



**HAL**  
open science

# Premières étapes d'oxydation d'un acier inoxydable austénitique et influence sur la passivation

Li Ma

► **To cite this version:**

Li Ma. Premières étapes d'oxydation d'un acier inoxydable austénitique et influence sur la passivation. Autre. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. NNT : 2019PSLEC034 . tel-03204054

**HAL Id: tel-03204054**

**<https://pastel.hal.science/tel-03204054v1>**

Submitted on 21 Apr 2021

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

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

**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE L'UNIVERSITÉ PSL**

Préparée à Chimie ParisTech

**Premières étapes d'oxydation d'un acier inoxydable austénitique et influence sur la passivation**

Soutenue par

**Li MA**

Le 11 Octobre 2019

École doctorale n°388

**Chimie Physique et Chimie  
Analytique de Paris Centre**

Spécialité

**Chimie Physique**

Composition du jury :

Claire-Marie PRADIER Directrice de Recherche, UPMC	<i>Présidente</i>
Bruno DOMENICHINI Professeur, Université de Bourgogne	<i>Rapporteur</i>
Vincent FOURNEE Directeur de Recherche, Université de Lorraine	<i>Rapporteur</i>
Anne-Sophie MAMEDE Maître de conférences, ENSCL	<i>Examinatrice</i>
Frédéric WIAME Maître de conférences, Chimie ParisTech	<i>Examineur</i>
Philippe MARCUS Directeur de Recherche, Chimie ParisTech	<i>Directeur de thèse</i>



---

## Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés dans l'équipe de Physico-Chimie des Surfaces (PCS) de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP)/CNRS (UMR 8247), à Chimie ParisTech (ENSCP) de l'Université Paris-Sciences-et-Lettres (PSL) sous la direction de Monsieur Philippe Marcus, Monsieur Vincent Maurice, et Monsieur Frédéric Wiame.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Philippe Marcus, Directeur de Recherche au CNRS, et responsable du groupe de Physico-Chimie des Surfaces, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je voudrais exprimer ma sincère gratitude à Monsieur Vincent Maurice, Directeur de Recherche au CNRS, qui s'est investi dans ce travail. Sa disponibilité, ses compétences scientifiques, ses conseils m'ont apporté une aide inestimable dans ce travail.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Frédéric Wiame, Maître de Conférences à l'ENSCP, qui fut mon responsable direct, pour m'avoir fait partager toutes ses compétences techniques et scientifiques qui ont contribué à ma formation intellectuelle. Je le remercie également pour sa rigueur et son perfectionnisme.

Mes remerciements vont aussi à Madame Anne Tan et Madame Suzanne Koublanou pour leur aide administrative et leur disponibilité.

Un grand merci aux doctorants, aux post-docs, et aux stagiaires pour la belle ambiance au sein du bureau. Particulièrement, Emna, Rémi, Jun Tao, Svetlana, Marion, Elise, Pauline, Hu Chen, Mohamed, Anne-ilham, Zuocheng, Xiaocui, Camille, Luntao, Sagar, Zhanyu, Meicheng pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Je suis reconnaissante à China Scholarship Council (CSC) pour ma bourse de thèse (n° 201606380129).

Enfin, je remercie très particulièrement tous les membres de ma famille et Pudding pour leur soutien inébranlable et leur aide sans faille.

## Cycle de vie

Je me promène sur la lune,  
Endurant la suffocation.  
Je vois des étoiles filantes,  
Détaché de la maille et subissant une oppression.  
Évanescence, imparable.

Je me couche dans la lacune,  
À force de modification.  
Je livre une lutte féroce et incessante,  
Bien que dévoré par les explosions.  
Endommagement, indéfinissable.

Je me sens dans le four d'infortune,  
Proche de l'évaporation.  
Je suis repoussé par les traces attaquantes,  
Voire la ségrégation.  
Remplacement, misérable.

Je me déplace sur la lagune,  
Grâce à la reconstruction.  
Je fais une rêverie brûlante,  
Après les afflictions.  
Renaissance, inépuisable.

Marie, le 25 janvier 2017

---

# TABLE DES MATIÈRES

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
Contexte . . . . .	1
Objectifs et stratégie . . . . .	2
Plan . . . . .	3
<b>1 État de l'art</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction sur les aciers inoxydables . . . . .	5
1.2 Oxydation des métaux purs : Fe, Cr, Ni . . . . .	7
1.2.1 Structure des oxydes . . . . .	7
1.2.1.1 Oxydes de fer . . . . .	7
1.2.1.2 Oxydes de chrome . . . . .	10
1.2.1.3 Oxydes de nickel . . . . .	10
1.2.2 Composition chimique du film d'oxyde formé sur fer . . . . .	10
1.2.3 Structure du film d'oxyde formé sur fer . . . . .	12
1.3 Oxydation de l'acier inoxydable . . . . .	13
1.3.1 Composition chimique du film d'oxyde formé sur acier inoxydable . . . . .	13
1.3.2 Structure du film d'oxyde formé sur acier inoxydable . . . . .	15
1.3.3 Effet des éléments minoritaires sur l'oxydation . . . . .	16
1.4 Passivation des métaux purs : Fe, Cr, Ni . . . . .	16
1.4.1 Passivation du fer . . . . .	16
1.4.2 Passivation du chrome . . . . .	17
1.4.3 Passivation du nickel . . . . .	17
1.5 Passivation de l'acier inoxydable . . . . .	17
1.5.1 Composition chimique du film passif formé sur acier inoxydable . . . . .	19
1.5.2 Structure du film passif formé sur acier inoxydable . . . . .	19
<b>2 Techniques d'analyse et conditions expérimentales</b>	<b>23</b>
2.1 Techniques d'analyse . . . . .	23
2.1.1 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) . . . . .	23
2.1.2 Microscopie à effet tunnel (STM) . . . . .	26
2.1.3 Diffraction d'électrons lents (LEED) . . . . .	29
2.2 Appareils utilisés . . . . .	31
2.2.1 Plateforme expérimentale . . . . .	31
2.2.2 Spectromètre XPS . . . . .	32
2.2.3 Microscope STM . . . . .	36
2.2.4 Diffractomètre LEED . . . . .	36
2.2.5 Potentiostat . . . . .	37

2.3	Conditions expérimentales . . . . .	37
2.3.1	Préparation des échantillons . . . . .	37
2.3.1.1	Polissage . . . . .	37
2.3.1.2	Nettoyage sous UHV . . . . .	38
2.3.2	Conditions de l'oxydation initiale . . . . .	38
2.4	Protocole expérimental . . . . .	39
2.4.1	Oxydation initiale sous UHV . . . . .	39
2.4.1.1	Traitement des données XPS . . . . .	39
2.4.1.2	Traitement des données STM . . . . .	43
2.4.2	Traitement en boîte à gants . . . . .	44
<b>3</b>	<b>Caractérisation de surface non-oxydée</b>	<b>47</b>
3.1	Mesures de composition . . . . .	48
3.1.1	Surfaces native et non-oxydée . . . . .	48
3.1.2	Ségrégation de l'azote . . . . .	49
3.2	Mesures morphologiques et structurales . . . . .	51
3.2.1	Reconstruction de la surface initiale . . . . .	52
3.2.2	Surface reconstruite de désorientation réduite . . . . .	55
3.3	Conclusion sur la surface non-oxydée . . . . .	62
<b>4</b>	<b>Oxydation initiale étudiée par XPS</b>	<b>65</b>
4.1	Cinétique d'oxydation et expositions choisies . . . . .	66
4.2	Surface oxydée . . . . .	68
4.2.1	Composition de la surface oxydée . . . . .	68
4.2.2	Modèle de surface stratifiée . . . . .	73
4.2.2.1	Calculs des épaisseurs et concentrations du film d'oxyde . . . . .	73
4.2.2.2	Profil schématique . . . . .	75
4.3	Conclusion sur l'oxydation initiale étudiée par XPS . . . . .	81
<b>5</b>	<b>Oxydation initiale étudiée par STM</b>	<b>83</b>
5.1	Premières étapes d'oxydation à RT . . . . .	84
5.2	Premières étapes d'oxydation à 250°C . . . . .	86
5.2.1	Phase de germination des oxydes . . . . .	86
5.2.2	Croissance 2D de la couche d'oxydes . . . . .	91
5.2.3	Croissance 3D des îlots d'oxydes . . . . .	94
5.3	Conclusion sur l'oxydation initiale étudiée par STM . . . . .	99
<b>6</b>	<b>Passivation électrochimique et effets de la pré-oxydation</b>	<b>101</b>
6.1	Passivation électrochimique en milieu acide sulfurique . . . . .	102
6.2	Surfaces pré-oxydées et passivées étudiées par XPS . . . . .	103
6.2.1	Partant de la surface non pré-oxydée sous UHV . . . . .	104
6.2.2	Partant de la surface pré-oxydée sous UHV . . . . .	106
6.2.3	Modèle de films d'oxyde . . . . .	110
6.2.3.1	Modèle bi-couche . . . . .	110
6.2.3.2	Modèle mono-couche . . . . .	112
6.2.4	Discussion sur les résultats XPS . . . . .	113
6.3	Surfaces pré-oxydées et passivées étudiées par STM . . . . .	114
6.4	Conclusion sur la passivation électrochimique . . . . .	118

