de protéine. Ainsi, les valeurs de E_p se trouvent entre +0,32 et +0,79 V/ESS pour la solution sans BSA et entre -0,05 et +0,37 V/ESS pour la solution avec BSA. Par conséquent, la BSA semblerait favoriser la corrosion localisée de l'alliage à ce pH.

5.1.2.4. pH 10,0

Les courbes courant-potential anodiques quasi-stationnaires obtenues en solution Na_2SO_4 0,05 M + NaCl 0,5 M à pH 10,0 sont présentées sur la Figure 5.5. Ces courbes ont été tracées après 40 min de polarisation à $E = -0,10$ V : i) sans BSA et ii) avec 20 mg l^{-1} de BSA (protéine présente dans la solution dès le début de l'expérience).

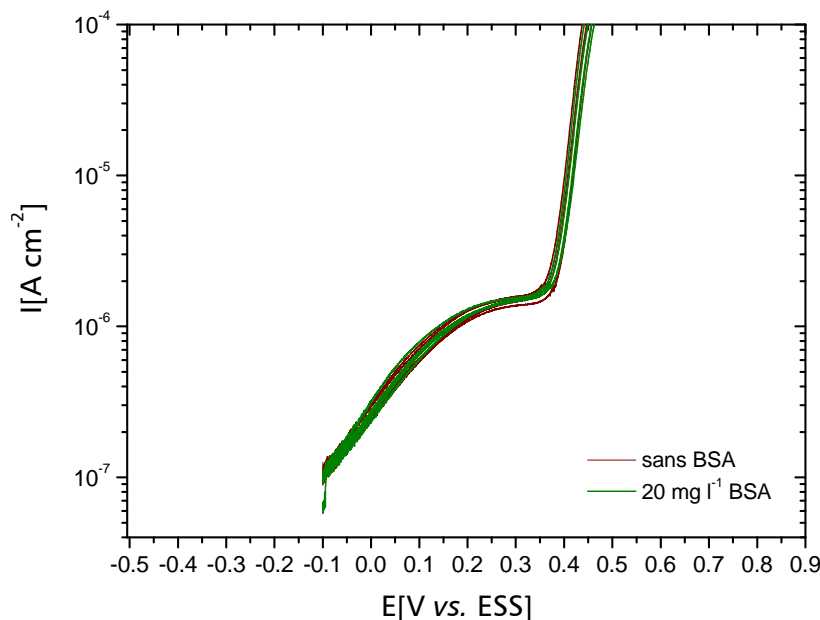


Figure 5.5: Courbes de polarisation anodique d'une EDT de Fe-17Cr, après 40 min de polarisation à $E = -0,1$ V dans Na_2SO_4 0,05 M + NaCl 0,5 M désaéré. pH 10, sans et avec BSA. $\Omega = 600 \text{ tr min}^{-1}$, vitesse de balayage : $0,3 \text{ mV s}^{-1}$.

Les courbes de polarisation présentent la même allure pour les solutions sans BSA et avec BSA. Dans tous les cas, la densité de courant augmente avec le potentiel jusqu'à atteindre la valeur du courant passif (environ $1,4 \mu\text{A cm}^{-2}$) correspondant à $0,3 \text{ mV s}^{-1}$. Puis, la densité de courant augmente rapidement (sans pour autant décrire une droite verticale comme aux autres pH), illustrant la piqûration de l'alliage. Contrairement aux pH 1,3, 4,0 et 5,5, la valeur de E_p est reproductible et est d'environ $+0,44 \text{ V/ESS}$, ce aussi bien avec que sans BSA. Par conséquent, la protéine n'a aucune influence sur la corrosion localisée du Fe-17Cr à ce pH.

5.1.2.5. CHOIX DU pH

Le Tableau V-1 présente les valeurs moyennes de E_p (\bar{E}_p) ainsi que les déviations standard ($\sigma(E_p)$) calculées aux différents pH. Il n'a pas été possible de faire une analyse statistique plus poussée du fait du nombre limité de courbes courant-potential tracées (≤ 6).

| BSA [mg l ⁻¹] | pH | \overline{E}_p [mV/ESS]* | $\sigma(E_p)$ [mV] |
|---------------------------|------|----------------------------|--------------------|
| 0 | 1,3 | -8 | 55 |
| 20 | | 19 | 153 |
| 0 | 4,0 | 657 | 178 |
| 20 | | 648 | 128 |
| 0 | 5,5 | 471 | 186 |
| 20 | | 210 | 146 |
| 0 | 10,0 | 438 | 8 |
| 20 | | 434 | 7 |

Tableau V-1: Valeurs moyennes du potentiel de piqûration (\overline{E}_p) et déviations standards ($\sigma(E_p)$) pour l'alliage Fe-17Cr aux quatre valeurs de pH, sans et avec 20 mg l⁻¹ de BSA. *Les valeurs de E_p ont été déterminées à $I \approx 50 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Le potentiel de piqûration n'est bien reproductible qu'à pH 10. Ce n'est qu'à pH 5,5 que la protéine semble avoir une influence systématique sur E_p . Ainsi, à pH 5,5, \overline{E}_p est 0,26 V plus cathodique en présence de BSA et, par conséquent, la BSA favoriserait la corrosion localisée du Fe-17Cr.

Cette valeur de pH de 5,5 sera choisie par la suite pour étudier, à partir des courbes courant-potentiel, l'influence du moment d'introduction de la protéine dans la solution ainsi que pour réaliser l'ensemble des analyses XPS.

5.1.3. DETERMINATION DU POTENTIEL DE PIQURATION : INFLUENCE DU MOMENT D'INTRODUCTION DE LA BSA DANS LA SOLUTION

L'influence du moment d'introduction de la BSA dans la solution sur le potentiel de piqûration du Fe-17Cr a été étudiée à pH 5,5, en solution Na₂SO₄ 0,05 M + NaCl 0,5 M avec 20 mg l⁻¹ de BSA. Les courbes courant-potentiel anodiques ont été tracées après 40 min de polarisation à $E = -0,20$ V : 20 min sans BSA puis 20 min avec BSA. Ainsi, la protéine a été ajoutée à la solution après 20 min de passivation. Ces courbes ont été comparées à celles obtenues sans BSA et avec la BSA présente dans la solution dès le début de l'expérience. Toutes les courbes de polarisation sont présentées sur la Figure 5.6.

Dans tous les cas, les valeurs de E_p présentent une très forte dispersion : i) sans BSA, les valeurs de E_p se trouvent entre +0,32 et +0,79 V/ESS, ii) avec la protéine présente dès le début de l'expérience, les valeurs de E_p sont situées entre -0,05 et + 0,37 V/ESS, et iii) dans le cas où la BSA a été ajoutée à la solution après 20 min de passivation, E_p varie entre +0,03 et +0,73 V/ESS.

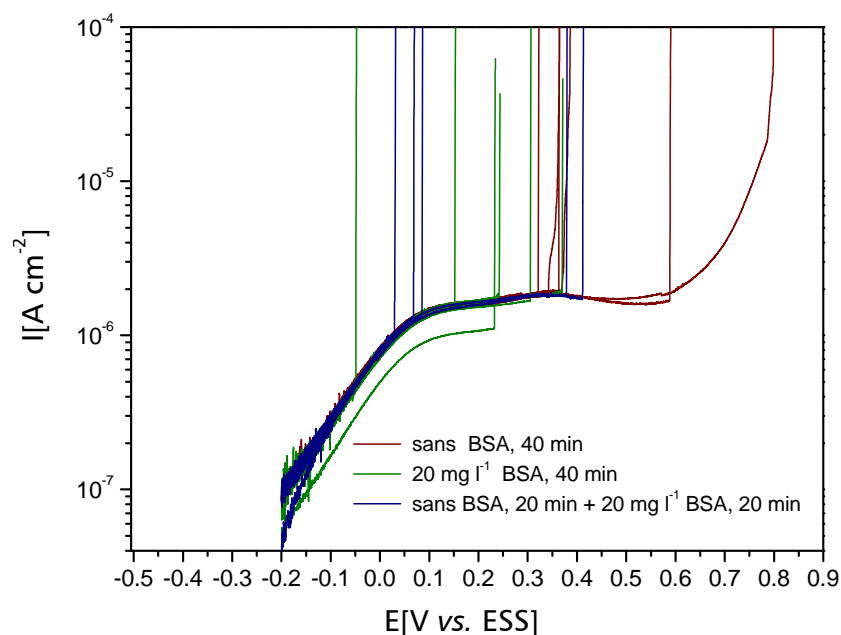


Figure 5.6: Courbes de polarisation anodique d'une EDT de Fe-17Cr, après 40 min de polarisation à $E = -0,2$ V dans Na_2SO_4 0,05 M + NaCl 0,5 M désaéré, pH 5,5, : i) sans BSA, ii) avec BSA présente dès le début de l'expérience et iii) avec BSA ajoutée après 20 min de passivation. $\Omega = 600 \text{ tr min}^{-1}$, vitesse de balayage : $0,3 \text{ mV s}^{-1}$.

Les valeurs moyennes de E_p et les déviations standard calculées dans les trois cas sont rassemblées dans le Tableau V-2. Il apparaît que la dispersion des valeurs de E_p est la plus forte dans le cas où la BSA est ajoutée à la solution en cours de passivation. Par ailleurs, la présence de BSA provoque une diminution de \bar{E}_p , que la protéine soit introduite dans la solution avant ou en cours de passivation. Cependant, la valeur la plus faible de \bar{E}_p est obtenue lorsque la passivation et l'exposition à la protéine sont simultanées. Ces mesures confirment que la corrosion localisée de l'alliage est favorisée par la BSA.

| BSA [mg l^{-1}] | TEMPS DE PASSIVATION [min] | | \bar{E}_p [mV/ESS]* | $\sigma(E_p)$ [mV] |
|----------------------------|----------------------------|----------|-----------------------|--------------------|
| | SANS BSA | AVEC BSA | | |
| 0 | 40 | - | 471 | 186 |
| 20 | - | 40 | 210 | 146 |
| 20 | 20 | 20 | 287 | 277 |

Tableau V-2: Valeurs moyennes du potentiel de piqûration (\bar{E}_p) et déviations standard ($\sigma(E_p)$) pour l'alliage Fe-17Cr à pH 5,5, sans et avec 20 mg l^{-1} de BSA. *Les valeurs de E_p ont été déterminées à $\approx 50 \mu\text{A cm}^{-2}$.

5.1. ANALYSES XPS DU FE-17CR PASSIVE A pH 5,5

Dans cette partie sont présentés les résultats des analyses par spectroscopie XPS des couches d'oxyde et d'hydroxyde formées et de BSA adsorbée sur l'alliage Fe-17Cr, après polarisation à $E=-0,2\text{ V}$ en solution désaérée de Na_2SO_4 0,05M + NaCl 0,5M, pH 5,5 : i) sans BSA (20 ou 40 min de passivation : références), ii) avec BSA présente dès le début de l'expérience (20 ou 40 min de passivation) et iii) avec BSA ajoutée après 20 min de passivation (temps total de passivation : 40 ou 60 min) (Tableau V-3). On notera, comme c'est indiqué sur les courbes de polarisation anodique à pH 5,5 (Figure 5.4), que ce potentiel ne correspond pas à la piqûration de l'alliage. L'objectif est de déterminer : i) si la protéine est adsorbée sur la surface, ii) la composition et l'épaisseur des couches d'oxydes et d'hydroxydes sous-jacentes, et iii) en quelle quantité la protéine est adsorbée et si la présence de la protéine dans la solution de travail a une influence sur la composition chimique et l'épaisseur de la couche passive.

| EXPERIENCE | BSA [mg l ⁻¹] | TEMPS DE PASSIVATION [min] | | |
|------------|------------------------------|----------------------------|----------|-------|
| | | SANS BSA | AVEC BSA | TOTAL |
| Réf. 1 | 0 | 20 | - | 20 |
| Réf. 2 | 0 | 40 | - | 40 |
| Exp. 1 | 20 | - | 20 | 20 |
| Exp. 2 | 20 | - | 40 | 40 |
| Exp. 3 | 20 | 20 | 20 | 40 |
| Exp. 4 | 20 | 20 | 40 | 60 |

Tableau V-3 : Conditions expérimentales de passivation et d'exposition à la BSA de l'alliage Fe-17Cr avant analyse XPS. Polarisation à $E=-0,2\text{ V}$ en solution Na_2SO_4 0,05M + NaCl 0,5M désaérée, pH 5,5, sans et avec BSA (20 mg l⁻¹).

5.1.1. BSA ADSORBEE

Les spectres XPS des niveaux de cœur de N 1s pour l'échantillon de Fe-17Cr polarisé à $E=-0,2\text{ V}$ en solution Na_2SO_4 0,05 M + NaCl 0,5 M (pH 5,5) désaérée puis : i) 40 min sans BSA (Réf. 2), ii) 40 min avec BSA présente dès le début de l'expérience (Exp. 2) et iii) 40 min avec BSA ajoutée après 20 min de passivation sans BSA (Exp. 3) sont présentés sur la Figure 5.7. Comme nous l'avons déjà observé, en présence de BSA en solution, le spectre obtenu est symétrique, centré à une énergie de liaison de $400,3\pm 0,1\text{ eV}$, énergie de liaison caractéristique de l'azote dans les groupes amines ou amides de la BSA ^[124, 125].

En l'absence de BSA, on retrouve un très faible signal, qui ne peut pas être caractéristique de la BSA adsorbée, mais qui peut correspondre à une contamination organique azotée dans l'eau (comme au Chapitre 4). En outre, on peut constater que l'intensité du spectre de l'expérience 2 (Exp. 2) est plus élevée que celle de l'expérience 3 (Exp. 3). Un des spectres C 1s obtenu (40 min avec BSA présente dès le début de l'expérience, Exp. 2) est présenté en Figure 5.8 avec sa décomposition en trois composantes, caractéristiques des trois familles de groupements fonctionnels dans la molécule.