---

<b>Conclusions générales et perspectives</b>	<b>121</b>
<b>Annexes</b>	<b>125</b>
A1 Reconstruction des spectres XPS Fe 2p, Cr 2p et N 1s . . . . .	125
A2 Spectres XPS Ni 2p et O 1s sans décomposition . . . . .	143
A3 Tableau de concentrations des composantes . . . . .	155
<b>Liste des abréviations</b>	<b>171</b>





---

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## Contexte

La durée de vie des métaux et des alliages est souvent limitée par les réactions d'oxydation/corrosion, induites par l'environnement, à la surface du matériau. Le coût de la dégradation des matériaux par corrosion est estimé à plus de 3% du PIB mondial [1], et l'amélioration de la durabilité des matériaux nécessite une bonne compréhension de la structure de la surface et de la réactivité à l'échelle nanométrique ou atomique afin de mieux contrôler les mécanismes d'initiation de la corrosion.

Les aciers inoxydables (alliages à base de Fe-Cr) sont largement utilisés en raison de leur haute résistance à la corrosion résultant de la formation d'une couche continue et protectrice d'oxyde à la surface, le film passif. De nombreuses études analytiques de surface ont montré que le film passif n'avait que quelques nanomètres d'épaisseur et qu'il était très enrichi en espèces oxyde/hydroxyde de Cr(III) [2–14]. Des études à l'échelle nanométrique sur les aciers inoxydables austénitiques ont récemment suggéré que l'enrichissement en Cr, le facteur clé de la résistance à la corrosion, pourrait ne pas être homogène dans le film d'oxyde [15, 16]. Le mécanisme de pré-passivation par lequel l'oxyde natif se forme initialement, le plus souvent dans l'air, peut produire des hétérogénéités d'enrichissement à l'origine de la défaillance de la résistance à la corrosion et de l'initiation de la corrosion localisée. Par conséquent, la distribution de l'enrichissement en chrome dans le film passif est considérée comme un facteur crucial pour les propriétés de barrière du film passif et un facteur clé pour une passivité efficace à l'échelle nanométrique. La formation et la distribution résultante d'espèces d'oxydes et d'hydroxydes de Cr(III) ont lieu dès les toutes premières étapes de l'oxydation, ce qui signifie que les modifications de surface intervenant lors d'une oxydation très précoce pourraient déterminer le comportement de la résistance à la corrosion de la surface passivée et sa défaillance locale [17, 18]. Cependant, à notre connaissance, il n'existe pratiquement aucune étude sur l'hétérogénéité des surfaces d'aciers inoxydables à petites échelles de temps et d'espace lors de l'oxydation initiale. Il apparaît donc essentiel d'examiner en détail les étapes initiales de l'oxydation (c'est-à-dire la pré-passivation) de la surface de l'alliage dans des conditions de température et d'exposition bien contrôlées, ainsi que les mécanismes gouvernant l'enrichissement en Cr.

La plupart des études précédentes sur l'oxydation initiale du fer pur et des alliages à base de fer (principalement des alliages de Fe-Cr) [17–19] ont été réalisées avec une approche d'analyse de la surface dans des conditions d'ultra-haut vide (UHV), car cette approche permet un contrôle maximal de l'état de surface et des conditions d'oxydation qui sont des facteurs essentiels pour l'étude de la réactivité de la surface et du mécanisme de croissance des films d'oxydes ultra-minces. Les aciers inoxydables polycristallins, en tant que matériau métallique le plus utilisé dans les industries, ont suscité une grande

attention dans le domaine de la recherche. Cependant, l'étude sur la surface monocristalline peut apporter une compréhension plus détaillée de la composition du film d'oxyde et du processus de formation des espèces lors de l'oxydation, en évitant la complexité engendrée par des orientations cristallographiques différentes, des joints de grains, des particules de phases différentes ou des impuretés. Les échantillons monocristallins d'alliage Fe-Cr-Ni peuvent donc nous offrir des connaissances plus fondamentales. En revanche, peu d'études ont été menées sur les monocristaux d'acier inoxydable [5, 16, 18, 20, 21].

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est couramment appliquée pour analyser les états et la composition chimiques des surfaces. De nombreuses analyses XPS ont fourni des références sur les états chimiques des métaux Cr, Fe et Ni, ainsi que de leurs divers oxydes [2–14, 16, 20, 22–28]. Pour la composition de la surface de l'alliage, il a été conclu par les travaux antérieurs axés sur la proportion d'oxydes de chrome et d'oxydes de fer formés que la formation d'oxydes de chrome était favorisée thermodynamiquement, tandis que celle d'oxydes de fer était contrôlée cinétiquement pendant l'oxydation [29, 30]. La stratification des films d'oxydes peut être analysée par XPS résolue en angle (ARXPS). Par exemple, Castle *et al.* [28] ont déterminé la distribution en profondeur des espèces d'oxydes selon un modèle de surface déterminé à partir de mesures ARXPS. Cependant, il n'existe pratiquement pas d'analyse de stratification de la surface lors des toutes premières étapes de l'oxydation.

Les altérations topographiques des surfaces et l'hétérogénéité des mécanismes d'oxydation peuvent être étudiées par microscopie à effet tunnel (STM) aux échelles nanométrique et atomique. Jusqu'à présent, très peu d'études sur la structure des surfaces d'aciers inoxydables monocristallins ont été réalisées [5, 18, 20, 21, 31–34]. En ce qui concerne les études par STM sur acier inoxydable, aucune d'entre elles n'a abordé en détail les mécanismes d'oxydation initiale et de croissance de la couche d'oxyde à l'échelle atomique.

Des études précédentes ont également montré que la température d'oxydation et l'exposition à l'oxygène étaient deux facteurs clés pour le taux d'oxydation, la composition superficielle et la structure des oxydes [17, 21, 32, 35, 36]. La plupart des travaux précédents ont été effectués à température ambiante (RT : *room temperature*) [18, 32, 37, 38] et autour de 300°C [17, 21, 38], cette dernière en raison de sa pertinence industrielle. Cependant, aucune étude d'oxydation des alliages Fe-Cr-Ni n'a été menée systématiquement à différentes températures.

La ségrégation de l'azote a été observée dans certaines études sur l'acier inoxydable contenant de l'azote en faible quantité [17, 39–41] et entraîne la formation de nitrure de chrome en surface. Certains auteurs ont déduit que la co-ségrégation de chrome et d'azote pouvait augmenter la proportion d'oxydes de chrome en surface [42].

Par ailleurs, l'étude de l'origine de la corrosion localisée nécessite d'identifier les modifications chimiques et structurales engendrées par la passivation électrochimique en milieu aqueux afin de comprendre la relation entre les hétérogénéités des films d'oxyde et les sites préférentiels de l'initiation de la corrosion localisée. La passivation des films d'oxyde préparés sous UHV est donc particulièrement intéressante à étudier.

## Objectifs et stratégie

Cette étude vise à comprendre les mécanismes d'oxydation de l'acier inoxydable dans des conditions bien contrôlées et l'influence des surfaces pré-oxydées sur la passivation électrochimique. En établissant les liens entre la composition chimique et la topographie de la surface oxydée à l'échelle nanométrique et atomique, et les propriétés de résistance à

la corrosion, les résultats obtenus pourraient être utilisés pour élucider la nature locale de l'amorçage de la corrosion localisée des aciers inoxydables.

Dans ce travail, nous avons utilisé les techniques XPS, STM et LEED (Diffraction d'électrons lents) pour étudier l'hétérogénéité de la composition et des altérations topographiques et structurales lors de l'oxydation initiale d'une surface austénitique monocristalline de Fe-18Cr-13Ni(100), choisie comme surface modèle d'un acier inoxydable austénitique de type AISI 304. Les modifications engendrées par passivation électrochimique ont ensuite été étudiées par ces techniques.

Les conditions d'oxydation (pression d'oxygène et température) ont été choisies en considérant différents facteurs, comme la ségrégation d'éléments minoritaires et la cinétique d'adsorption d'oxygène. Dans le système UHV, ces conditions d'oxydation ont été appliquées sur la surface de Fe-18Cr-13Ni(100). La composition chimique des films d'oxyde formés en surface a été analysée par XPS, et les analyses topographiques structurales ont été réalisées par STM et LEED. Même s'il y a beaucoup de données bibliographiques sur l'oxydation du fer pour ce type d'analyses, il existe peu de preuves sur les identifications des formes d'oxyde, et il existe encore peu de connaissances sur la surface propre ou oxydée d'un alliage base fer. Ensuite, les surfaces métalliques et les films d'oxyde préparés sous UHV sont traités électrochimiquement en milieu corrosif (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dans une boîte à gants directement connectée à la plateforme UHV. Les films passifs ont également été examinés par XPS, STM et LEED. En combinant les résultats de composition, de morphologie et structure, la nature locale des surfaces oxydées et passivées peut être identifiée à différentes phases de réaction.

Nos travaux pourraient contribuer à élucider l'origine des hétérogénéités dans le film d'oxyde et leurs effets sur l'initiation de la corrosion localisée de l'acier inoxydable austénitique. Ces nouvelles connaissances sur les traitements de surface des alliages Fe-Cr-Ni visent à permettre d'améliorer la résistance à l'initiation de la corrosion localisée de l'acier inoxydable.

## Plan

Cette thèse est organisée en six chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique de travaux réalisés sur les oxydes formés sur les métaux purs fer, chrome et nickel, et sur les oxydations initiales et les passivations d'alliages Fe-Cr et Fe-Cr-Ni. Il résume les travaux d'études sur la composition, l'épaisseur, la topographie et la structure des films d'oxyde et des films passifs.

Le deuxième chapitre présente les techniques d'analyse et les conditions expérimentales utilisées dans ce travail. La caractérisation chimique des surfaces est réalisée par XPS. La morphologie atomique ou nanométrique et la structure des surfaces sont examinées par STM et LEED, respectivement. Ce chapitre présente également la méthode de préparation de la surface de l'échantillon dans la plateforme UHV et la boîte à gants connectée.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la composition et la morphologie de la surface initiale non-oxydée, préparée par cycles de bombardements et recuits sous UHV. Les résultats présentent l'enrichissement en chrome et azote de la surface et la reconstruction atomique ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )R45° du premier plan atomique. L'auto-organisation des lacunes en terrasses a été également observée. Les sites préférentiels de localisation du nitrure de chrome ségrégré après recuit sont présentés.

Le quatrième chapitre présente des modifications compositionnelles induites par faibles expositions à l'oxygène (< 400 L) sous UHV de l'alliage Fe-18Cr-13Ni monocristallin

orienté (100), étudiées par XPS. Ce chapitre inclut les résultats de la cinétique d'oxydation initiale ( $< 100$  L) mesurée par XPS *in situ* en temps réel, et la variation des surfaces oxydées et stratifiées en fonction de l'exposition à l'oxygène. Nous présentons également le mécanisme de compétition entre les oxydations du fer et du chrome à très faibles expositions ( $< 30$  L).

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude par STM des modifications morphologiques au cours d'oxydations initiales sous UHV. Deux phases d'oxydation initiale, la germination et la croissance d'oxydes, ont été suivies par STM. Les composantes d'oxyde sont identifiées d'après les structures atomiques observées dans les images STM à haute résolution et les résultats XPS. L'hétérogénéité résultant de l'enrichissement en Cr de la surface en cours d'oxydation est discutée ainsi que la nanostructure du film d'oxyde en comparant différentes surfaces oxydées.

Le sixième chapitre présente l'étude de films d'oxyde obtenus par exposition à différents environnements (à l'air, dans la boîte à gants et dans l'électrolyte acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), partant d'une surface non-oxydée et d'une surface pré-oxydée en UHV. Les traitements électrochimiques de ces surfaces ont été effectués dans la boîte à gants. Le rôle de  $\text{H}_2\text{O}$  et l'influence de la pré-oxydation sur la passivation sont discutés à l'aide de la comparaison des résultats XPS et STM.

Une conclusion générale clôt la présentation de ce mémoire.

---

---

# CHAPITRE 1

---

## ÉTAT DE L'ART

### 1.1 Introduction sur les aciers inoxydables

D'après la définition de la norme NF EN 10020, les aciers inoxydables sont des alliages métalliques à base de fer qui contiennent au minimum 10,5% en masse de chrome et au maximum 1,2% de carbone. Il existe plus de cent nuances d'acier inoxydable [43]. Les aciers inoxydables peuvent être distingués par leur composition chimique, leur structure cristalline, ou leurs principales propriétés d'utilisation. La présence de chrome induit la formation en surface d'une couche protectrice d'oxyde enrichie en chrome qui lui confère la résistance à la corrosion. Le nickel ajouté améliore les propriétés mécaniques et la ductilité. De plus, pour des températures supérieures à la température ambiante, le molybdène ou le titane peuvent renforcer la stabilité de l'alliage. Les éléments d'addition dans l'acier sont classifiés en deux types : les éléments alphas (comme le chrome, et le molybdène) favorisant une structure cristalline ferritique (cubique centrée : CC) ; les éléments gammas (comme le nickel) favorisant une structure cristalline austénitique (cubique à faces centrées : CFC). Cette variété de compositions et structures doit être prise en compte dans le choix de la nuance de l'acier inoxydable.

Le diagramme de phase du système Fe-Cr-Ni (figure 1.1) indique la structure d'un acier à 18% de chrome à différentes températures en fonction de la teneur en Ni. La structure cristalline dépend de la température et de la teneur en nickel. Dans la région de l'austénite, la stabilité augmente avec la concentration en nickel.

Les aciers inoxydables se classent en général en quatre grandes familles (tableau 1.1) fondées sur la structure cristalline (selon la norme européenne EN 10088). Les aciers inoxydables martensitiques possèdent des propriétés mécaniques élevées, et sont surtout utilisés dans l'outillage, les outils de coupe, et les ressorts. Les aciers ferritiques obtenus lorsqu'on ajoute des stabilisants tels que le titane, ou le zirconium sont appelés les ferritiques stabilisés. Grâce à sa haute teneur en chrome, ces alliages présentent une bonne résistance

TABLEAU 1.1 – Composition chimique de l'acier inoxydable d'après EN 10088

Désignation de l'acier inoxydable	Éléments (% en masse)				
	Carbone	Chrome	Molybdène	Nickel	Azote
Martensitique	$\leq 0,1$	10,5 – 17	\	\	\
Ferritique	0,02 – 0,06	10,5 – 29	$\leq 4$	\	\
Austénitique	0,015 – 0,1	16 – 18	$\leq 4$	8 – 13	\
Duplex	\	20 – 23	$\leq 4$	1 – 7	0,12 – 0,4

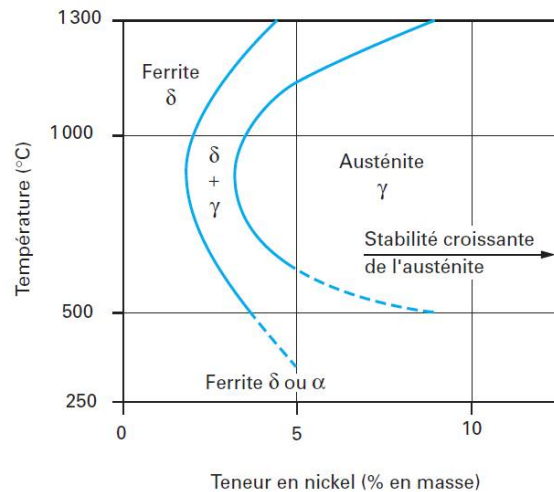


FIGURE 1.1 – Structure d'un acier à 18wt% de chrome.