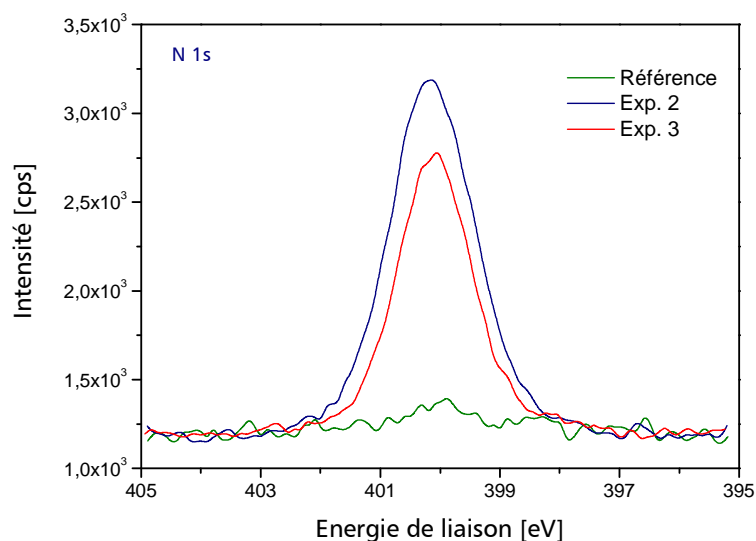


Figure 5.7: Spectres XPS de la région N 1s pour le Fe-17Cr, après immersion à $E = -0,2$ V/ESS, en solution Na_2SO_4 0,05 M + NaCl 0,5 M désaérée, à pH=5,5, sans ou avec BSA (20 mg l⁻¹). Les spectres correspondent aux expériences Réf. 2, Exp. 2 et Exp. 3 (cf. Tableau V-3).

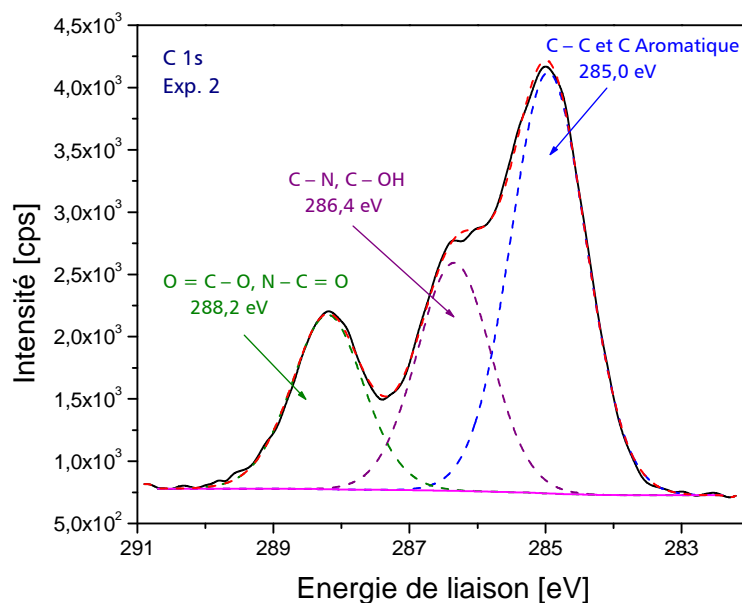


Figure 5.8: Spectres XPS de la région C 1s pour le Fe-17Cr, après 40 minutes d'immersion à $E = -0,2$ V, en solution Na_2SO_4 0,05 M + NaCl 0,5 M désaérée, à pH=5,5, avec BSA (20 mg l⁻¹), Exp. 2 du Tableau V-3. Spectre expérimental (—) et décomposé (---).

Les mêmes rapports atomiques entre l'azote et le carbone que ceux calculés au Chapitre 4 ont été calculés et les résultats sont présentés au Tableau V-4.

| POTENTIEL [V/ESS] | EXPERIENCE | N/C _{total} | N/C _{2+C₃} | C ₁ /C _{total} | C ₂ /C _{total} | C ₃ /C _{total} |
|-------------------|---------------------|----------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | BSA POUDRE (RAPPEL) | 0,41 | 0,48 | 0,54 | 0,26 | 0,20 |
| -0,2 | Réf. 1 | 0,03 | 0,10 | 0,75 | 0,19 | 0,16 |
| -0,2 | Réf. 2 | 0,04 | 0,19 | 0,79 | 0,14 | 0,07 |
| -0,2 | Exp. 1 | 0,19 | 0,41 | 0,54 | 0,26 | 0,19 |
| -0,2 | Exp. 2 | 0,16 | 0,47 | 0,66 | 0,21 | 0,13 |
| -0,2 | Exp. 3 | 0,14 | 0,41 | 0,65 | 0,21 | 0,14 |
| -0,2 | Exp. 4 | 0,13 | 0,38 | 0,65 | 0,20 | 0,15 |

Tableau V-4: Comparaison des différents rapports atomiques calculés à partir des intensités des niveaux de cœur N 1s et C 1s (XPS) mesurés sur Fe-17Cr, après immersion à -0,2 V/ESS, selon le protocole des expériences indiqué au Tableau V-3.

Comme au Chapitre 4, les expériences sans protéine en solution donnent des résultats différents des expériences avec protéine. Le rapport atomique N/C_{2+C₃} demeure un bon diagnostic de la présence de la BSA adsorbée, qui ne subit pas, ou peu, les variations de la contamination aliphatique en surface. On remarque que le mode d'ajout de la BSA n'influence pas les valeurs des rapports atomiques. Nous confirmons ici que quel que soit le mode d'ajout de la protéine, à pH 5,5, à un potentiel passif, la BSA est adsorbée de façon chimiquement intacte à la surface de l'alliage Fe-17Cr.

Comme dans le Chapitre 4, nous avons calculé le rapport atomique $N/(Cr_{ox}^{3+} + Fe^{3+})$. Celui-ci sera comparé en fonction du mode d'ajout de la BSA (Tableau V-5).

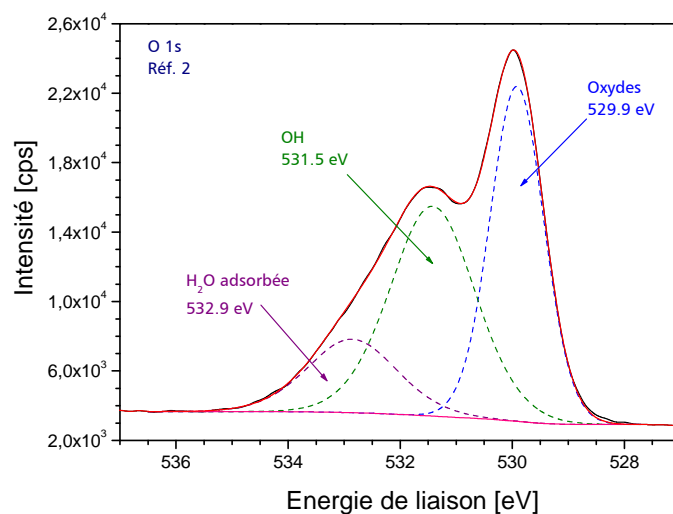
| ÉCHANTILLON | $N/(Cr_{ox}^{3+} + Fe^{3+})$ |
|-------------|------------------------------|
| Réf. 1 | 0,16 |
| Réf. 2 | 0,24 |
| Exp. 1 | 3,91 |
| Exp. 2 | 4,94 |
| Exp. 3 | 1,37 |
| Exp. 4 | 1,37 |

Tableau V-5: Rapports atomiques $N/(Cr_{ox}^{3+} + Fe^{3+})$ (cf. Tableau V-3).

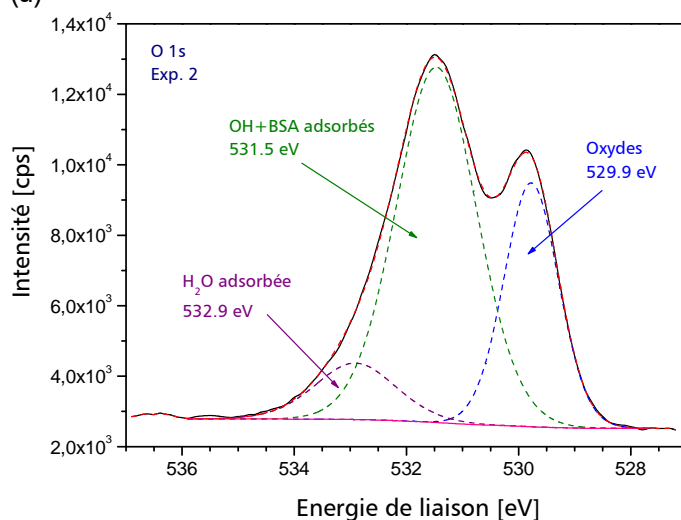
On remarque que si les valeurs de $N/(Cr_{ox}^{3+} + Fe^{3+})$ des expériences 3 et 4 (pré-passivation puis ajout de BSA) sont en bon accord avec celles obtenues au Chapitre 4, pour les concentrations de BSA en solution supérieures à 5 mg.l^{-1} , en revanche, celles des expériences 1 et 2, pour lesquelles la BSA est introduite dès le début de l'expérience, indiquent un rapport nettement plus important, qui traduit une quantité de protéine adsorbée plus importante (voir plus bas pour la quantité de protéine adsorbée).

Compte tenu de ces indications sur la quantité de BSA adsorbée selon le mode d'introduction de la protéine, outre les signaux XPS des niveaux de cœur N 1s et C 1s, nous avons choisi de présenter également dans ce chapitre le niveau de cœur O 1s. Rappelons que nous avons enregistré, avec le même spectromètre, le spectre O 1s de la protéine pure en poudre (Chapitre 3). Les spectres XPS enregistrés sur les niveaux de cœur O 1s pour les échantillons de Fe-17Cr polarisés à $E = -0,2V$ en solution Na_2SO_4 0,05 M + NaCl 0,5 M (pH 5,5) désaérée après : i) 40 min sans BSA (Réf. 2), ii) 40 min avec BSA présente dès le début de l'expérience (Exp. 2) et iii) 20 min avec BSA ajoutée après 20 min de passivation (Exp. 3) sont présentés sur les Figures 5.9(a), 5.9(b) et 5.9(c). Les spectres ont été décomposés en trois contributions, celle de l'oxygène présent dans l'oxyde de fer et de chrome (positionnée à $529,9 \pm 0,1 \text{ eV}$), celle caractéristique d'eau adsorbée sur la surface (positionnée à $532,9 \pm 0,1 \text{ eV}$) et celle correspondant à la fois à la présence d'hydroxyde de chrome et aux groupes chimiques contenant de l'oxygène dans la molécule de BSA (positionnée à $531,5 \pm 0,1 \text{ eV}$, voir aussi au Chapitre 3). Il est à noter que le spectre O 1s de la BSA pure en poudre se décompose également avec une faible contribution à haute énergie de liaison (environ 10% de l'intensité totale). Si l'on prend comme repère relatif l'intensité de la composante à basse énergie de liaison ($529,9 \text{ eV}$), on peut observer sur cette figure, que l'intensité de la composante médiane, à $531,5 \text{ eV}$, (correspondant à deux environnements chimiques possibles) est beaucoup plus intense dans le spectre caractéristique de l'expérience 2, que dans celui caractéristique de l'expérience 3. Nous avons vérifié par ailleurs que le rapport des intensités O ($529,9 \text{ eV}$)/($Cr^{3+} + Fe^{3+}$) était une constante pour les surfaces passivées qui ne dépendait ni de l'adsorption de BSA, ni du mode d'ajout de la BSA. On peut donc en conclure qu'il y a davantage de BSA adsorbée lorsque la passivation et l'exposition à la BSA sont simultanées. Nous vérifierons plus loin dans le chapitre la cohérence de l'intensité du niveau de cœur O 1s de la composante à $531,5 \text{ eV}$, avec celle du niveau de cœur N 1s directement attribuable à la protéine.

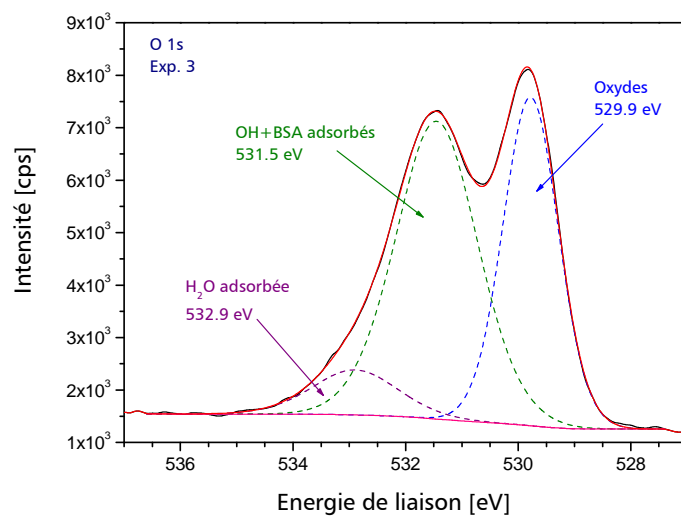
Nous avons également vérifié (calcul du rapport d'intensité $I(H_2O \text{ adsorbée}) / I(O531,5)$) que la quantité d'eau adsorbée sur la surface, caractérisée par le signal du niveau de cœur O 1s à la plus grande énergie de liaison, ne présentait pas de variations significatives avec le mode d'ajout de la BSA.



(a)



(b)

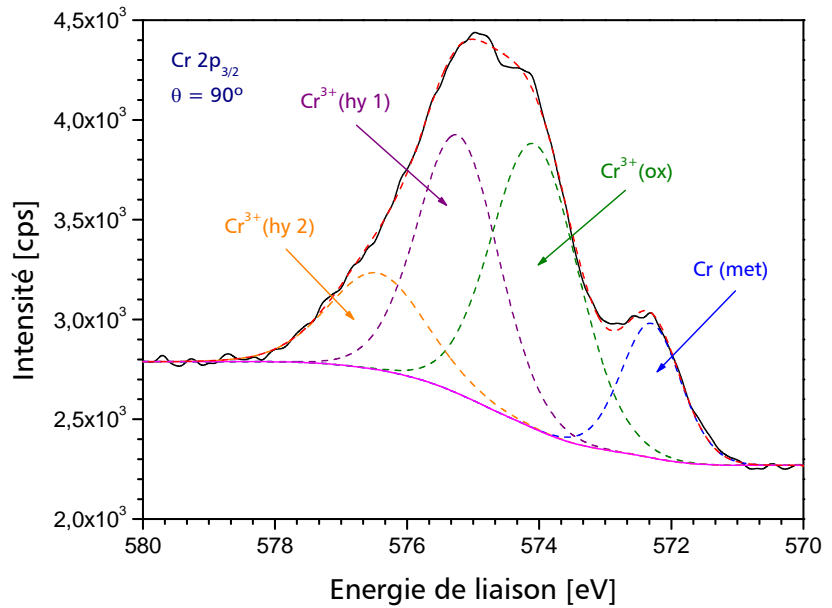


(c)

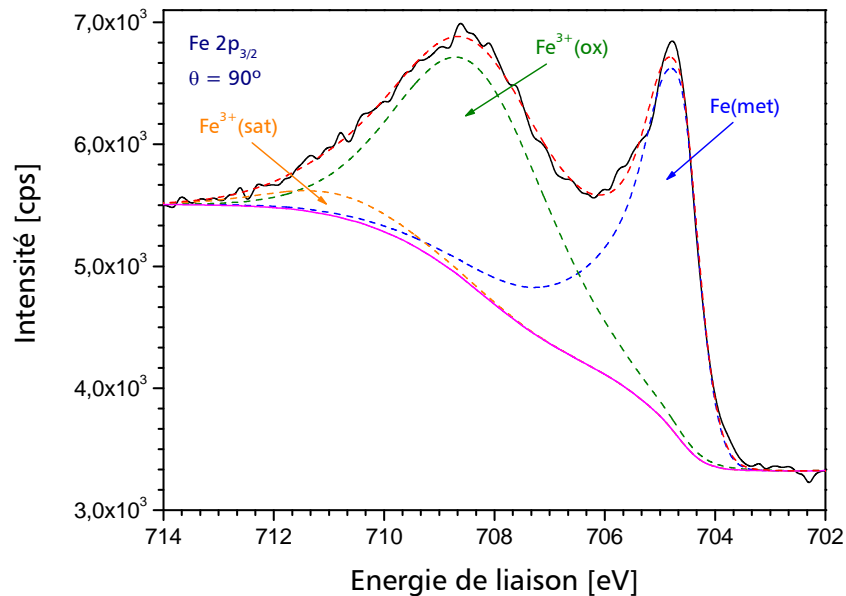
Figure 5.9: Spectres XPS O 1s de l'échantillon Fe-17Cr, polarisé à $E = -0,2$ V en solution Na_2SO_4 0,05M + NaCl 0,5M désaéré, pH 5,5, avec 20 mg l⁻¹ de BSA: a) Réf. 2, b) Exp. 2 et b) Exp. 3 (cf. Tableau V-3) Spectre expérimental (—) et décomposé (---).

5.1.2. COUCHE PASSIVE

Les spectres XPS du Cr $2p_{3/2}$ et du Fe $2p_{3/2}$ de l'échantillon de Fe-17Cr, polarisé à $E = -0,2$ V/ESS en solution Na_2SO_4 0,05M + NaCl 0,5M (pH 5,5) avec 20 mg l^{-1} de BSA ajoutée après 20 min de passivation sont présentés sur la Figure 5.10.



(a)



(b)

Figure 5.10: Spectres XPS (a) Cr $2p_{3/2}$ et (b) Fe $2p_{3/2}$ du Fe-17Cr passivé 40 min à $E = -0,2$ V en solution Na_2SO_4 0,05M + NaCl 0,5M désaéré, pH 5,5, avec 20 mg l^{-1} de BSA ajoutée après 20 min de passivation (Exp. 3). Spectre expérimental (—) et décomposé (---).

À partir de la décomposition des spectres Cr 2p_{3/2} et Fe 2p_{3/2} et en employant le modèle à trois couches décrit au Chapitre 3 et déjà utilisé au Chapitre 4, les épaisseurs des couches d'oxyde et d'hydroxyde ont été estimées. Les valeurs correspondantes sont reportées sur le Tableau V-6.

| EXPERIENCES | d_{ox} [nm] | d_{hydrox} [nm] | d_{total} [nm] | % Cr ³⁺ _{ox} | % Cr ³⁺ _{total} | d_{BSA} [nm] |
|-------------|---------------|-------------------|------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------|
| Réf. 1 | 2,4 | 1,1 | 3,5 | 28 | 48 | - |
| Réf. 2 | 2,4 | 1,0 | 3,4 | 31 | 50 | - |
| Exp. 1 | 2,4 | 1,2 | 3,7 | 28 | 49 | 6,5 |
| Exp. 2 | 2,5 | 1,2 | 3,7 | 34 | 52 | 6,0 |
| Exp. 3 | 2,4 | 1,1 | 3,5 | 33 | 50 | 3,2 |
| Exp. 4 | 2,6 | 1,1 | 3,7 | 26 | 53 | 3,2 |

Tableau V-6: Épaisseurs des couches d'oxyde, d'hydroxyde et de BSA, et pourcentage atomique de Cr³⁺ dans la couche d'oxyde et dans l'ensemble de la couche passive, en fonction du type d'expérience (cf Tableau V-3). Le modèle utilisé est un modèle à 3 couches.

On peut en déduire qu'au potentiel passif de -0,2 V/ESS, l'épaisseur de la couche interne d'oxyde est d'environ 2,5 ± 0,1 nm, indépendamment de la présence ou absence de BSA. L'épaisseur de la couche d'hydroxyde est similaire avec ou sans protéine et elle est d'environ 1,1 ± 0,1 nm. On peut noter que la valeur de l'épaisseur de la couche d'oxydes est légèrement inférieure à celle annoncée à pH 1,3, qui était de 2,9 ± 0,3 nm (E_{cor} et potentiel passif) mais l'incertitude est moins grande sur le présent résultat. En ce qui concerne l'épaisseur de la couche d'hydroxide, les valeurs obtenues au potentiel passif, à pH 1,3 et à pH 5,5 sont proches.

Si, comme au Chapitre 4, nous calculons les épaisseurs équivalentes respectives d'une couche d'oxyde de chrome pur et d'oxyde de fer pur à l'aide d'un modèle à 4 couches, nous obtenons les résultats indiqués dans le Tableau V-7 suivant.

| EXPERIENCE | $d_{Cr_2O_3}$ [nm] | $d_{Fe_2O_3}$ [nm] | d_{hydrox} [nm] | d_{total} [nm] |
|------------|--------------------|--------------------|-------------------|------------------|
| Réf. 1 | 1,1 | 1,6 | 0,9 | 3,6 |
| Réf. 2 | 1,1 | 1,5 | 0,9 | 3,5 |
| Exp. 1 | 1,2 | 1,6 | 1,1 | 3,9 |
| Exp. 2 | 1,2 | 1,5 | 0,9 | 3,6 |
| Exp. 3 | 1,1 | 1,5 | 0,9 | 3,5 |
| Exp. 4 | 1,1 | 1,7 | 0,9 | 3,7 |

Tableau V-7: Épaisseurs des couches d'oxyde, d'hydroxyde dans la couche passive, en fonction du type d'expérience (cf. Tableau V-3), avec un modèle à 4 couches.

On observe que l'épaisseur de la couche protectrice d'oxyde de chrome est de $1,1 \pm 0,1$ nm. La comparaison avec les valeurs obtenues, avec ce même modèle de calcul, à pH 1,3 (Chapitre 4), indique que cette épaisseur est différente de celle annoncée au potentiel passif ($2,2 \pm 0,2$ nm). Le pourcentage atomique de Cr^{3+} dans la couche d'oxydes (Tableau V-6) nous indique un enrichissement en chrome d'environ 30% dans la couche d'oxydes, environ moitié moins de celui obtenu à pH 1,3 (Chapitre 4) au potentiel passif. Cette différence explique que l'épaisseur équivalente d'oxyde de chrome (Tableau V-7) soit également moitié moins. L'enrichissement en chrome dans la couche passive a déjà été observé et est en accord avec les résultats reportés précédemment ^[11, 12].

En conclusion de ce paragraphe sur la couche passive (oxyde et hydroxyde), nous pouvons conclure que la composition chimique de la couche passive n'a pas été modifiée par la protéine, quelle que soit la procédure utilisée pour l'ajout de protéine.

5.1.3. QUANTITE DE BSA ADSORBEE

À partir du modèle à trois couches, la valeur de l'épaisseur de la couche de BSA a été calculée pour les différentes expériences (Tableau V-6). On peut constater que l'on obtient deux valeurs distinctes, l'une étant environ le double de l'autre (3,2 et 6,3 nm). Si l'on compare ces valeurs avec celles des dimensions de la molécule de BSA en solution acide au pH 5,5 : 3 nm x 8 nm, on peut dire que la formation d'une monocouche complète de BSA est observée quand la surface est passivée 20 minutes avant exposition à la BSA. L'épaisseur équivalente de BSA adsorbée est approximativement 2 fois plus importante quand l'exposition à la protéine est faite de façon simultanée avec la passivation de l'alliage.

Par ailleurs, nous avons cherché à estimer l'intensité O 1s théorique qui serait celle provenant de la protéine dans la contribution à l'énergie de liaison de 531,5 eV. Pour ce faire, nous avons utilisé le rapport d'intensité entre le niveau de cœur N 1s et le niveau de cœur O 1s, dans la protéine en poudre. À partir de ce rapport, nous avons obtenu une intensité théorique de l'oxygène de la protéine, pour tous les spectres correspondant à l'analyse de la protéine adsorbée. Cette valeur est toujours inférieure à l'intensité totale de la contribution mesurée à l'énergie de liaison de 531,5 eV. Nous avons également vérifié, en prenant cette fois la densité de l'oxygène dans la BSA, que l'épaisseur équivalente de protéine adsorbée, calculée à partir de cette intensité théorique de l'oxygène de la protéine, nous donnait les mêmes valeurs que lorsqu'on base le calcul sur le signal expérimental de l'azote (Tableau V-6). Les données étant cohérentes sur ce point, nous avons ensuite effectué un calcul basé sur les données expérimentales de l'oxygène.

Nous avons déterminé la différence d'intensité de la contribution du niveau de cœur O 1s à 531,5 eV entre les expériences où la protéine est introduite dès le départ et celle où elle est introduite dans la solution en cours de passivation de la surface.

Par exemple: $\Delta I(O_{protéine}) = I(O_{Exp4}^{531,5eV}) - I(O_{Exp2}^{531,5eV})$ ou bien $\Delta I(O_{protéine}) = I(O_{Exp3}^{531,5eV}) - I(O_{Exp1}^{531,5eV})$.

Cette différence a été utilisée pour calculer l'augmentation d'épaisseur équivalente de protéine adsorbée (Δd_{BSA}). La valeur de Δd_{BSA} , obtenue à partir des données expérimentales du spectre du niveau de cœur O 1s, est en excellent accord avec la différence d'épaisseur équivalente de protéine calculée à partir des données du niveau de cœur N 1s, entre les deux modes d'introduction de la protéine (soit environ 3 nm d'après le Tableau V-6). Enfin, nous avons cherché à estimer si la différence entre l'intensité totale mesurée à 531,5 eV et celle, théorique, attribuée à la protéine donnait une valeur résiduelle qui permettrait d'obtenir une épaisseur d'hydroxyde de chrome compatible avec celle déjà obtenue à partir des intensités du niveau de cœur Cr 2p_{3/2}. En effet, nous avons vu qu'à l'énergie de liaison de 531,5 eV contribuent à la fois le signal de l'oxygène dans la protéine et le signal des OH dans l'hydroxyde de chrome Cr(OH)₃. L'épaisseur d'hydroxyde de chrome obtenue, dans ces nouvelles conditions de calcul, est en bon accord avec celle obtenue à partir de la contribution de l'hydroxyde de chrome dans le spectre du niveau de cœur Cr 2p_{3/2}, soit environ 1 nm.

En conclusion de ce paragraphe sur la quantité de BSA adsorbée, nous pouvons conclure qu'il existe deux valeurs différentes d'épaisseur équivalente de BSA adsorbée en fonction du mode d'introduction de la BSA en solution : une épaisseur de 6,3 nm si l'exposition à la protéine en solution est faite de façon simultanée avec la passivation de l'alliage et une épaisseur de 3,2 nm si la surface est passivée pendant 20 minutes avant introduction de la BSA en solution. Au paragraphe 5.1.3, le mode d'introduction de la BSA permettait de faire une distinction entre les valeurs \overline{E}_p , nous pouvons ajouter maintenant que l'analyse XPS permet également de faire une distinction entre les deux procédures : lorsque l'exposition et la passivation sont simultanées, la valeur \overline{E}_p est plus faible et la quantité de protéine sur la surface est plus grande.

5.2. CONCLUSIONS

L'influence de l'adsorption de BSA sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable ferritique Fe-17Cr passivé en solution aqueuse désaérée avec chlorures (H₂SO₄ 0,05M + NaCl 0,5M et Na₂SO₄ 0,05 M + NaCl 0,5 M) a été étudiée en fonction de deux paramètres : pH et moment d'introduction de la protéine dans la solution. La concentration de BSA était de 20 mg l⁻¹.

Les courbes courant-potentiel tracées après polarisation de l'alliage dans le domaine passif pendant 40 min montrent qu'à pH 1,3, 4,0 et 5,5, les valeurs du potentiel de piqûration (E_p) sont très dispersées, sans ou avec BSA. À pH 10,0, les valeurs de E_p sont très reproductibles.

Les mesures électrochimiques montrent par ailleurs qu'à pH 1,3, 4,0 et 10,0, la protéine n'a pas d'influence sur E_p , tandis qu'à pH 5,5, E_p est plus faible en présence de BSA. La protéine favoriserait donc la corrosion localisée du Fe-17Cr à ce pH.

L'effet sur E_p du moment d'introduction de la protéine dans la solution (avant ou en cours de passivation) a été étudié à pH 5,5 (solution Na_2SO_4 0,05 M + NaCl 0,5 M). Il apparaît que E_p est plus faible quand la protéine est présente dans la solution dès le début de l'expérience, c'est-à-dire quand la passivation et l'exposition à la BSA sont simultanées.

Les spectres XPS des niveaux de cœur N 1s et C 1s obtenus après passivation du Fe-17Cr à pH 5,5, en présence de protéine, montrent que l'adsorption de BSA sur la surface de l'alliage a bien lieu dans le domaine passif, et que les molécules de BSA adsorbées sont chimiquement intactes.

Les analyses XPS montrent également que dans le domaine passif, à pH 5,5, la BSA n'a d'effet ni sur la composition chimique de la couche d'oxydes de Fe_2O_3 - Cr_2O_3 , ni sur l'épaisseur totale de la couche passive (composée de la couche d'oxyde et de la couche d'hydroxyde de chrome, dont les épaisseurs respectives ne varient pas).