à la corrosion en milieu agressif, mais une faible malléabilité. Couramment, ces nuances sont considérées comme des produits d'enveloppe et de structure. Les austénitiques sont les aciers inoxydables les plus utilisés qui représentent 70% de la production mondiale. Les duplex ont des structures biphasées d'austénite et de ferrite dont les caractéristiques mécaniques sont plus élevées que celles des aciers inoxydables austénitiques ou ferritiques. Cependant, la température d'emploi est généralement limitée à des températures inférieures à 300°C.

La présence de nickel permet d'améliorer la résistance à la corrosion, et la ductilité. Le molybdène donne encore une meilleure résistance à la corrosion et aussi une stabilité de l'alliage à haute température. Au cours des dernières années, le prix du nickel a augmenté considérablement en raison de facteurs de stock du marché qui ont beaucoup affecté le coût des austénitiques [44].

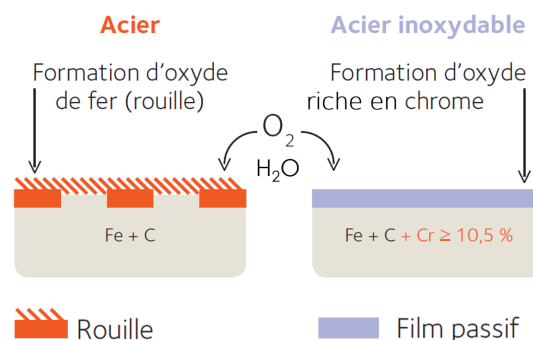


FIGURE 1.2 – Réaction de l'acier et de l'acier inoxydable au contact de l'oxygène [43].

La corrosion des métaux est une dégradation par voie chimique ou électrochimique par réaction avec un oxydant présent dans l'environnement à l'interface métal/milieu extérieur. Il existe plusieurs formes de corrosion, y compris deux grandes catégories : la corrosion généralisée et la corrosion localisée. La corrosion généralisée est appelée uniforme en raison d'une même vitesse sur toute la surface entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de métal dans le milieu corrosif.

Les différents types de corrosion localisée sont catégorisés par le mécanisme : corrosion intergranulaire, corrosion par piqûre, corrosion caverneuse, corrosion sous contrainte.

Dans le cas d'un acier inoxydable, une couche passive riche en oxydes de chrome (figure 1.2) protectrice et auto-régénérante est créée à la surface. Elle protège le métal contre la corrosion généralisée.

Le schéma de la corrosion par piqûre est donné à la figure 1.3. Après rupture locale de la couche passive, la piqûre peut s'initier et pénétrer la phase métallique. Deux cas peuvent se présenter, soit le métal se repassive, soit les chlorures attaquent le métal de base en provoquant la croissance de la piqûre. Donc, la passivité du métal joue un rôle important pour la corrosion.

Les principaux paramètres [43] qui influent sur le processus de corrosion localisée sont

- le milieu : concentration, pH, impureté, etc ;
- le matériau : composition, élaboration, etc ;
- la conception : état de surface, sollicitation mécanique, etc ;
- le temps : vieillissement de la structure, fréquence de l'entretien, etc ;
- la température.

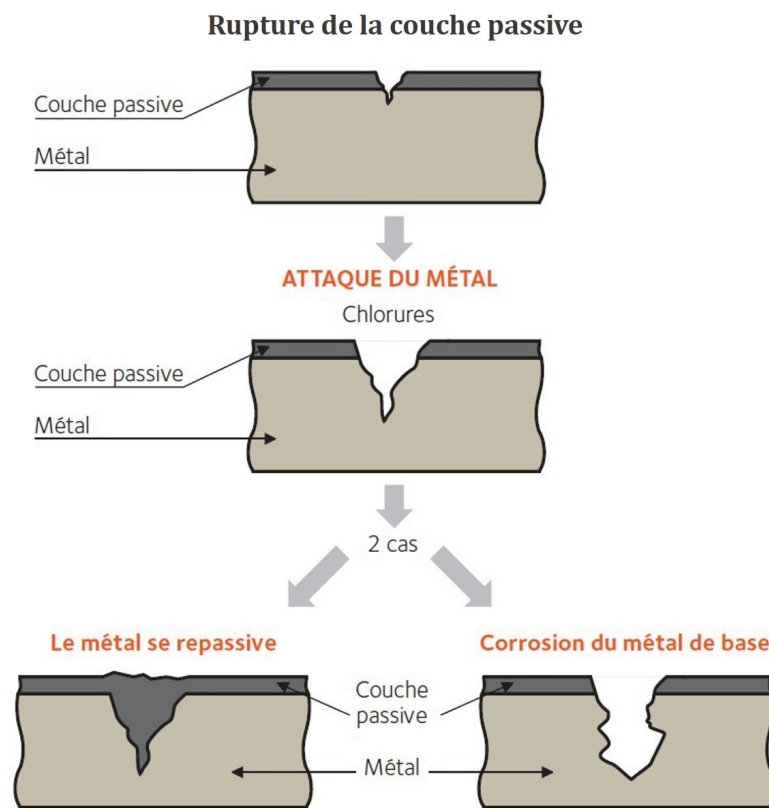


FIGURE 1.3 – Schéma de corrosion par piqûre [43].

## 1.2 Oxydation des métaux purs : Fe, Cr, Ni

### 1.2.1 Structure des oxydes

#### 1.2.1.1 Oxydes de fer

La figure 1.4 présente le diagramme de phase pour le système fer-oxygène. Il existe trois oxydes de fer en fonction du pourcentage d'oxygène et de la température.



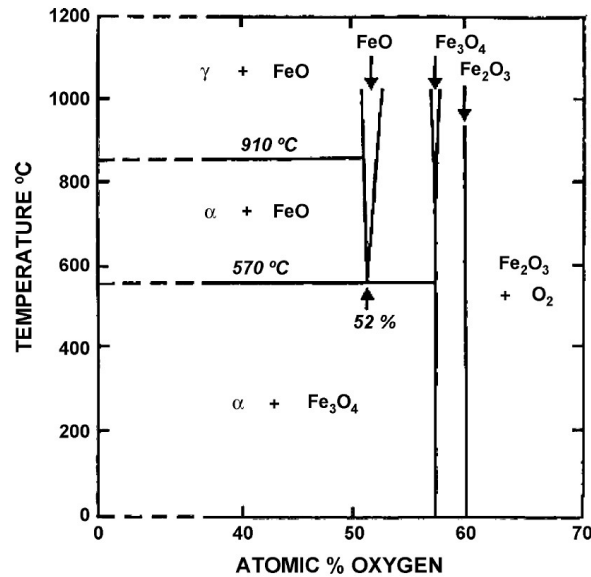


FIGURE 1.4 – Diagramme de phase pour le système fer-oxygène (Talbot *et al.* [45]).

### Oxyde ferreux (FeO)

La forme minérale de FeO est la wüstite (noir). Un cristal parfait de FeO a une structure de type NaCl, son réseau de Bravais est cubique à faces centrées (CFC) avec un paramètre de maille de 4,28 Å et la base comporte un atome de fer et un atome d'oxygène (figure 1.5 (a)) [46]. Le cation  $\text{Fe}^{2+}$  occupe les sites octaédriques des anions d'oxygène (figure 1.5 (b)). L'oxyde ferreux est non-stoechiométrique par déficit en  $\text{Fe}^{2+}$ . Ce sont des défauts de Schottky. L'apparition d'une lacune aboutit à la formation de deux ions  $\text{Fe}^{3+}$  pour conserver l'électronéutralité, et la présence des lacunes favorise l'oxydation par voie sèche. Donc, la formule chimique de l'oxyde ferreux s'écrit  $\text{Fe}_x\text{O}$  (avec  $x$  entre 0,84 à 0,95).