La formation d'une couche complète de BSA (épaisseur d'environ 3,2 nm) est démontrée quand la surface est passivée pendant 20 minutes avant exposition à la BSA. L'épaisseur équivalente de protéine adsorbée est approximativement 2 fois plus élevée (environ 6,3 nm) quand l'exposition à la protéine est simultanée avec la passivation de l'alliage.

Les résultats montrent que l'effet de la BSA sur la corrosion localisée du Fe-17Cr passivé, mis en évidence à pH 5,5 par les mesures électrochimiques, est dû à la protéine et non pas à un changement de composition chimique de la couche passive. Le potentiel de piqûration est d'autant plus cathodique que la quantité de protéine adsorbée est importante.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

CONCLUSIONS GENERALES

Les aciers inoxydables sont des alliages très utilisés dans des environnements qui contiennent des protéines, tels que le milieu marin, l'industrie alimentaire, ou les dispositifs biomédicaux. La première étape dans la formation des biofilms sur des surfaces métalliques en solution aqueuse est la fixation de biomolécules, en particulier des protéines, présentes dans le milieu. De nombreux auteurs ont étudié l'adsorption d'une protéine modèle, l'albumine de sérum bovin (BSA), sur des surfaces d'aciers inoxydables, par des méthodes de chimie analytique (titration potentiométrique, mesures de viscosité, mesures de potentiel zeta, méthode de Lowry-Folin) et des techniques d'analyse de surfaces (FT-IRRAS, XPS, ToF-SIMS). En revanche, les méthodes électrochimiques, et en particulier, la spectroscopie d'impédance électrochimique –SIE–, ont été peu utilisées jusqu'à présent.

L'objectif de notre étude était (i) d'étudier, en fonction de plusieurs paramètres (potentiel, temps d'immersion ou de polarisation dans la solution, pH, absence/présence d'ions chlorures en solution et concentration en BSA), l'influence de l'adsorption de BSA sur le comportement électrochimique d'un acier inoxydable ferritique, l'alliage Fe-17Cr, lors des toutes premières étapes de formation de la couche d'oxyde en solution aqueuse, et (ii) de relier un changement de comportement électrochimique induit par la BSA à un éventuel changement de composition chimique et/ou d'épaisseur des couches de surface. Pour atteindre cet objectif, des méthodes électrochimiques (suivi de E_{cor} en fonction du temps d'immersion, courbes de polarisation, SIE) et la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ont été couplées.

ANALYSE PAR XPS ET ÉTALONNAGE

L'analyse par XPS de certains matériaux dits de référence, tels que la poudre de BSA, l'alliage Fe-17Cr après polissage, ou après immersion dans une solution sans BSA, a permis de définir les paramètres nécessaires à la décomposition systématique des spectres XPS des couches d'oxydes et des couches de protéine formées dans les différentes conditions expérimentales.

Nous avons établi un modèle pour représenter la composition et la distribution des couches formées sur la surface de l'alliage, à savoir une couche interne d'oxydes mixtes de Fe_2O_3 et Cr_2O_3 et une couche externe d'hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_3$, recouverte d'une couche de BSA adsorbée dans le cas d'expériences réalisées en présence de protéine. Cette représentation modélisée de la surface oxydée nous a permis, pour toutes les conditions expérimentales étudiées, de calculer la composition et l'épaisseur des différentes couches de surface.

ADSORPTION DE BSA SUR Fe-17Cr EN SOLUTION AQUEUSE SANS CHLORURE

Nous avons étudié par des méthodes électrochimiques l'influence de l'adsorption de BSA sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable ferritique Fe-17Cr, en solutions désaérées de H_2SO_4 0,05 M (pH=1,3) et Na_2SO_4 0,05 M (pH=4,0) exemptes d'ions chlorures, en fonction de plusieurs paramètres (potentiel, temps d'immersion ou de polarisation, concentration en protéine dans l'électrolyte). A pH 1,3, nous avons montré que la présence de BSA a un effet inhibiteur sur la corrosion de l'alliage au potentiel de corrosion (E_{cor}) et que cet effet augmente avec la concentration en protéine. La vitesse de corrosion de l'acier augmente avec le temps d'immersion à E_{cor} et, en présence de BSA, cet effet est beaucoup moins marqué. Par ailleurs, les mesures électrochimiques réalisées à pH 1,3 montrent que la couche passive ne subit aucun effet lié à la présence de BSA. Dans le cas du pH 4,0, nous avons constaté que la BSA n'a d'influence notable sur le comportement électrochimique de l'acier ni à E_{cor} ni dans le domaine passif.

À partir des données d'impédance, il a été possible d'obtenir des informations sur les propriétés intrinsèques de la couche d'oxyde recouvrant l'acier inoxydable Fe-17Cr à pH 1,3 dans le domaine passif, à pH 4,0 dans le domaine passif et à E_{cor} . Ainsi, l'ajustement de l'impédance de Young aux diagrammes expérimentaux globaux (dans le domaine passif) ou à la seule boucle capacitive hautes fréquences (à E_{cor}) permet d'extraire la capacité de la couche d'oxyde (environ $12\text{-}13 \mu\text{F cm}^{-2}$) et ainsi d'estimer son épaisseur, de l'ordre du nm dans tous les cas. Pour ces trois jeux de conditions expérimentales, l'alliage est recouvert d'une couche d'oxyde protectrice vis-à-vis de la dissolution. Tandis que pour pH 1,3 à E_{cor} , la couche d'oxyde n'est pas protectrice vis-à-vis de la dissolution. Les données d'impédance ne permettent pas d'estimer l'épaisseur de cette couche mais nous renseignent sur le transfert électronique et donc sur le courant de corrosion.

L'utilisation des méthodes électrochimiques a permis de trouver un couple (pH, potentiel), à savoir (pH 1,3, E_{cor}), tel que la BSA a une influence sur le comportement électrochimique de l'alliage Fe-17Cr. Pour ces valeurs de pH et de potentiel, des analyses XPS ont été réalisées avec et sans protéine. À titre de comparaison, la surface du Fe-17Cr polarisée dans le domaine passif à pH 1,3, avec et sans BSA, a également été analysée par XPS.

Les analyses XPS ont montré que l'adsorption de BSA sur la surface de l'alliage se produit aussi bien à E_{cor} que dans le domaine passif, et que les macromolécules de BSA adsorbées sont chimiquement intactes. À partir d'un modèle à trois couches, l'épaisseur de la couche de protéine est estimée à environ 4 nm à E_{cor} et à environ 5 nm à E_{passif} , ce qui pourrait correspondre à une monocouche de protéine adsorbée. Par ailleurs, les analyses XPS ont montré que la BSA n'a pas d'effet sur la composition chimique de la couche d'oxydes mixtes de Fe_2O_3 et Cr_2O_3 , que ce soit à E_{cor} ($\% Cr_{ox}^{3+} = 26 \pm 4\%$) ou dans le domaine passif ($57 \pm 3\%$). Enfin, l'épaisseur des couches d'oxydes et d'hydroxyde sont indépendantes de l'absence ou de la présence de BSA, aussi bien à E_{cor} ($d_{ox} = 2,9 \pm 0,3$ nm ; $d_{hydrox} = 0,3 \pm 0,2$ nm) que dans le domaine passif ($d_{ox} = 2,9 \pm 0,3$ nm ; $d_{hydrox} = 0,8 \pm 0,2$ nm).

Par conséquent, on peut conclure que l'effet d'inhibition de la corrosion par la BSA, mis en évidence à pH 1,3 et E_{corr} , par spectroscopie d'impédance électrochimique est dû à la protéine elle-même et non pas à un changement de composition chimique et/ou d'épaisseur des couches d'oxydes et d'hydroxyde.

ADSORPTION DE BSA SUR Fe-17Cr EN SOLUTION AQUEUSE AVEC CHLORURES

Afin d'induire une éventuelle influence de la protéine sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable recouvert d'une couche passive protectrice, nous nous sommes placés dans des conditions conduisant à la corrosion localisée de l'alliage par rupture de la couche passive, en ajoutant des ions chlorures à la solution. Dans un premier temps, la concentration en chlorure conduisant à la piqûration du Fe-17Cr a été déterminée en solution Na_2SO_4 0,05 M à pH 4, à partir de mesures électrochimiques (courbes de polarisation). Nous avons ainsi trouvé qu'en présence de 0,5 M de NaCl, la piqûration est initiée à un potentiel situé dans le domaine passif (vers +55 mV/ESS).

Dans un deuxième temps, pour cette concentration en chlorure, l'influence de l'adsorption de BSA (20 mg l⁻¹) sur le comportement électrochimique (potentiel de piqûration) de l'acier inoxydable ferritique Fe-17Cr passivé en solution aqueuse désaérée a été étudiée à différents pH : 1,3 (H_2SO_4 0,05 M + NaCl 0,5 M), 4,0, 5,5 et 10,0 (Na_2SO_4 0,05 M + NaCl 0,5 M). Les courbes courant-potential tracées après polarisation de l'alliage dans le domaine passif pendant 40 min ont montré qu'à pH 1,3, 4,0 et 5,5, les valeurs du potentiel de piqûration (E_p) sont très dispersées sans ou avec BSA. Par contre à pH 10,0, les valeurs de E_p sont très reproductibles. Les mesures électrochimiques montrent, par ailleurs, qu'à pH 1,3, 4,0 et 10,0, la protéine n'a pas d'influence sur E_p , alors qu'à pH 5,5, E_p est 260 mV plus cathodique en présence de BSA. Ainsi, la protéine accélérerait la corrosion localisée de l'alliage Fe-17Cr.

Cette valeur de pH de 5,5 a été choisie pour étudier, à partir des courbes courant-potentiel, l'effet sur E_p du moment d'introduction de la protéine dans la solution (avant ou en cours de passivation) ainsi que pour réaliser l'ensemble des analyses XPS.

D'après les mesures électrochimiques, il apparaît que E_p est plus faible quand la protéine est présente dans la solution dès le début de l'expérience, c'est-à-dire quand la passivation et l'exposition à la BSA sont simultanées.

Les spectres XPS N 1s et C 1s obtenus après passivation de l'alliage Fe-17Cr à pH 5,5, en présence de protéine, ont montré que l'adsorption de BSA sur la surface de l'acier inoxydable a bien lieu dans le domaine passif, et que les molécules de BSA adsorbées sont chimiquement intactes. De plus, il a été prouvé que la composante du spectre XPS O 1s située à 531,5 eV est aussi caractéristique de l'adsorption de la protéine.

Les analyses XPS ont également montré que dans le domaine passif, à pH 5,5, la BSA n'a d'effet ni sur la composition chimique de la couche d'oxydes mixtes de Fe_2O_3 - Cr_2O_3 ni sur l'épaisseur de la couche passive ($d_{ox} = 2,5 \pm 0,1$ nm ; $d_{hydrox} = 1,2 \pm 0,1$ nm).

Lorsque la surface est pré-passivée pendant 20 minutes avant exposition à la BSA, une monocouche de BSA avec une épaisseur d'environ 3,2 nm est formée. L'épaisseur équivalente de protéine adsorbée est approximativement 2 fois plus élevée (environ 6,3 nm) quand l'exposition à la protéine est simultanée avec la passivation de l'alliage. Le potentiel de piqûration est d'autant plus cathodique que la quantité de protéine adsorbée est importante.

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I-1 | Études des couches passives formées sur des alliages Fe-Cr (par ordre chronologique). E_{cor} : potentiel de corrosion..... | 15 |
| I-2 | Influence de la présence des ions chlorures sur le comportement électrochimique d'un alliage Fe-17Cr dans H_2SO_4 0,5 M, pH=0,4 – 0,5. Vitesse de balayage en potentiel : 1V/h..... | 18 |
| I-3 | Propriétés des protéines qui affectent leurs interactions avec les surfaces solides..... | 26 |
| I-4 | Propriétés des surfaces solides qui affectent leurs interactions avec les protéines..... | 26 |
| I-5 | Composition en acides aminés de la BSA..... | 28 |
| I-6 | Composition atomique de la BSA..... | 28 |
| I-7 | Effet du pH sur les formes isomériques de l'albumine de sérum. * Charge globale calculée d'après la composition et les pK des chaînes latérales des acides aminés ; (+) correspond à une charge positive, (-) correspond à une charge négative..... | 29 |
| I-8 | Études d'adsorption d'albumine sur différents types de métaux et alliages..... | 31 |
| I-9 | Types de liaisons carbonées associés aux 3 contributions du spectre XPS C1s et énergies de liaison correspondantes..... | 36 |
| I-10 | Types de liaisons carbonées associés aux 4 contributions du spectre XPS C 1s et énergies de liaison correspondantes..... | 37 |
| I-11 | Types de liaisons carbonées associés aux 5 contributions du spectre XPS C 1s et énergies de liaison correspondantes..... | 37 |
| II-1 | Analyse chimique de l'alliage Fe-17Cr..... | 44 |
| II-2 | Composition chimique et pH des solutions étudiées..... | 45 |
| II-3 | Régions analysées pour les éléments chimiques constitutifs de l'alliage et de la protéine..... | 59 |
| II-4 | Caractéristiques de quelques sources de rayons X..... | 60 |
| III-1 | Matériaux de référence et caractéristiques des traitements électrochimiques des échantillons Fe-17Cr ayant fait l'objet de mesures XPS dans les spectromètres ESCALAB Mark II et ESCALAB 250 de Thermo Electron Corporation..... | 82 |
| III-2 | Paramètres de décomposition du niveau de cœur C 1s..... | 85 |
| III-3 | Comparaison entre les rapports atomiques théoriques et expérimentaux, obtenus par XPS, des éléments composant la BSA..... | 86 |