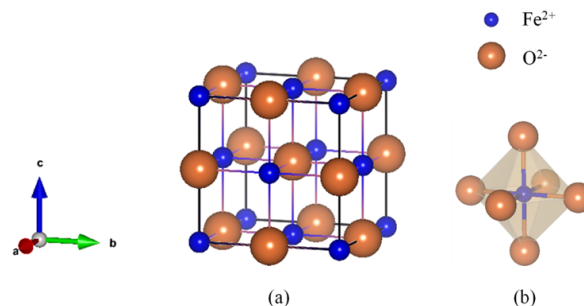


FIGURE 1.5 – (a) Structure de FeO de type NaCl, et (b) sites octaédriques d'oxygène.

Cet oxyde lacunaire est thermodynamiquement instable pour une température inférieure à 570°C, il peut être décomposé en fer métallique et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La formation d'une couche de FeO a pu être constatée sur la surface d'un cristal de fer  $\alpha$  [46].

### Oxyde ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Connu sous le nom d'hématite sous sa forme minérale,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est stable et il a la couleur de la rouille sous la forme pulvérulente ou grise/noir sous la forme cristallisée.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sont deux phases cristallisées stables.

- 1)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hématite)

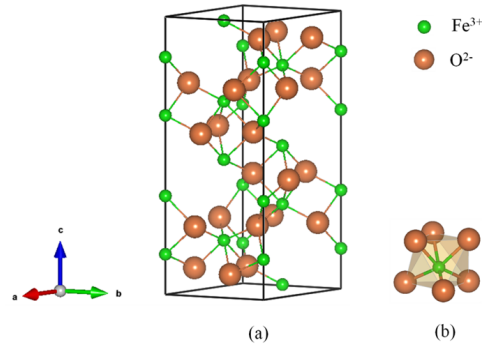


FIGURE 1.6 – (a) Structure de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de type corindon, et (b) sites octaédriques d'oxygène.

L'hématite rouge qui est l'oxyde de fer le plus courant a une structure rhomboédrique de type corindon  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (figure 1.6 (a)) avec un paramètre de maille de 5,04 Å [46]. Le taux d'occupation des sites octaédriques est de 2/3 (figure 1.6 (b)). Il peut être facilement préparé par thermolyse et précipitation en phase liquide.

## 2) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghémite)

La maghémite adopte la même structure spinelle (paramètre de maille de 8,30 Å) que celle de la magnétite (voir ci-après) et sa spinelle lacunaire est associée à la formule de  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{III}}_{5/3}\square_{1/3})\text{O}_4$ , où  $\square$  représente la lacune cationique [46]. Elle est obtenue par oxydation de la magnétite.

## Oxyde magnétique ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

La magnétite est un oxyde mixte noir dont la formule s'écrit parfois  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a une structure spinelle (figure 1.7 (a)) avec un paramètre de maille de 8,38 Å [46]. Elle contient 8 mailles cubiques à faces centrées d'ions  $\text{O}^{2-}$ , résultant en 32 sites d'atomes d'oxygène qui créent 32 sites octaédriques et 64 sites tétraédriques. Puisque  $\text{Fe}^{2+}$  est plus stabilisé en champ octaédrique qu'en champ tétraédrique,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  occupent chacun 1/4 de sites octaédriques (soit 8 cations  $\text{Fe}^{2+}$  et 8 cations  $\text{Fe}^{3+}$ ), et  $\text{Fe}^{3+}$  occupe un huitième des sites tétraédriques (8 cations  $\text{Fe}^{3+}$ ). Par conséquent,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est d'une structure spinelle inverse de formule  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{tétra}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})_{\text{octa}}\text{O}_4$ .

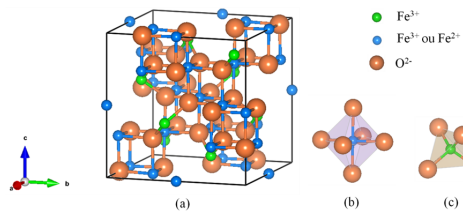


FIGURE 1.7 – (a) Structure spinelle de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (b) sites octaédriques, et (c) sites tétraédriques.

La structure cristalline de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est dérivée de la structure de  $\text{FeO}$  (CFC). Sur 4 ions  $\text{Fe}^{2+}$  (dans les sites octaédriques), l'un est absent (c'est-à-dire une lacune), l'un reste inchangé, les deux autres sont oxydés sous la forme  $\text{Fe}^{3+}$ . De plus, un ion  $\text{Fe}^{3+}$  reste en site octaédrique, alors que l'autre passe en position tétraédrique.



$\text{Fe}_3\text{O}_4$  peut être préparé par réduction de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sous atmosphère de CO. Il peut être oxydé en  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  par calcination sous oxygène.

### 1.2.1.2 Oxydes de chrome

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  est l'un des principaux oxydes du chrome. Il possède une structure corindon comme  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (voir la figure 1.6) avec des paramètres de maille hexagonale de 4,951 Å pour a et b, 13,566 Å pour c [47]. Massoud [47] a montré que le réseau cristallin mesuré sur la surface passivée de Fe-18Cr-13Ni (100) par EC-STM (*electrochemical scanning tunneling microscope*) est de symétrie hexagonale, et qu'il est en bon accord avec le sous réseau d'oxygène de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (0001). La figure 1.8 présente la maille hexagonale orienté (0001) de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  avec un paramètre de 4,961 Å [48].

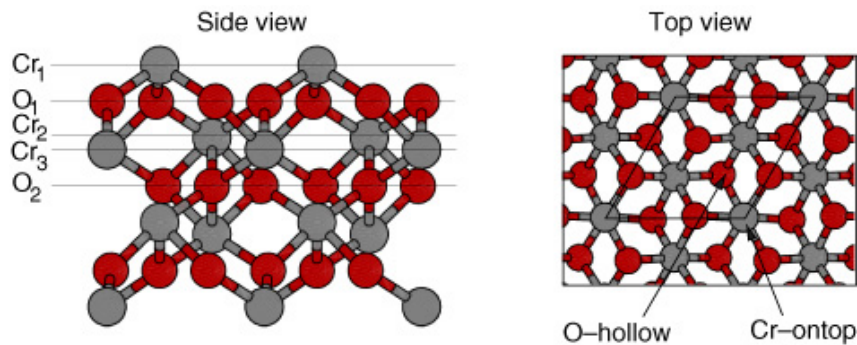


FIGURE 1.8 – Vue de profil et vue de dessus de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (0001) [49].

La chromite, adoptant de formule chimique  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , est le principal minerai de chrome de l'industrie. Il a une structure spinelle directe sous la formule  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{tétra}}(\text{Cr}^{\text{III}}_2)_{\text{octa}}\text{O}_4$ , et son paramètre de maille est 8,38 Å [46].

### 1.2.1.3 Oxydes de nickel

La structure du nickel métallique est cubique à faces centrées avec un paramètre de maille de 3,52 Å. NiO présente une structure NaCl identique à celle de FeO (figure 1.5) avec un paramètre de maille de 4,17 Å.

## 1.2.2 Composition chimique du film d'oxyde formé sur fer

### Exposition à l'air

Un film d'oxyde natif se forme à l'air. D'après les résultats XPS (tableau 1.2), le film natif formé sur le fer métallique est constitué d'oxydes après exposition à l'air sec, et d'hydroxydes dans un environnement humide. En général, l'épaisseur du film augmente avec le temps d'exposition et la température, mais il diminue avec l'humidité. Une explication proposée par Jussila *et al.* [19] est la formation d'hydroxyde de fer au contact de l'eau qui empêche la diffusion de la couche de fer métallique vers la région d'oxydes.