| | | |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III-4 | Paramètres de décomposition du niveau de cœur Fe 2p _{3/2} . (Mark II)..... | 89 |
| III-5 | Paramètres de décomposition élémentaire du niveau de cœur Cr 2p _{3/2} . (Mark II)..... | 90 |
| III-6 | Paramètres de décomposition du niveau de cœur Fe 2p _{3/2} . (ESCALAB 250)..... | 92 |
| III-7 | Paramètres de décomposition du niveau de cœur Cr 2p _{3/2} . (ESCALAB 250)..... | 93 |
| III-8 | Valeurs du libre parcours moyen inélastique des différents éléments et composés présents en surface des échantillons analysés..... | 97 |
| IV-1 | Valeurs de R_e , p , C_f et τ après 1h et 48h de polarisation à 0 V dans H ₂ SO ₄ 0,05M désaéré, sans et avec BSA..... | 117 |
| IV-2 | Valeurs de C_{dc} , R_i et n_{dc} après 30 min d'immersion à E_{cor} , sans et avec BSA (10 et 20 mg l ⁻¹)..... | 119 |
| IV-3 | Valeurs de C_{dc} , R_i et n_{dc} en fonction du temps d'immersion à E_{cor} , sans et avec 20 mg l ⁻¹ de BSA... .. | 119 |
| IV-4 | Valeurs de R_e , p , C_f et τ après 1h de polarisation à -0,1 V dans Na ₂ SO ₄ 0,05M désaéré (pH 4,0), sans et avec BSA..... | 123 |
| IV-5 | Valeurs de R_e , R_c , p , C_f , τ , Q_0 et n_0 après 1h d'immersion à E_{cor} dans Na ₂ SO ₃ 0,05M désaéré (pH 4,0), sans et avec BSA..... | 125 |
| IV-6 | Comparaison des différents rapports atomiques calculés à partir des intensités des niveaux de cœur N 1s et C 1s (XPS) mesurés sur Fe-17Cr, après 1h d'immersion à E_{cor} ou 1h de polarisation à 0 V dans H ₂ SO ₄ 0,05 M désaéré, avec différentes concentrations de BSA en solution..... | 129 |
| IV-7 | Épaisseurs des couches d'oxyde, d'hydroxyde et de BSA, et pourcentage atomique de Cr ³⁺ dans la couche d'oxyde et dans la couche passive, en fonction du potentiel et de la concentration de BSA (modèle à 3 couches)..... | 132 |
| IV-8 | Épaisseurs des couches d'oxyde, d'hydroxyde dans la couche oxydée en surface de l'alliage et dans la couche passive, en fonction du potentiel et de la concentration de BSA (modèle à 4 couches)..... | 132 |
| IV-9 | Estimation du taux de recouvrement γ d'îlots de BSA adsorbé (d'épaisseur 1 monocouche) après 1h d'immersion d'un échantillon de Fe-17Cr à E_{cor} dans H ₂ SO ₄ 0,05M désaéré, en fonction de la concentration en BSA en solution..... | 134 |
| V-1 | Valeurs moyennes du potentiel de piqûration (\bar{E}_p) et déviations standards ($\sigma(E_p)$) pour l'alliage Fe-17Cr aux quatre valeurs de pH, sans et avec 20 mg l ⁻¹ de BSA..... | 146 |
| V-2 | Valeurs moyennes du potentiel de piqûration (\bar{E}_p) et déviations standard ($\sigma(E_p)$) pour l'alliage Fe-17Cr à pH 5,5, sans et avec 20 mg l ⁻¹ de BSA..... | 147 |
| V-3 | Conditions expérimentales de passivation et d'exposition à la BSA de l'alliage Fe-17Cr avant analyse XPS... .. | 148 |
| V-4 | Comparaison des différents rapports atomiques calculés à partir des intensités des niveaux de cœur N 1s et C 1s (XPS) mesurés sur Fe-17Cr, après immersion à -0,2 V/ESS..... | 150 |
| V-5 | Rapports atomiques N/(Cr ³⁺ _{ox} +Fe ³⁺)..... | 150 |
| V-6 | Épaisseurs des couches d'oxyde, d'hydroxyde et de BSA, et pourcentage atomique de Cr ³⁺ dans la couche d'oxyde et dans l'ensemble de la couche passive, en fonction du type d'expérience..... | 154 |
| V-7 | Épaisseurs des couches d'oxyde, d'hydroxyde dans la couche passive, en fonction du type d'expérience..... | 154 |

TABLE DES FIGURES

| | | |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 | Courbe de polarisation d'un alliage Fe-17Cr dans H ₂ SO ₄ 0,5M..... | 17 |
| 1.2 | Courbe de polarisation d'un alliage Fe-17Cr dans H ₂ SO ₄ 0,5M + NaCl 0,3M..... | 18 |
| 1.3 | Représentation d'une chaîne d'acides aminés où sont montrés les différents types d'interactions intervenant dans le repliement de la chaîne..... | 22 |
| 1.4 | Propriétés des protéines et du substrat déterminantes dans les interactions protéines-surface..... | 26 |
| 1.5 | Structure tertiaire de l'albumine de sérum sous sa forme N, F et E..... | 30 |
| 2.1 | Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire P(E _o , I _o)..... | 48 |
| 2.2 | Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et de la réponse en courant..... | 49 |
| 2.3 | Diagrammes de Bode..... | 50 |
| 2.4 | Diagramme de Nyquist..... | 50 |
| 2.5 | Circuit électrique équivalent de l'interface métal / électrolyte dans le cas d'un contrôle par le transfert de charge..... | 52 |
| 2.6 | Schéma électrique d'une résistance R..... | 52 |
| 2.7 | Schéma électrique d'un condensateur C..... | 53 |
| 2.8 | Schéma électrique d'un élément à angle de phase constant CPE..... | 53 |
| 2.9 | Rappel du principe de photoémission..... | 54 |
| 2.10 | Diagramme énergétique représentant la photoémission d'un électron d'un niveau (1s) appartenant à un échantillon métallique (Échantillon) connecté électriquement au spectromètre (Spectromètre)..... | 57 |
| 2.11 | Spectromètre XPS VG ESCALAB Mark II..... | 58 |
| 2.12 | Spectromètre XPS ESCALAB 250 de Thermo Electron Corporation..... | 59 |
| 2.13 | Diffraction des rayons X par un monocristal de quartz..... | 60 |
| 2.14 | Représentation schématique du fonctionnement d'un monochromateur de rayons X..... | 61 |
| 2.15 | Comparaison entre des spectres d'Ag 3d acquis avec une source des rayons X non monochromatique (---) et monochromatique (—)..... | 62 |

| | | |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.16 | Diagramme schématique d'un analyseur de type hémisphérique (HSA) et du système de lentilles de transfert (ESCALAB 250 de Thermo Electron Corporation)..... | 62 |
| 2.17 | Représentation schématique des deux demi-sphères d'un analyseur de type hémisphérique pour spectromètre XPS..... | 63 |
| 2.18 | Exemple de spectre général d'un échantillon de Fe-17Cr après adsorption de BSA (XPS ESCALAB 250, source Al K α monochromatisée), couvrant la gamme d'énergie de 0 à 1100 eV, E _p =100 eV..... | 65 |
| 2.19 | Modèle à 2 couches..... | 71 |
| 2.20 | a) Cellule électrochimique à trois électrodes (avec son montage électrique), b) Embout de l'électrode à disque tournant..... | 75 |
| 3.1 | Spectres XPS larges d'un échantillon de Fe-Cr17 après 40 min d'immersion dans Na ₂ SO ₄ 0,05 M + NaCl 0,5 M désaérée, pH 5,5, après 40 minutes de polarisation à E=-0,2V, (a) sans et (b) avec BSA. ESCALAB 250, source monochromatisée AlK α | 83 |
| 3.2 | Spectre XPS décomposé du niveau de cœur C 1s : poudre de BSA. Source de rayons X monochromatisée Al K α . ESCALAB 250..... | 85 |
| 3.3 | Spectres XPS des niveaux de cœur (a) N 1s, (b) O 1s et (c) S 2p : poudre de BSA. Source de rayons X monochromatisée Al K α . Le doublet spectroscopique (2p _{1/2} – 2p _{3/2}) du S 2p est mis en évidence. ESCALAB 250..... | 87 |
| 3.4 | Spectre XPS du niveau de cœur Fe 2p _{3/2} et sa décomposition : échantillon de Fe-17Cr après polissage. Source de rayons X Al K α . ESCALAB Mark II..... | 89 |
| 3.5 | Spectre XPS du niveau de cœur Cr 2p _{3/2} et sa décomposition : échantillon de Fe-17Cr après polissage. Source de rayons X Al K α . ESCALAB Mark II..... | 90 |
| 3.6 | Spectre XPS du niveau de cœur Fe 2p _{3/2} et sa décomposition : échantillon de Fe-17Cr après 20 minutes d'immersion dans Na ₂ SO ₄ 0,05 M + NaCl 0,5 M désaérée, pH 5,5, sans protéine, polarisation à E=-0,2 V. Source de rayons X monochromatisée Al K α . ESCALAB 250..... | 91 |
| 3.7 | Spectre XPS du niveau de cœur Cr 2p _{3/2} et sa décomposition : échantillon de Fe-17Cr après 20 minutes d'immersion dans Na ₂ SO ₄ 0,05 M + NaCl 0,5 M désaérée, pH 5,5, sans protéine, polarisation à E=-0,2 V. Source de rayons X monochromatisée Al K α . ESCALAB 250..... | 92 |
| 3.8 | Représentation schématique de la surface modélisée par les calculs d'épaisseurs équivalentes..... | 94 |
| 4.1 | Potentiel de corrosion d'une EDT de Fe-17Cr en fonction du temps d'immersion en solution H ₂ SO ₄ 0,05M désaérée, sans et avec BSA..... | 103 |
| 4.2 | Coubes de polarisation d'une EDT de Fe-17Cr, après 30 min d'immersion à E _{cor} dans H ₂ SO ₄ 0,05M désaéré, sans et avec BSA. Courbes (a) cathodiques et (b) anodiques..... | 104 |
| 4.3 | Diagrammes d'impédance AC en représentation de Bode d'une EDT de Fe-17Cr, tracés en fonction du temps de polarisation à 0 V dans H ₂ SO ₄ 0,05M désaéré, (a) sans BSA et (b) avec 20 mg l ⁻¹ de BSA..... | 106 |
| 4.4 | Diagrammes d'impédance AC en représentation de Nyquist d'une EDT de Fe-17Cr, tracés à E _{cor} après 30 min d'immersion dans H ₂ SO ₄ 0,05M désaéré, sans et avec BSA..... | 107 |
| 4.5 | Diagrammes d'impédance AC en représentation de Nyquist d'une EDT de Fe-17Cr, tracés à E _{cor} en fonction du temps d'immersion dans H ₂ SO ₄ 0,05M désaéré ; (a) sans BSA et (b) avec 20 mg l ⁻¹ de BSA..... | 108 |
| 4.6 | Potentiel de corrosion d'une EDT de Fe-17Cr en fonction du temps d'immersion en solution Na ₂ SO ₄ 0,05M désaérée (pH 4,0), sans BSA et avec 20 mg l ⁻¹ de BSA..... | 109 |

| | | |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.7 | Coubes de polarisation d'une EDT de Fe-17Cr, après 60 min d'immersion à E_{cor} dans Na_2SO_4 0,05M désaéré (pH 4,0), sans BSA et avec 20 mg l^{-1} de BSA. Courbes (a) cathodiques et (b) anodiques..... | 111 |
| 4.8 | Diagrammes d'impédance AC en représentation de Bode d'une EDT de Fe-17Cr, tracés après 1h de polarisation à -0,1V dans Na_2SO_4 0,05M désaéré (pH 4,0), sans et avec BSA. (a) Module et (b) phase..... | 112 |
| 4.9 | Diagrammes d'impédance AC en représentation de Nyquist d'une EDT de Fe-17Cr, tracés à E_{cor} après 60 min d'immersion dans Na_2SO_4 0,05M désaéré (pH 4,0), sans et avec BSA..... | 112 |
| 4.10 | (a) Courbe expérimentale de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence (coordonnées logarithmiques) et (b) courbe de $Q = -\sin(n\pi/2)/\text{Im } Z \times (2\pi f)^n$ en fonction du logarithme de la fréquence avec $n=0,94$, obtenues avec une EDT de Fe-17Cr après 48 h de polarisation à 0 V dans H_2SO_4 0,05M désaéré, sans BSA..... | 113 |
| 4.11 | Modèle de Young d'une couche d'oxyde avec une décroissance exponentielle de la conductivité σ perpendiculairement à la surface..... | 116 |
| 4.12 | Circuit électrique équivalent de l'impédance globale du système Fe-17Cr/ H_2SO_4 0,05M désaéré, dans le domaine passif..... | 116 |
| 4.13 | Comparaison des données d'impédance expérimentales obtenues avec une EDT de Fe-17Cr après 48 h de polarisation à 0 V dans H_2SO_4 0,05M désaéré, sans BSA, avec les courbes théoriques calculées selon le circuit équivalent de la Figure 4.12. (a) Diagrammes de Nyquist; (b) courbes $\log \text{Im } Z $ vs. $\log(f)$ | 117 |
| 4.14 | Circuit électrique équivalent de l'impédance HF du système Fe-17Cr/ H_2SO_4 0,05M désaéré, à E_{cor} | 118 |
| 4.15 | Observations au microscope optique de l'EDT de Fe-17Cr, après 24h d'immersion à E_{cor} dans H_2SO_4 0,05M désaéré, sans BSA..... | 120 |
| 4.16 | (a) Courbe expérimentale de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence (coordonnées logarithmiques) et (b) courbe de $Q = -\sin(n\pi/2)/\text{Im } Z \times (2\pi f)^n$ en fonction du logarithme de la fréquence avec $n=0,89$, obtenues avec une EDT de Fe-17Cr après 1 h de polarisation à -0,1 V dans Na_2SO_4 0,05M désaéré (pH 4,0), sans BSA..... | 121 |
| 4.17 | Comparaison des données d'impédance expérimentales obtenues avec une EDT de Fe-17Cr après 1 h de polarisation à -0,1 V dans Na_2SO_4 0,05M désaéré pH 4,0), sans BSA, avec les courbes théoriques calculées selon le circuit équivalent de la Figure 4.12. (a) Diagrammes de Nyquist; (b) courbes $\log \text{Im } Z $ vs. $\log(f)$ | 122 |
| 4.18 | (a) Courbe expérimentale de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence (coordonnées logarithmiques) et (b) courbe de $Q = -\sin(n\pi/2)/\text{Im } Z \times (2\pi f)^n$ en fonction du logarithme de la fréquence avec $n=0,82$, obtenues avec une EDT de Fe-17Cr après 1 h d'immersion à E_{cor} dans Na_2SO_4 0,05M désaéré (pH 4,0), sans BSA..... | 123 |
| 4.19 | Circuit électrique équivalent de l'impédance globale du système Fe-17Cr / Na_2SO_4 0,05M désaéré (pH 4,0) à E_{cor} | 124 |
| 4.20 | Comparaison des données d'impédance expérimentales obtenues avec une EDT de Fe-17Cr après 1 h d'immersion à E_{cor} dans Na_2SO_4 0,05M désaéré (pH 4,0), sans BSA, avec les courbes théoriques calculées selon le circuit équivalent de la Figure 4.19. (a) Diagrammes de Nyquist; (b) courbes $\log \text{Im } Z $ vs. $\log(f)$ | 125 |
| 4.21 | Spectres XPS de la région N 1s pour le Fe-17Cr, après 1h d'immersion à E_{cor} dans H_2SO_4 0,05M désaéré, (a) sans BSA et (b) avec 20 mg l^{-1} de BSA..... | 128 |
| 4.22 | Spectres XPS de la région C 1s pour le Fe-17Cr, après 1h d'immersion à E_{cor} dans H_2SO_4 0,05M désaéré, (a) sans BSA et (b) avec 20 mg l^{-1} BSA..... | 128 |
| 4.23 | Rapport atomique $N/(Fe^{3+}+Cr^{3+})$ en fonction de la concentration de BSA en solution dans H_2SO_4 0,05M, pour l'échantillon Fe-17Cr après 1 h d'immersion à E_{cor} | 130 |

| | | |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.24 | Spectres XPS de (a) Cr 2p _{3/2} et b) Fe 2p _{3/2} pour le Fe-17Cr, après 1h d'immersion à E _{cor} dans H ₂ SO ₄ 0,05M désaéré, avec 20 mg l ⁻¹ de BSA..... | 131 |
| 4.25 | Rapport d'intensités normalisées du pic de cœur N 1s (XPS) en fonction de la concentration de BSA en solution, après 1h d'immersion d'un échantillon de Fe-17Cr à E _{cor} | 134 |
| 5.1 | Courbes de polarisation anodiques d'une EDT de Fe-17Cr, après 60 min d'immersion à E _{cor} en solution Na ₂ SO ₄ 0,05M, désaérée, pH 4 sans et avec chlorures..... | 140 |
| 5.2 | Courbes de polarisation anodique d'une EDT de Fe-17Cr, après 40 min de polarisation à E=-0,5 V dans H ₂ SO ₄ 0,05M + NaCl 0,5 M désaéré, pH 1,3, sans et avec BSA..... | 142 |
| 5.3 | Courbes de polarisation anodique d'une EDT de Fe-17Cr, après 40 min de polarisation à E=-0,2 V dans Na ₂ SO ₄ 0,05M + NaCl 0,5M désaéré pH 4,0, sans et avec BSA..... | 143 |
| 5.4 | Courbes de polarisation anodique d'une EDT de Fe-17Cr, après 40 min de polarisation à E=-0,2 V dans Na ₂ SO ₄ 0,05M +NaCl 0,5M désaéré, pH 5,5, sans et avec BSA..... | 144 |
| 5.5 | Courbes de polarisation anodique d'une EDT de Fe-17Cr, après 40 min de polarisation à E=-0,1 V dans Na ₂ SO ₄ 0,05M +NaCl 0,5M désaéré. pH 10, sans et avec BSA..... | 145 |
| 5.6 | Courbes de polarisation anodique d'une EDT de Fe-17Cr, après 40 min de polarisation à E=-0,2 V dans Na ₂ SO ₄ 0,05M + NaCl 0,5M désaéré, pH 5,5, : i) sans BSA, ii) avec BSA présente dès le début de l'expérience et iii) avec BSA ajoutée après 20 min de passivation..... | 147 |
| 5.7 | Spectres XPS de la région N 1s pour le Fe-17Cr, après immersion à E=-0,2 V/ESS, en solution Na ₂ SO ₄ 0,05M + NaCl 0,5M désaérée, à pH=5,5, sans ou avec BSA (20 mg l ⁻¹)..... | 149 |
| 5.8 | Spectres XPS de la région C 1s pour le Fe-17Cr, après 40 minutes d'immersion à E=-0,2 V, en solution Na ₂ SO ₄ 0,05M + NaCl 0,5M désaérée, à pH=5,5, avec BSA (20 mg l ⁻¹)..... | 149 |
| 5.9 | Spectres XPS O 1s de l'échantillon Fe-17Cr, polarisé à E=-0,2 V en solution Na ₂ SO ₄ 0,05M + NaCl 0,5M désaéré, pH 5,5, avec 20 mg l ⁻¹ de BSA : a) Réf. 2, b) Exp. 2 et b) Exp. 3..... | 152 |
| 5.10 | Spectres XPS (a) Cr 2p _{3/2} et (b) Fe 2p _{3/2} du Fe-17Cr passivé 40 min à E= -0,2 V en solution Na ₂ SO ₄ 0,05M + NaCl 0,5M désaéré, pH 5,5, avec 20 mg l ⁻¹ de BSA ajoutée après 20 min de passivation (Exp. 3). | 153 |

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **P. Keller and H.-H. Strehblow**, "XPS investigation of electrochemically formed passive layers on Fe/Cr-alloys in 0.5 M H₂SO₄", *Corrosion Science*, **46** (2004) 1939 - 1952
- [2] **P. Marcus and I. Olefjord**, "Round Robin on Combined Electrochemical and AES/ESCA Characterization of the Passive Films on Fe-Cr and Fe-Cr-Mo Alloys", *Surface and Interface Analysis*, **11**, (1988) 569 - 576
- [3] **D.F. Mitchel and M. J. Graham**, "Comparison of Auger and SIMS analysis of a thin passive oxide film on iron - 25% chromium", *Surface and Interface Analysis*, **10**, 5(1987) 259 - 261
- [4] **S. Mischler, H. J. Mathieu and D. Landolt**, "Investigation of a Passive Film on an Iron-Chromium Alloy by AES and XPS", *Surface and Interface Analysis*, **11**, 4(1988) 182 - 188
- [5] **D. Thierry, D. Persson and C. Leygraf**, "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", *Journal of the Electrochemical Society*, **135**, 2 (1988) 305 - 310
- [6] **R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister, S. Hofmann, H. Knotte and U. Stolz**, "The Passivity of Iron-Chromium Alloys", *Corrosion Science*, **29**, 7(1989) 899 - 917
- [7] **J. A. Bardwell**, "The use of ¹⁸O/SIMS and Electrochemical Techniques to Study the Formation of the Passive Film on Fe-6Cr Alloy", *Corrosion Science*, **30**, 10(1990) 1009 - 1017
- [8] **J. E. Castle and J. J. Qiu**, "The Application of ICP-MS and XPS to studies of Ion Selectivity During Passivation of Stainless Steels", *Journal of the Electrochemical Society*, **137**, 7 (1990) 2031 - 2038
- [9] **C. Courty, H. J. Mathieu and D. Landolt**, "Surface Oxidation of an Electrochemically Polarized FeCr Alloy Studied by SIMS Oxygen Isotope Ratio Profiling", *Electrochimica Acta*, **36**, 10 (1991) 1623 - 1630
- [10] **S. Mischler, A. Vogel, H. J. Mathieu and D. Landolt**, "The chemical composition of the passive film on Fe---24Cr and Fe---24Cr---11Mo studied by AES, XPS and SIMS", *Corrosion Science*, **32**, 9 (1991) 925 - 944
- [11] **W. P. Yang, D. Costa and P. Marcus**, "Chemical Composition, Chemical States and Resistance to Localized Corrosion of Passive Films on an Fe-17%Cr Alloy", *Journal of the Electrochemical Society*, **141**, 1 (1994) 111- 116
- [12] **W. P. Yang, D. Costa and P. Marcus**, "Resistance to Pitting and Chemical Composition of Passive Films of a Fe-17%Cr Alloy in Chloride-Containing Acid Solution", *Journal of the Electrochemical Society*, **141**,10 (1994), 2669 - 2676
- [13] **S. Haupt and H.-H. Strehblow**, "A combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on Fe/Cr alloys in 0.5 M H₂SO₄", *Corrosion Science*, **37**, 1 (1995) 43 - 54
- [14] **V. Maurice, W. P. Yang and P. Marcus**, "XPS and STM study of Passive Films Formed on Fe-22Cr [110] Single Crystal Surfaces", *Journal of the Electrochemical Society*, **143**, 4 (1996) 1182 - 1200

-
- [15] **L. J. Oblonsky, M. P. Ryan and H. S. Isaacs**, "In Situ Determination of the Composition of Surface Films Formed on Fe-Cr Alloys" *Journal of the Electrochemical Society*, **145**, 6 (1998) 1922 – 1932
- [16] **P. Schmuki, S. Virtanen, H. S. Isaacs, M. P. Ryan, A. J. Davenport, H. Böhni and T. Stenberg**, "Electrochemical Behavior of Cr₂O₃/Fe₂O₃ Artificial Passive Films Studied by In Situ XANES", *Journal of the Electrochemical Society*, **145**, 3 (1998) 791 – 801
- [17] **D. Hamm, K. Ogle, C.-O. A. Olsson, S. Weber and D. Landolt**, "Passivation of Fe–Cr alloys studied with ICP-AES and EQCM", *Corrosion Science*, **44**, 7 (2002) 1443 - 1456
- [18] **D. Landolt**, "Traité de Matériaux : Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1997
- [19] **O. J. Murphy, J. O'M. Bockris, T. E. Pou, L. L. Tongson and M. D. Monkowski**, "Chloride Ion Penetration of Passive Films on Iron", *Journal of the Electrochemical Society*, **130**, 8 (1983) 1792 - 1794
- [20] **J. E. Castle and J. H. Qiu**, "A Co-Ordinated Study of the Passivation of Alloy Steels by Plasma Source Mass Spectrometry and X-ray Photoelectron Spectroscopy—1. Characterization of the Passive Film", *Corrosion Science*, **29**, 5 (1989) 591 - 603
- [21] **C. Calinski and H.-H. Strehblow**, "ISS Depth Profiles of the Passive Layer on Fe/Cr Alloys", *Journal of the Electrochemical Society*, **136**,5 (1989) 1328 - 1331
- [22] **H.-H. Strehblow and P. Marcus**, X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Corrosion Research, in "Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering", Philippe Marcus and Florian Mansfeld Editors, CRC Press, Taylor & Francis Group 1st Edition, London, UK, (2006) 1 - 37
- [23] **R. Kirchheim, B. Heine, S. Hofmann and H. Hofsäss**, "Compositional Changes of Passive Films Due to Different Transport Rates and Preferential Dissolution", *Corrosion Science*, **31** (1990) 573 - 578
- [24] **K. N. Goswami and R. W. Staehle**, "Growth Kinetics of Passive Films on Fe, Fe–Ni, Fe–Cr, Fe–Cr–Ni Alloys", *Electrochimica Acta*, **16**, 11 (1971) 1895 - 1907
- [25] **C. L. McBee and J. Kruger**, "Nature of Passive Films on Iron-Chromium Alloys", *Electrochimica Acta*, **17**, 8 (1972) 1337 - 1341
- [26] **T. E. Pou, O. J. Murphy, V. Young J. O'M. Bockris and L. L. Tongson**, "Passive Films on Iron: The Mechanism of Breakdown in Chloride Containing Solutions", *Journal of the Electrochemical Society*, **131**, 6(1984) 1243 - 1251
- [27] **J. O'M. Bockris**, "Spectroscopic Observations on the Nature of Passivity", *Corrosion Science*, **29**, 2-3 (1989) 291-312
- [28] **P. Marcus**, "Surface Science Approach of Corrosion Phenomena", *Electrochimica Acta*, **43**, 1-2, (1998), 109 - 118
- [29] **W. E. O'Grady**, "Mössbauer Study of the Passive Oxide Film on Iron", *Journal of the Electrochemical Society*, **127**, 3 (1980) 555 - 563
- [30] **G. Okamoto and T. Shibata**, "Desorption of Tritiated Bound-water from the Passive Film Formed on Stainless Steels", *Nature*, **206**, 4991 (1965) 1350
- [31] **H. Saito, T. Shibata and G. Okamoto**, "The Inhibitive Action of Bound Water in the Passive Film of Stainless Steel Against Chloride Corrosion", *Corrosion Science*, **19**, 10 (1979) 693 - 708
- [32] **O. J. Murphy, J. O'M Bockris, T. E. Pou, D. L. Cocke and G. Sparrow**, "SIMS Evidence Concerning Water in Passive Layers", *Journal of the Electrochemical Society*, **129**, 9 (1982) 2149 - 2151
- [33] **J. Kruger**, (H. S. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger, and S. Smialowska, Editors), "Advances in Localized Corrosion: NACE-9", National Association of Corrosion Engineers, Houston TX, (1990) 1
- [34] **M. P. Ryan, R. C. Newman and G. E. Thompson**, "An STM Study of the Passive Film Formed on Iron in Borate Buffer Solution", *Journal of the Electrochemical Society*, **142**, 10 (1995) L177 – L179
-