Selon Mathieu *et al.* [51], le film d'oxyde formé à l'air sec est  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Mais Grosvenor *et al.* [50] ont proposé un modèle de tricouche pour la structure du film. Selon leur modèle, le film FeO formé initialement sur la surface du fer se décompose en donnant une couche de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  formée au contact du métal et une couche mince externe de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ce résultat est confirmé par Bhargava [52]. Le diagramme de phases pour le système fer-oxygène est

TABLEAU 1.2 – Composition chimique et épaisseur du film natif formé sur le fer exposé à l'air ; RT : température ambiante.

Échantillon	Conditions d'oxydation		Composition du film d'oxyde	Épaisseur (nm)	Référence	
	Exposition à l'air (temps)	Température				
Fe	2 min	RT	Modèle à 3 couches : $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,	2,5	[50]	
	2 h			$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ & $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,		4,9
	2 h	150°C	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	10,0		
	16 h	RT	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$3,4 \pm 0,7$		[51]
	1 h (humidité 70%)	RT	Mélange de : $\text{Fe}_3\text{O}_4$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1,2 \pm 0,3$		[52]

représenté sur la figure 1.4. Celui-ci indique qu'en dessous de 570°C, FeO est instable, et l'oxyde de fer qui peut coexister avec le fer est  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . En outre,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  peut être thermodynamiquement stable sur la couche de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Les conclusions de Grosvenor et Bhargava sont compatibles avec la thermodynamique.

Les études du film natif formé sur fer polycristallin pur, effectuées par Bhargava *et al.* [52], décrivent le processus de formation du film natif et sa morphologie. L'échantillon de fer est exposé à l'air sous une humidité de 70% à RT pendant 6 mois afin d'avoir une surface amorphe et un film d'oxyde de 5 nm. Ils ont confirmé que l'interface oxyde/métal n'est pas bien définie. Les caractérisations par XPS et TEM (microscopie électronique en transmission) ont conduit les auteurs à proposer un processus de formation possible du film d'oxyde : au début formation d'une couche d'oxyde uniforme et très mince ; puis formation aléatoire des îlots d'oxyde ; enfin croissance des îlots et recouvrement d'oxyde important.

### Exposition à l'oxygène

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'oxydation du fer, beaucoup d'études ont été réalisées dans des conditions bien contrôlées (tableau 1.3). L'exposition à l'oxygène et la température sont des facteurs importants à prendre en compte. L'unité d'exposition est le langmuir (L). On définit 1 L comme le produit de  $10^{-6}$  torr (pression) par 1 seconde (temps). L'oxyde de fer est analysé quantitativement avec les compositions chimiques en FeO,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mesurées par XPS et l'épaisseur également déterminée à partir des mesures XPS.

Généralement, la couche d'oxyde produite contient  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dont les pourcentages varient avec la température ou l'exposition à l'oxygène, une exposition à une grande quantité d'oxygène et une haute température favorisent la formation d'oxyde [35, 36, 38, 52]. Qin *et al.* [56] indiquent que la phase d'oxyde contient principalement  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à 227°C sur la surface de Fe(111). Grosvenor, Lin et Roosendaal ont proposé des modèles stratifiés de couches distinctes d'oxydes [36, 37, 50, 55]. D'autres ont suggéré un mélange d'oxydes à la surface du fer [35, 38, 54]. Les auteurs des travaux mentionnés ci-dessus ont montré la formation et la croissance de couches minces d'oxydes.

Un point largement discuté et concernant la composition de l'oxyde est la présence éventuelle de FeO. Les études menées par Grosvenor *et al.* [36, 50] ont conduit à un modèle de film d'oxyde composé d'une couche interne de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et d'une couche externe de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , et sans présence détectable de FeO. Cependant, les résultats obtenus par Lin *et al.* [37] et Roosendaal *et al.* [55] suggèrent la formation d'un film d'oxyde  $\text{FeO}_x$  ( $x =$

TABLEAU 1.3 – Composition chimique et épaisseur du film d'oxyde formé sur le fer exposé à l'oxygène. RT : température ambiante.

Échantillon	Conditions d'oxydation		Composition du film d'oxyde	Épaisseur (nm)	Référence
	Exposition à l'oxygène (L)	Température			
Fe	360	5°C	69%Fe <sup>2+</sup> – 31%Fe <sup>3+</sup>	1,2	[35]
		100°C	62%Fe <sup>2+</sup> – 38%Fe <sup>3+</sup>	1,6	
		200°C	79%Fe <sup>2+</sup> – 21%Fe <sup>3+</sup>	2,0	
	22 – 2 160	RT – 327°C	Composition comprises entre FeO et Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,0 – 4,0	[38]
	10 <sup>4</sup>	RT	Modèle à 3 couches : FeOOH (contamination), Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeO <sub>0,72</sub>	2,9	[37]
	10 <sup>4</sup>	RT	Modèle à 3 couches :	2,2	[53]
	10 <sup>6</sup>		γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	1,9	[50]
	10 <sup>8</sup>		γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> & Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	2,9	
	10 <sup>4</sup>	150°C	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,3	[50]
	10 <sup>6</sup>		Modèle à 2 couches :	3,1	
10 <sup>8</sup>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> & Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,		4,0		
Fe(111)	195	227°C	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	[54]
Fe(100)	5 400	RT	Modèle à 2 couches : Fe <sub>x</sub> O & Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO	2,0	[55]

0,67~1) couvert d'une couche de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces auteurs expliquent qu'il existe des transformations de FeO à Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pendant les premières étapes d'oxydation. Un modèle de croissance d'oxyde a été proposé par Lin :

- À faible exposition d'oxygène (10 L à 50 L), un oxyde de fer semblable à FeO (FeO<sub>x</sub>) se forme à l'état de grains d'oxyde. La valeur de  $x$  pour FeO<sub>x</sub> augmente de 0,78 à 1, montrant que des phases déficitaires en oxygène seraient formées au cours de l'étape initiale du processus d'oxydation.

- À une exposition de plus de 50 L, une couche de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> commence à croître en raison de l'oxydation du FeO. La valeur de  $x$  pour FeO<sub>x</sub> diminue à environ 0,7 et reste invariante.

La structure de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est encore en débat. La formation de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est confirmée par Davies *et al.* [54] lors de l'oxydation du fer monocristallin orienté (111). De plus, d'après leurs mesures STM, la structure considérée comme α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est tout à fait différente de celle de γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette observation est en opposition avec l'identification de Grosvenor.

En comparant les films d'oxyde dans les différents environnements (air ou oxygène), on en déduit que le processus de l'oxydation du fer dépend de la température, de la pression d'oxygène, du temps d'exposition et du degré d'humidité.

### 1.2.3 Structure du film d'oxyde formé sur fer

Xue *et al.* [57] ont étudié par LEED l'oxydation du fer et de FeO(110) déposés sur un substrat Mo(110) par exposition à O<sub>2</sub>. Les auteurs en ont déduit la co-existence de α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) et Fe<sup>3+</sup>(111) ou la co-existence de α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) et FeO(111) dans le film d'oxyde. Dans le cas de FeO(110), après une exposition à l'oxygène de 1200 L, les diagrammes LEED montrent une symétrie hexagonale identifiée comme α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)

ordonné. Après un recuit sans oxygène, le motif de  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  apparaît, lié à une transformation de structure surfacique (TSS). Notons que la TSS dépend de la température de recuit. Dans le cas de l'oxydation du fer,  $\text{FeO}(111)$  s'est formé après un recuit à 850 K, puis s'est transformé en  $\text{Fe}^{3+}(111)$  sous oxygène. Ces TSSs peuvent être expliquées par la même symétrie (hexagonale) de l'oxygène le long de la direction  $[111]$  dans la couche sous la surface d'oxyde, et par leur distances O-O similaires (environ de 0,3 nm) quelle que soit sa structure ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ ,  $\text{Fe}^{3+}(111)$ ,  $\text{FeO}(111)$ ). Cette géométrie a aussi été détectée par Soldemo *et al.* [58] et Ossowski *et al.* [59]. D'après Soldemo, une structure hexagonale symétrique qui ressemble à la structure atomique du sous réseau d'oxygène de  $\text{FeO}(111)$  a aussi été révélée par les images STM et LEED lors des oxydations initiales de  $\text{Fe}(110)$ . La distance mesurée entre deux atomes d'oxygène est de 3,2 Å, ce qui correspond à une expansion de 6% par rapport à l'oxygène en volume (3,04 Å).