-
- [35] **M. P. Ryan, R. C. Newman and G. E. Thompson**, "Atomic Structure and Structural Relaxation in Passive Oxide Films on Fe-Cr Alloys", *Philosophical Magazine. B, Physics of Condensed Matter, Statistical Mechanics, Electronic Optical and Magnetic Properties*, **70**, (1994) 241 - 251
- [36] **V. Maurice, W. P. Yang and P. Marcus**, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy Study of Passive Films Formed on (100) Fe-18Cr-13Ni Single-Crystal Surfaces", *Journal of the Electrochemical Society*, **145**, 3 (1998) 909 - 920
- [37] **D. Zuili, V. Maurice and P. Marcus**, "In situ Scanning Tunneling Microscopy Study of the Structure of the Hydroxylated Anodic Oxide Film Formed on Cr(110) Single-Crystal Surfaces", *Journal of Physical Chemistry: B (Materials)*, **103**, 37 (1999) 7896 - 7905
- [38] **D. Zuili, V. Maurice and P. Marcus**, "Surface Structure of Nickel in Acid Solution Studied by *In Situ* Scanning Tunneling Microscopy", *Journal of the Electrochemical Society*, **147**, (2000) 1393- 1400
- [39] **C.-O.A. Olsson and D. Landolt**, "Passive Films on Stainless Steels-Chemistry, Structure and Growth", *Electrochimica Acta*, **48** (2003) 1093 - 1104
- [40] **J. M. Berg, J. L. Tymoczko and Lubert Stryer**, "Biochemistry", New York: W. H. Freeman and Co.; 5th Edition, New York, USA (2002)
- [41] **T. Sakiyama, J. Tomura, K. Imamura and K. Nakanishi**, "Adsorption Characteristics of Bovine Serum Albumine and its Peptide Fragments on a Stainless Steel Surface", *Colloids and Surface B: Biointerfaces*, **33** (2004), 77 - 84
- [42] **C. Rubio, D. Costa, M. N. Bellon-Fontaine, P. Relkin, C.-M. Pradier and P. Marcus**, "Characterization of Bovine Serum Albumin Adsorption on Chromium and AISI 304 Stainless Steel, Consequences for the *Pseudomonas fragi* K1", *Colloids and Surf. B: Biointerfaces*, **24**, 3-4 (2002) 193 - 205.
- [43] **A. Ihs, B. Liedberg, K. Uvdal, C. Törnkvist, P. Bodö and I. Lundström**, "Infrared and Photoelectron Spectroscopy of Amino Acids on Copper: Glycine, L-Alanine and β -Alanine", *Journal of Colloid and Interface Science*, **140**, 1 (1990), 192 - 206
- [44] **C. R. Jenney and J. M. Anderson**, "Adsorbed Serum Proteins Responsible for Surface Dependent Human Macrophage Behavior", *Journal of Biomedical Materials Research*, **49**, 4 (2000), 435- 447
- [45] **R. M. Wyre and S. Downes**, "The Role of Protein Adsorption on Chondrocyte Adhesion to a Heterocyclic Methacrylate Polymer System", *Biomaterials*, **23**, 2 (2002), 357 -364
- [46] **K. Imamura, Y. Kawasaki, T. Awadzu, T. Sakiyama and K. Nakanishi**, "Contribution of Acidic Amino Residues to the Adsorption of Peptides onto a Stainless Steel Surface", *Journal Colloid and Interface Science*, **267**, 2 (2003) 294 - 301
- [47] **B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen and J. E. Lemons**, Protein-Surface Interactions, in "Biomaterials Science: Introduction to Materials in Medicine", Buddy Ratner, Allan Hoffman and Jack Lemons, Editors, Elsevier Academic Press 2nd Edition, London, UK, (2004) 37 - 51
- [48] **J. R. Brown**, "Structure of Bovine Serum Albumin", *Fed. Proc.* **34**, (1975) 591
- [49] **K. Hirayama, S. Akashi, M. Furuya and Ken-ichi**, "Rapid Confirmation and Revision of the Primary Structure of Bovine Serum Albumin by ESIMS and frit-FAB LC/MS", *Biochemical and Biophysical Research Communications* **173**, 2 (1990) 639 - 646
- [50] **R. Feng, Y. Konishi and A. W. Bell**, "High Accuracy Molecular Weight Determination and Variation Characterization of Proteins up to 80 ku by Ionspray Mass Spectrometry" *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **2**, 5 (1991) 387-401
- [51] **O. J. Bos, J. F. Labro, M. J. Fischer, J. Wilting and L. H. Janssen**, "The Molecular Mechanism of the Neutral-to-Base Transition of Human Serum Albumin. Acid/base Titration and Proton Nuclear Magnetic Resonance Studies on a Large Peptic and a Large Tryptic Fragment of Albumin", *Journal of Biological Chemistry*, **264**, 2 (1989) 953 – 959
-

-
- [52] **J. F. Foster**, (V. M. Rosener, M. Oratz, and M. A. Rothschild, Editors) "Albumin Structure, Function and Uses", Oxford ; New York : Pergamon Press, (1977) 53 - 84
- [53] **B. X. Huang, H.-Y. Kim and C. Dass**, "Probing Three-Dimensional Structure of Bovine Serum Albumin by Chemical Cross-Linking and Mass Spectrometry", Journal of American Society for Mass Spectrometry, **15**,(2004) 1237 – 1247
- [54] **R. Jaenicke and M. A. Lauffer**, " Determination of Hydration and Partial Specific Volume of Proteins with the Spring Balance", Biochemistry, **8**, 7 (1969) 3077 - 3082
- [55] **K. Gekko, A. Kimoto and T. Kamiyama**, "Effects of Disulfide Bonds on Compactness of Protein Molecules Revealed by Volume, Compressibility, and Expansibility Changes during Reduction", Biochemistry, **42**, 46 (2003) 13746 - 13753
- [56] **Sigma**, Product Information, CAS number 9048-46-8, (1997)
- [57] **M. J. Geisow and G. H Beaven**, "Physical and Binding Properties of Large Fragments of Human Serum Albumin", Biochemical Journal, **163**; 3 (1977). 477 - 484
- [58] **M. Y. Khan**, "Direct Evidence for the Involvement of Domain III in the N-F Transition of Bovine Serum Albumin", Biochemical Journal, **236**; (1986) 307 - 310
- [59] **J. F. Foster**, "The Plasma Proteins", (F. W. Putnam, Editor) Academic Press, New York. Vol. **1**, (1960) 179 - 239
- [60] **W. F. Harrington, P. Johnson and R. H. Ottewill**, "Bovine Serum Albumin and its Behaviour in Acid Solution", Biochemical Journal, **62**, 4 (1956) 569 - 582
- [61] **H. Qing, H. Yanlin, S. Fenlin and T. Zuyi**, "Effects of pH and metal ions on the conformation of bovine serum albumin in aqueous solution: An Attenuated Total Reflection (ATR) FTIR Spectroscopic Study", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **52**, 13 (1996) 1795 - 1800
- [62] **T. Peters JR**, Serum Albumin, in "Advances in Protein Chemistry", (Christian Anfinsen, John Edsall, Frederic Richards and David Eisenberg, Editors) Elsevier Book Series **37** (1985) 161 - 245
- [63] **L. Young**, "Anodic oxide films, Part 4.-The interpretation of impedance measurements on oxide coated electrodes on niobium", Transactions of the Faraday Society, **51** (1955) 1250 - 1260
- [64] **D. C. Carter and J. X. Ho**, "Structure of Serum Albumin", Advances in Protein. Chemistry, **45**, (1994) 153 – 203
- [65] **C. W. Svare, G. Belton and E. Korostoff**, "The Role of Organics in Metallic Passivation", Journal of Biomedical Materials Research, **4**, 3 (1970), 457 - 467
- [66] **G. C. F. Clark and D. F. Williams**, "The Effects of Proteins on Metallic Corrosion", Journal of Biomedical Materials Research, **16**, 2 (1982), 125 - 134
- [67] **K. Merritt and S. A. Brown**, "Effect of Proteins and pH on Fretting Corrosion and Metal Ion Release", Journal of Biomedical Materials Research, **22**, 2 (1988), 111 - 120
- [68] **R. L. Williams, S. A. Brown and K. Merritt**, "Electrochemical Studies on the Influence of Proteins on the Corrosion of Implant Alloys", Biomaterials, **9**, 2 (1988), 181-186
- [69] **S. Fukuzaki, H. Urano and K. Nagata**, "Adsorption of Protein onto Stainless Steel Surfaces", Journal of Fermentation and Bioengineering, **80**, 1 (1995) 6 - 11
- [70] **D. Beaglehole, B. Webster and S. Werner**, "Ellipsometry Study of the Adsorption of Molecules at Electrolyte Interfaces with Gold and Stainless Steel", Journal of Colloid and Interface Science, **202**, 2 (1998) 514 - 550
- [71] **S. Omanovic and S. G. Roscoe**, "Electrochemical Studies of the Adsorption Behavior of Bovine Serum Albumin on Stainless Steel", Langmuir, **15**, 23 (1999) 8315 - 8321
-

-
- [72] **C. D. Tidwell, D. G. Castner, S. L. Golledge, B. D. Ratner, K. Meyer, B. Hagenhoff and A. Benninghoven**, "Static Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Characterization of Adsorbed Albumin and Fibronectin Films", *Surface and Interface Analysis*, **31**, 8 (2001) 724 - 733
- [73] **C.-M. Pradier, C. Costa, C. Rubio, C. Compère and P. Marcus**, "Role of Salts on the BSA Adsorption on Stainless Steel in Aqueous Solutions. I. FT-IRRAS and XPS Characterization", *Surface and Interface Analysis*, **34**, 1 (2002) 50 - 54
- [74] **C. Poleunis, C. Rubio, C. Compère and P. Bertrand**, "Role of Salts on the BSA Adsorption on Stainless Steel in Aqueous Solutions. II. ToF-SIMS Spectral and Chemical Mapping Study", *Surface and Interface Analysis*, **34**, 1 (2002) 55 - 58
- [75] **C.-M. Pradier, F. Karman, J. Telegdi, E. Kalman and P. Marcus**, "Adsorption of Bovine Serum Albumin on Chromium and Molybdenum Surfaces Investigated by Fourier-Transform Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy (FT-IRRAS) and X-ray Photoelectron Spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 28 (2003) 6766 - 6773
- [76] **C. Poleunis, C. Rubio, C. Compère and P. Bertrand**, "ToF-SIMS Chemical Mapping Study of Protein Adsorption onto Stainless Steel Surfaces Immersed in Saline Aqueous Solutions", *Applied Surface Science*, **203 - 204** (2003), 693 - 697
- [77] **K. Imamura, T. Mimura, M. Okamoto, T. Sakiyama and K. Nakanishi**, "Adsorption Behavior of Amino Acids on a Stainless Steel Surface", *Journal of Colloid and Interface Science*, **229**, 1 (2000) 237 - 246
- [78] **S. Omanovic and S. G. Roscoe**, "Interfacial Behavior of β -Lactoglobulin at a Stainless Steel Surface: An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study", *Journal of Colloid and Interface Science*, **227**, 2 (2000) 452 - 460
- [79] **S. McLaughlin, N. Mulrine, T. Gresalfi, G. Vaio and A. McLaughlin**, "Adsorption of Divalent Cations to Bilayer Membranes Containing Phosphatidylserine", *Journal of General Physiology*, **77** (1981) 445 - 473
- [80] **J.-K. Luey, J. McGuire and R. D. Sproull**, "The Effect of pH and NaCl Concentration on Adsorption of β -lactoglobulin at Hydrophilic and Hydrophobic Silicon Surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, **143**, 2 (1991) 489 - 500
- [81] **J. McGuire, M. C. Wahlgren and T. Arnebrant**, "The Influence of Net Charge and Charge Location on the Adsorption and Dodecyltrimethylammonium Bromide-Mediated Elutability of Bacteriophage T4 Lysozyme at Silica Surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, **170**, 1 (1995) 193 - 202
- [82] **P. Bernabeu and A. Caprani**, "Influence of Surface Charge on Adsorption of Fibrinogen and/or Albumin on a Rotating Disc Electrode of Platinum and Carbon", *Biomaterials*, **11** (1990) 258 - 264
- [83] **B. Guo, J. Anzai and T. Osa**, "Adsorption Behavior of Serum Albumin on Electrode Surfaces and the Effects of Electrode Potential", *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, **44** (1996) 800 - 803
- [84] **Y. Yu and G. Jin**, "Influence of Electrostatic Interaction on Fibrinogen Adsorption on Gold Studied by Imaging Ellipsometry Combined with Electrochemical Methods", *Journal of Colloid and Interface Science*, **283** (2005) 477 - 481
- [85] **Y. Zhu, K. S. Chian, M. B. C.-P. Priyadarshini S. Mhaisalkar and Buddy D. Ratner**, "Protein Bonding on Biodegradable poly(L-lactide-co-caprolactone) Membrane for Esophageal Tissue Engineering", *Biomaterials*, **27**, 1 (2006) 68 - 78
- [86] **D. E. Graham and M. C. Phillips**, "Proteins at liquid interfaces: I. Kinetics of Adsorption and Surface Denaturation", *Journal of Colloid and Interface Science*, **70**, 3 (1979) 403 - 414
- [87] **S. Reiber, R. A. Ryder and I. Wagner**, "Internal Corrosion of Water Distribution Systems", American Water Works Association Research Foundation & DVGW-Technologiezentrum Wasser, Second Edition. American Water Works Association, Denver, CO, 1996
- [88] **J. P. Diard, B. Le Gorrec and C. Montella**, "Cinétique Electrochimique", Hermann, Paris, 1996
-

-
- [89] **J. F. Watts and J. Wolstenholme**, "An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES", John Wiley & Sons Inc., 1st Ed, Chichester, West Sussex, England, 2003
- [90] **R. P. Gupta and S. K. Sen**; "Calculation of multiplet structure of core p -vacancy levels", *Physical Review B*, **10**, 1 (1974) 71 - 77
- [91] **R. P. Gupta and S. K. Sen**; "Calculation of multiplet structure of core p -vacancy levels. II", *Physical Review B*, **12**, 1 (1975) 15 - 19
- [92] **A.R. Pratt and N. S. McIntyre**; "Comment on 'Curve Fitting of Cr 2p Photoelectron Spectra of Cr₂O₃. and CrF₃'", *Surface and Interface Analysis*, **24**, 8 (1996) 529 - 530
- [93] **J. Grimblot**, La Spectroscopie de Photoélectrons induits par Rayons X: XPS-ESCA, dans "L'Analyse de Surface des Solides par Spectroscopies Électroniques et Ioniques avec Problèmes Résolus", Collection Mesures Physiques, Éditions Masson, Paris, (1995)
- [94] **S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn**, "Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths for 31 Materials", *Surface and Interface Analysis*, **11**, 11 (1988) 577 - 589
- [95] **S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn**, "Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. V. Data for 14 Organic Compounds over the 50-2000 eV Range", *Surface and Interface Analysis*, **21**, 3 (1994) 165 - 176
- [96] **V.G. Levich**, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice- Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1962
- [97] **J.-B. Lhoest, M.S. Wagner, C.D. Tidwell, and D.G. Castner**, "Characterization of adsorbed protein films by time of flight secondary ion mass spectrometry", *Journal of Biomedical Materials Research*, **57**, 3 (2001) 432 - 440
- [98] **A. Galtayries, R. Warocquier-Clérout, M.-D. Nagel and P. Marcus**, "Fibronectin adsorption on Fe-Cr alloy studied by XPS", *Surface and Interface Analysis*, **38**, 4 (2006), 186 - 190
- [99] **E. Ünveren, E. Kemnitz, S. Hutton, A. Lippitz and W. E. S. Unger**, "Analysis of Highly Resolved X-Ray Photoelectron Cr 2p Spectra Obtained with a Cr₂O₃ Powder Sample Prepared with Adhesive Tape", *Surface and Interface Analysis*, **36**, 1 (2004) 92 - 95
- [100] **I. Grohmann, E. Kemnitz, A. Lippitz and W. E. S. Unger** "Curve Fitting of Cr 2p Photoelectron Spectra of Cr₂O₃ and CrF₃", *Surface and Interface Analysis*, **23**, 13 (1995) 887 - 891
- [101] **A. Aeimbu, J. E. Castle and P. Singjai**, "Accounting for the Size of Molecules in Determination of Adsorption Isotherms by XPS, Exemplified by Adsorption of Chicken Egg Albumin on Titanium", *Surface and Interface Analysis*, **37**, 13 (2005) 1127 - 1136
- [102] **J. D. Andrade**, X-ray Photoelectron Spectroscopy in "Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers, vol. 1 Surface Chemistry and Physic", (J. D. Andrade Editor), Plenum Press, New York (1985), 105 - 195
- [103] **D. W. Bartlett and P. Y. Coward**, "Comparison of the Erosive Potential of Gastric Juice and a Carbonated Drink *In Vitro*", *Journal of Oral Rehabilitation*, **28**, 11 (2001) 1045-1047
- [104] **J. H. Meurman, J. Toskala, P. Nuutinen and E. Klemetti**, "Oral and Dental Manifestations in Gastroesophageal Reflux Disease", *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology and Endodontology*, **78**, 5 (1994) 583 - 589
- [105] **A. Wiegand, A. Stock, R. Attin, C. Werner and T. Attin**, "Impact of the Acid Flow Rate on Dentin Erosion", *Journal of Dentistry*, **35**, 1 (2007) 21 - 27
- [106] **M. E. Barbour, M. Finke, D. M. Parker, J. A. Hughes, G. C. Allen and M. Addy**, "The Relationship Between Enamel Softening and Erosion Caused by Soft Drinks at a Range of Temperatures", *Journal of Dentistry*, **34**, 3 (2006) 207 - 213
- [107] **R. G. Quivey Jr., W. L. Kuhnert and K. Hahn**, Adaptation of Oral Streptococci to Low pH, in "Advances in Microbial Physiology, Volume 42", Robert K. Poole, Serial Volume Editor, Academic Press Pr (Elsevier Science & Technology), (2000) 239 - 274
-

-
- [108] **A. C. Vieira, A. R. Ribeiro, L. A. Rocha and J. P. Celis**, "Influence of pH and Corrosion Inhibitors on the Tribocorrosion of Titanium in Artificial Saliva", *Wear*, **261**, 9 (2006) 994 - 1001
- [109] **D. Hamm, C.-O. A. Olsson and D. Landolt**, "Effect of Chromium Content and Sweep Rate on Passive Film Growth on Iron–Chromium Alloys Studied by EQCM and XPS", *Corrosion Science*, **44**, 5 (2002) 1009 - 1025
- [110] **C-O. A. Olsson, D. Hamm and D. Landolt**, "Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Studies of the Passive Behavior of Cr in a Sulfuric Acid Solution" *Journal of the Electrochemical Society*, **147**, 7 (2000) 2563 – 2571
- [111] **M. E. Orazem, N. Pébère and B. Tribollet**, "Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data", *Journal of the Electrochemical Society*, **153**, 4 (2006) B129 - B136
- [112] **A. Carnot, I. Frateur, S. Zanna, B. Tribollet, I. Dubois-Brugger and P. Marcus**, "Corrosion Mechanisms of Steel Concrete Moulds in Contact with a Demoulding Agent Studied by EIS and XPS", *Corrosion Science*, **45**, 11 (2003) 2513 - 2524
- [113] **C. Hitz and A. Lasia**, "Experimental Study and Modeling of Impedance of the Her on Porous Ni Electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **500**, 1-2 (2001) 213 - 222
- [114] **J.-B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère and B. Tribollet**, "CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, **51**, 8-9 (2006) 1473 - 1479
- [115] **V. M.-W. Huang, V. Vivier, M. E. Orazem, N. Pébère and B. Tribollet**, "The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of an Ideally Polarized Blocking Electrode", *Journal of the Electrochemical Society*, **154**, 2 (2007) C81-C88
- [116] **V. M.-W. Huang, V. Vivier, I. Frateur, M. E. Orazem and B. Tribollet**, "The Global and Local Impedance Response of a Blocking Disk Electrode with Local Constant-Phase-Element Behavior", *Journal of the Electrochemical Society*, **154**, 2 (2007) C89-C98
- [117] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th Edn, CRC Press, Inc., 1994 - 1995
- [118] **H. Göhr**, "Über Beiträge einzelner Elektrodenprozesse zur Impedanz", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85** (1981) 274 - 280
- [119] **H. Göhr, J. Schaller and C. -A. Schiller**, "Impedance Studies of the Oxide Layer on Zircaloy After Previous Oxidation in Water Vapour at 400°C", *Electrochimica Acta*, **38**, 14 (1993) 1961-1964
- [120] **B. A. Boukamp**, "A Nonlinear Least Squares Fit Procedure for Analysis of Immittance Data of Electrochemical Systems", *Solid State Ionics*, **20**, 1 (1986) 31 - 44
- [121] **V. M.-W. Huang, V. Vivier, M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet**, "The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of a Disk Electrode with Faradaic Reactions, A Global and Local Impedance Analysis", *Journal of the Electrochemical Society*, **154**, 2 (2007) C99-C107
- [122] **G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach and J.H. Sluyters**, "The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the Presence of a Constant Phase Element", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **176**, 1-2 (1984), 275 - 295
- [123] **M. Bojinov**, "The Ability of a Surface Charge Approach to Describe Barrier Film Growth on Tungsten in Acidic Solutions", *Electrochimica Acta*, **42**, 23-24(1997) 3489- 3498
- [124] **G. Beamson and D. Briggs**, in: "High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database", John Wiley & Sons, New York, 1992
- [125] **Y. F. Dufrêne, T. G. Marchal and P. G. Rouxhet**, "Probing the Organization of Adsorbed Protein Layers: Complementarity of Atomic Force Microscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy and Radiolabeling", *Applied Surface Science*, **144-145** (1999) 638 - 643
-

-
- [126] **X. M. He and D. C. Carter**, "Atomic Structure and Chemistry of HSA", *Nature*, **58**, (1992) 209 – 214
- [127] **A. Ithurbide, I. Frateur, A. Galtayries and P. Marcus**, "XPS and flow-cell EQCM study of albumin adsorption on passivated chromium surfaces: Influence of potential and pH", *Electrochimica Acta*, sous presse (accessible en ligne depuis le 10 mai 2007).
- [128] **I. Frateur, L. Lartundo-Rojas, C. Méthivier, A. Galtayries and P. Marcus**, "Influence of bovine serum albumin in sulphuric acid aqueous solution on the corrosion and the passivation of an iron-chromium alloy", *Electrochimica Acta*, **51** (2006) 1550-1557
- [129] **L. Lartundo-Rojas, I. Frateur, A. Galtayries and P. Marcus**, BSA Adsorption on Fe-17Cr in Acid Solution: Electrochemical Behaviour and Surface Composition, in "Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers", A selection of papers from the 9th International Symposium, 27 June-1 July 2005, Paris, (P. Marcus and V. Maurice Editors), ISBN 0444522247, Elsevier, (2006) 357 - 363
- [130] **V. Maurice, W. P. Yang and P. Marcus**, "XPS and STM Investigation of the Passive Film Formed on Cr(110) Single-Crystal Surfaces", *Journal of the Electrochemical Society*, **141**, 11 (1994) 3016 - 3027

LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS ISSUES DE CE TRAVAIL

Publications,

“Influence of bovine serum albumin in sulphuric acid aqueous solution on the corrosion and the passivation of an iron-chromium alloy”

I. FRATEUR, L. LARTUNDO-ROJAS, C. MÉTHIVIER, A. GALTAYRIES, P. MARCUS, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1550-1557.

“Protein adsorption on stainless steel in aqueous solution: an EIS, XPS, and IRRAS study”

I. FRATEUR, L. LARTUNDO-ROJAS, C. MÉTHIVIER, A. GALTAYRIES, P. MARCUS
Proceedings of Eurocorr 2004: «Long Term Prediction & Modelling of Corrosion», Nice, France, 12-16 September 2004, CD-ROM, European Federation of Corrosion, CEFRACOR/SCI, FR (2004), 13 pages.

“BSA adsorption on Fe-17Cr in acid solution: electrochemical behaviour and surface composition”

L. LARTUNDO-ROJAS, I. FRATEUR, A. GALTAYRIES, P. MARCUS, in “Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers”, P. Marcus and V. Maurice (Eds.), Proceedings of the 9th International Symposium (Passivity 9), Paris, France, 27.06-01.07 2005, Elsevier B.V. (ISBN 0444522245), (2006) 357-363.

Communications,

“Influence of BSA in aqueous solution on the corrosion and the passivation of an iron-chromium alloy” (communication orale).

I. FRATEUR, L. LARTUNDO-ROJAS, C. MÉTHIVIER, A. GALTAYRIES, P. MARCUS, EIS-2004: the 6th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Cocoa Beach, Florida, USA, 16-21 May 2004.

“Protein adsorption on stainless steel in aqueous solution: an EIS, XPS, and IRRAS study” (communication orale).

I. FRATEUR, L. LARTUNDO-ROJAS, C. MÉTHIVIER, A. GALTAYRIES, P. MARCUS, Eurocorr 2004: « Long Term Prediction & Modelling of Corrosion », Nice, France, 12-16 September 2004.

“Adsorption d’albumine de sérum bovin sur un alliage Fe-17Cr en solution Na₂SO₄ avec et sans chlorures” (affiche).

L. LARTUNDO-ROJAS, I. FRATEUR, B. TRIBOLLET, S. ZANNA, P. MARCUS, Forum Biodétérioration des Matériaux, Caen, France, 26-27 mai 2005.

“BSA adsorption on Fe-17Cr in acid solution: electrochemical behaviour and surface composition” (affiche).

L. LARTUNDO-ROJAS, I. FRATEUR, A. GALTAYRIES, P. MARCUS, Passivity-9: the 9th International Symposium on the Passivation of Metals and Semiconductors, and the Properties of Thin Oxide Layers, Paris, France, 27 June - 01 July 2005.

“Adsorption d’albumine sur la surface de Fe-17Cr oxydé : influence du potentiel et du pH sur la composition de la surface” (communication orale).

A. GALTAYRIES, L. LARTUNDO-ROJAS, I. FRATEUR, P. MARCUS, 2^{ème} Conférence Francophone des Spectroscopies d’Électrons, ELSPEC 2006, Saclay 3-6 avril 2006.

“Influence of BSA adsorption on the electrochemical behaviour and surface composition of Fe-17Cr in chloride solutions as a function of pH” (affiche).

L. LARTUNDO-ROJAS, I. FRATEUR, A. GALTAYRIES, P. MARCUS, EMCR 2006: the 9th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Dourdan, France, 18-23 juin 2006.

“Adsorption d’albumine sur Fe-17Cr oxydé” (communication orale).

A. GALTAYRIES, L. LARTUNDO-ROJAS, I. FRATEUR, P. MARCUS, Matériaux 2006, Dijon, France, 13-17 novembre 2006.

INFLUENCE DE L'ADSORPTION DE PROTEINE (BSA) SUR LE COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE ET LA COMPOSITION DE SURFACE D'UN ALLIAGE Fe-17Cr EN SOLUTION AQUEUSE

RESUME: L'objectif de ce travail était d'étudier les interactions entre une protéine modèle, l'albumine de sérum bovin (BSA), et la surface d'un acier inoxydable ferritique, le Fe-17Cr, lors des toutes premières étapes de formation de la couche d'oxyde en solution aqueuse. Différents paramètres ont été testés : potentiel (potentiel de corrosion E_{cor} et potentiel passif), pH (compris entre 1,3 et 10) et absence/présence d'ions chlorures en solution. Pour atteindre cet objectif, des méthodes électrochimiques (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)) et la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ont été couplées. En absence de chlorures, les mesures d'impédance révèlent une inhibition de la corrosion par la BSA, à pH 1,3 et E_{cor} . Les analyses XPS montrent que la couche de BSA adsorbée sur la surface d'acier inoxydable (molécules chimiquement intactes ; épaisseur d'environ 4 nm) n'a d'effet ni sur la composition chimique ni sur l'épaisseur des couches d'oxyde et d'hydroxyde. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion mise en évidence à pH 1,3 et E_{cor} est due à la protéine elle-même et non pas à un changement de composition chimique et/ou d'épaisseur des couches de surface. En présence de chlorures (NaCl 0,5M), la protéine accélérerait la corrosion localisée du Fe-17Cr passivé à pH 5,5 ; de plus, le potentiel de piqûration E_p est plus faible quand la passivation et l'exposition à la BSA sont simultanées. Le potentiel de piqûration est d'autant plus cathodique que la quantité de protéine adsorbée est importante.

MOTS CLES : acier inoxydable, protéine, adsorption, corrosion, passivation, SIE, XPS

INFLUENCE OF PROTEIN ADSORPTION (BSA) ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR AND SURFACE COMPOSITION OF A Fe-17Cr ALLOY IN AQUEOUS SOLUTION

ABSTRACT: The aim of this work was to study the interactions between a model protein, the bovine serum albumin (BSA), and the surface of a ferritic stainless steel, Fe-17Cr, during the initial stages of oxide layer formation in aqueous solution. Different parameters have been tested: potential (corrosion potential E_{cor} and passive potential), pH (values ranging from 1.3 to 10), and absence/presence of chloride ions in solution. For this purpose, electrochemical methods (polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS)) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were coupled. In the absence of chlorides, impedance measurements reveal a corrosion inhibition by the BSA at pH 1.3 and E_{cor} . XPS analyses show that the BSA layer adsorbed on the stainless steel surface (chemically intact molecules; thickness of about 4 nm) has no influence either on the chemical composition or on the thickness of the oxide and hydroxide layers. Thus, the corrosion inhibition effect evidenced at pH 1.3 and E_{cor} is due to the protein and not to a change in the chemical composition and/or thickness of the surface layers. In the presence of chlorides (NaCl 0.5M), the protein accelerates the localized corrosion of the passivated Fe-17Cr alloy at pH 5.5; moreover, the pitting potential E_p is lower when passivation and exposure to the BSA are simultaneous. The pitting potential is all the more cathodic as the amount of adsorbed protein is large.

KEYWORDS: stainless steel, protein, adsorption, corrosion, passivation, EIS, XPS