Les autres études sur l'oxydation de  $\text{Fe}(111)$  par Qin *et al.* [56] ont détaillé les tailles des îlots d'oxyde formés lors de la germination et la croissance des couches. La surface propre possède des terrasses de 150 à 300 nm de largeur et des marches de 50 Å de hauteur. Des îlots d'oxyde de largeur de 5 à 15 nm pour des hauteurs de 5 à 8 Å apparaissent à 300 K pour une exposition d'oxygène de 400 L, tandis que des îlots d'oxyde formés à 500 K, pour une exposition de 1500 L, ont des largeurs de 150 à 300 nm pour une hauteur de 50 Å. Davies *et al.* [54] ont montré une configuration (6×6) observée à la surface du film d'oxyde après recuit à 773 K.

En résumé, les résultats sur la structure et la morphologie de l'oxyde formé confirment la présence de  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , et  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . La symétrie similaire (hexagonale) du sous-réseau d'oxygène en surface de l'oxyde permet la transformation de structure surfacique qui dépend des conditions d'oxydation et de recuit. La formation et la croissance des îlots d'oxyde ont été constatées pendant la formation des couches.

## 1.3 Oxydation de l'acier inoxydable

### 1.3.1 Composition chimique du film d'oxyde formé sur acier inoxydable

#### Exposition à l'air

L'addition d'éléments d'alliage (Cr, Ni, Mo, etc.) pour améliorer les propriétés mécaniques et chimiques a une influence sur le film natif. À RT, après exposition à l'air, la couche d'oxyde formée sur l'acier inoxydable est composée d'un mélange d'oxyde de fer et de chrome (tableau 1.4). Aucun hydroxyde n'est détecté. La proportion relative de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans le film diminue légèrement en fonction du temps selon les mesures effectuées par Maurice *et al.* [20]. Abreu *et al.* [60] ont déduit un modèle bi-couche qui est constitué d'une couche interne mixte d'oxyde de fer et de chrome et d'une couche externe enrichie en  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . L'oxyde de nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) n'est pas été détecté dans le film formé. L'interface couche interne/alliage est enrichi en nickel métallique.

#### Exposition à l'oxygène

Le tableau 1.5 présente les données obtenues par exposition à l'oxygène. L'épaisseur du film d'oxyde varie de 0,6 à 4,3 nm avec la température et la quantité d'oxygène. Les principaux constituants sont  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et des oxydes de fer contenant  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . En particulier, à la température ambiante, Lince *et al.* [32] ont conclu à la présence de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$

TABLEAU 1.4 – Composition chimique et épaisseur du film d'oxyde formé sur acier inoxydable exposé à l'air, à température ambiante.

Alliage	Exposition à l'air (temps)	Composition du film d'oxyde	Épaisseur (nm)	Référence
Fe-18Cr-8Ni	film d'oxyde naturel	Modèle à 2 couches : couche externe enrichi en $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , mélange d'oxyde de Fe & Cr	4,0 – 5,0	[60]
Fe-18Cr-13Ni(100)	3 h	73% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 27% $\text{Cr}_2\text{O}_3$	1,8	[20]
	20 h	79% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 21% $\text{Cr}_2\text{O}_3$	2,0	

et  $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ . Aucune phase oxydée de nickel n'est observée pour les aciers inoxydables austénitiques. Le nickel métallique s'enrichit au dessous de la couche d'oxyde [18, 21].

Dans le cas d'une oxydation à température constante, Ali-Löytty *et al.* [17] et Jussila *et al.* [19] ont montré que l'épaisseur du film d'oxyde augmente avec l'exposition à l'oxygène sur l'alliage Fe-17Cr. Après de grandes expositions, la vitesse de croissance du film est plus lente. Ceci est interprété par Fehlner [61] en utilisant la théorie de la variation du champ électrique entre les anions adsorbés sur la surface d'oxyde et les cations à l'interface oxyde/métal. En fonction de la croissance du film, l'intensité du champ électrique diminue et la barrière d'activation de diffusion augmente. La vitesse de croissance devient ainsi négligeable et le film atteint une épaisseur limite. Concernant la composition du film d'oxyde, lors de l'oxydation à 327°C [17], un film duplex constitué d'une couche externe faite d'un mélange d'oxyde de fer et de chrome, et d'une couche interne d'oxyde enrichie en chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) s'est formée. Aucune interface claire entre les deux couches n'a été observée. À mesure que l'exposition est plus élevée, la formation d'oxyde de fer est favorisée.

La variation des compositions chimiques et le mécanisme de croissance sur la surface de Fe-16Cr(001) pour des expositions à l'oxygène de 1 à 10000 L à RT ont été étudiées par Lince *et al.* [32]. Le film devient de plus en plus enrichi en fer et le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  augmente avec l'exposition. Les frontières ne sont pas bien définies entre les couches d'oxyde riches en Cr et riches en Fe. Ces résultats sont en accord avec les études menées par Ali-Löytty *et al.* [17]. Lince *et al.* [32] l'ont expliqué comme suit : dans les premières étapes d'oxydation (1 à 20 L), la formation de l'oxyde de Cr est privilégiée par la stabilité thermodynamique plus élevée pour des oxydes contenant du chrome tel que  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , par rapport à celle des oxydes de fer. Pour des expositions entre 30 et 100 L, la couche dont la croissance est contrôlée par la diffusion deviendrait de plus en plus riche en fer du fait de la mobilité plus élevée du fer dans la région des oxydes. Notons que le fer diffuserait plus vite vers la surface du film d'oxyde à cette étape. À partir de 100 L, il apparaît des structures amorphes de  $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ .

Dans le cas d'une exposition constante, Lampimäki *et al.* [21] ont montré que l'épaisseur du film d'oxyde formé sur Fe-20Cr-18Ni(111) augmente de façon presque linéaire avec la température lorsque celle-ci est inférieure à 300°C, jusqu'à atteindre son maximum à 2,8 nm. Les concentrations des composantes des états  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , et  $\text{Cr}^{3+}$  atteignent aussi leurs maxima à cette température d'oxydation. Cependant, le film est plus mince à 350°C. L'amélioration de la mobilité du chrome à plus de 300°C a été invoquée. La migration du chrome vers l'interface oxygène/oxyde peut renforcer la couche d'oxyde en contribuant à la formation d'une couche externe d'oxyde de chrome et empêcher l'oxydation d'autres éléments [62]. Un mélange amorphe de  $\text{Fe}(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$  au lieu de couches séparées ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) a été proposé par d'autres chercheurs [32, 63]. La couche enrichie en nickel

TABLEAU 1.5 – Composition chimique et épaisseur du film d'oxyde formé sur acier inoxydable exposé à l'oxygène.

Alliage	Conditions d'oxydation		Composition du film d'oxyde	Épaisseur (nm)	Référence
	Exposition à l'oxygène (L)	Température			
Fe-17Cr	10	327°C	78% Fe ox – 22% Cr ox	0,8	[17]
	30		81% Fe ox – 19% Cr ox	1,9	
	100		89% Fe ox – 11% Cr ox	4,3	
	5 6×10 <sup>3</sup>	50°C	Mélange à Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sup>2+</sup> & Fe <sup>3+</sup>	0,6 2,3	[19]
Fe-16Cr(100)	10 <sup>4</sup>	RT	< 100 L, FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> & FeO; > 100 L, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> & Fe <sub>1+x</sub> Cr <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub>	1,6 ± 0,3	[32]
Fe-19Cr-17Ni	10 <sup>3</sup>	50°C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> & Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	[18]
Fe-20Cr-18Ni(111)	10 <sup>3</sup>	50°C	Modèle à 2 couches : Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> & Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1	[21]
		300°C	Modèle à 2 couches : Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> & Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,8	
		350°C	Mélange de Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> & Cr <sup>3+</sup>	1,8	

métallique est située en dessous du film d'oxyde à cause de son coefficient de diffusion relativement faible.

En comparant l'oxydation du fer et celle de l'acier inoxydable, on constate que l'épaisseur et la composition de la couche d'oxyde dépendent de la température, de la pression d'oxygène, du temps d'exposition et de l'humidité. De plus, le pourcentage de chrome et la présence de nickel sont également des facteurs d'influence. Du fait de la compétition entre l'oxydation du fer et du chrome, d'un point de vue dynamique, leur mobilité détermine la distribution des oxydes et la vitesse de croissance de la couche d'oxyde formée.

### 1.3.2 Structure du film d'oxyde formé sur acier inoxydable

Les éléments d'addition rendent l'étude de l'oxydation de la surface d'un alliage plus compliquée. En conséquence, il existe peu de recherches sur la structure et la topographie d'alliages base fer oxydés de façon contrôlée sous oxygène. Park *et al.* [64] ont observé le processus d'oxydation sur un polycristal de Fe-15Cr par XPS et SEM (microscopie électronique à balayage). Leurs résultats (figure 1.9) ont confirmé la formation et la croissance des îlots d'oxyde et aussi la transformation des couches d'oxyde. Dans la figure 1.9, les îlots d'oxydes enrichis en fer ont été formés au-dessus des oxydes de chrome puis ont grossi, formant une couche d'oxydes enrichie en fer couvrant les oxydes enrichis en chrome au début de l'oxydation (moins d'une minute) à 800°C. Ces deux couches d'oxydes séparées sont transformées en un mélange d'oxydes de fer et chrome au cours d'oxydation (> 2 minutes d'oxydation).



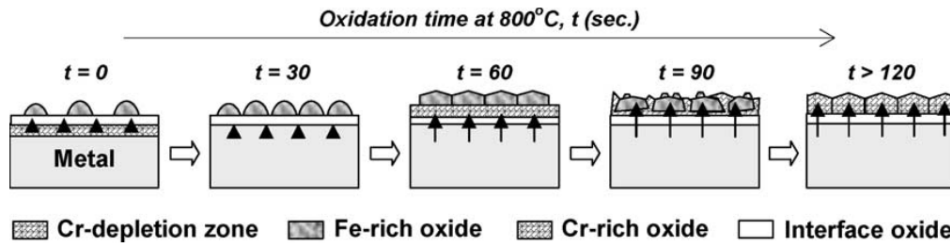


FIGURE 1.9 – Modèle des films d'oxyde formé sur acier inoxydable polycristallin Fe-15Cr après exposition à l'oxygène à 800°C en fonction du temps d'oxydation [64].

### 1.3.3 Effet des éléments minoritaires sur l'oxydation

La ségrégation de l'azote et du carbone sur un acier inoxydable lors de recuits a été constatée par certains chercheurs [17, 18, 32, 34, 37, 65, 66]. Fujiyoshi *et al.* [34] ont conclu par LEED et STM que la structure de la surface sur le monocristal d'acier inoxydable ferritique (Fe-16Cr) d'orientation (001) dépend de la température de recuit. Après un recuit à 500°C, les diagrammes LEED présentent une structure  $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$  attribuée à un oxyde de chrome  $\text{Cr}_4\text{O}_5$ ; à 600°C, une phase attribuée à CrC apparaît; à 700°C, une phase attribuée à CrN apparaît avec CrC en minorité.

Lin *et al.* [37] ont étudié l'oxydation de Fe-20Cr(100) à 300 K. Selon les images obtenues par LEED et STM, la co-ségrégation du chrome et de l'azote cause la formation d'une phase attribuée à CrN. Aucune différence évidente sur la topographie de la surface n'a été observée par rapport à la surface propre à faible exposition ( $< 0,5$  L) alors que les îlots d'oxyde de diamètre de 1 à 3 nm ont été formés à la saturation de l'oxydation ( $> 15$  L). La couche d'oxyde est devenue rugueuse et inhomogène après saturation.

## 1.4 Passivation des métaux purs : Fe, Cr, Ni

### 1.4.1 Passivation du fer

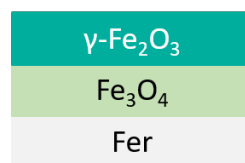


FIGURE 1.10 – Modèle bi-couche du film passif formé sur fer métallique.

Deux modèles ont été proposés pour décrire la composition et la structure du film passif formé sur le fer métallique dans des électrolytes assez agressifs (1 M NaOH, 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , etc). Le modèle bi-couche (figure 1.10) est constitué d'une couche externe ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  principalement) couvrant une couche interne ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  principalement) [67–72]. D'après des mesures XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) [68], un tiers des ions de fer étaient situés sur les sites tétraédriques. La structure du film passif correspondrait à une structure spinelle inverse en accord avec le modèle  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Un autre modèle décrit le film passif comme une couche contenant  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [73–75]. Sato *et al.* [75] ont déduit la structure d'une couche d'oxyde ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en milieu acide. Les deux façons de

décrire le film passif utilisent des modèles simplifiés afin de calculer l'épaisseur et restent donc approximatifs. L'épaisseur du film passif est de 1 à 3 nm selon les conditions de passivation [71] et peut atteindre 5 nm dans certains cas [47]. Dans un même électrolyte, l'épaisseur augmente linéairement en fonction du potentiel de passivation [71, 76].

### 1.4.2 Passivation du chrome

Comme pour la passivation du fer, il existe deux modèles pour décrire la composition et la structure du film passif formé dans les électrolytes assez agressifs tel que 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sur le chrome métallique : une seule couche constituée d'oxy-hydroxyde  $\text{CrOOH}$  [77–79] ou une bi-couche constituée d'une couche interne de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et d'une couche externe de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  [80–83]. Des mesures STM des films passifs formés sur  $\text{Cr}(110)$  [81, 84] ont montré que le réseau cristallin correspondait à la structure quasi-hexagonale du sous-réseau d'oxygène de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  orienté (0001). Certaines études [82, 85] ont montré que  $\text{Cr}^{3+}$  pourrait être oxydé sous la forme  $\text{Cr}^{6+}$  dans le domaine transpassif. Maurice *et al.* [81] ont conclu que uniquement  $\text{Cr}^{3+}$  était présent dans le film formé dans le domaine passif. De plus, la composition du film passif dépend fortement du potentiel qui favorise la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et du temps de passivation qui favorise la déshydratation du film passif [81]. Il a été montré que l'épaisseur du film passif varie de 0,3 à 2,5 nm selon les conditions de passivation [77, 78, 80, 81, 83, 86]. L'épaisseur augmente linéairement en fonction du potentiel de passivation [78, 86] et logarithmiquement en fonction du temps de passivation [77].

### 1.4.3 Passivation du nickel

Contrairement à la passivation du fer et du chrome, il n'existe qu'un modèle bi-couche pour décrire la composition et la structure du film passif formé dans les électrolytes assez agressifs tel que 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sur le nickel métallique. La couche passive est constituée d'une couche interne d'oxyde  $\text{NiO}$  et une couche externe d'hydroxyde hydraté  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , en milieu acide sulfurique [87–94] et basique [88, 89]. Des études STM réalisées sur  $\text{Ni}(111)$  en milieu acide [81, 94, 95] ont montré que le réseau cristallin et le paramètre de maille correspondaient à ceux de la structure  $\text{NiO}(111)$ . Selon certaines études, l'épaisseur du film passif varierait de 0,9 à 1,2 nm selon les conditions de passivation [91, 92, 96–99], et pourrait atteindre une valeur de l'ordre de 2 nm dans le domaine passif [88, 89, 93], avec augmentation linéaire en fonction du potentiel de passivation [88, 89, 93, 100]. Au contraire, d'autres études ont conclu à l'indépendance de l'épaisseur vis-à-vis du potentiel de passivation [92, 96]. Le film natif formé sur le nickel métallique est également composé d'oxyde  $\text{NiO}$  et d'hydroxyde  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  avec une épaisseur comprise entre 0,6 et 0,8 nm [94, 101].

## 1.5 Passivation de l'acier inoxydable

Tout acier inoxydable exposé en conditions oxydantes se couvre en surface d'une couche mince d'oxyde ou d'hydroxyde qui fournit une haute résistance à la corrosion dans un environnement aqueux ou chimiquement agressif. L'épaisseur de la couche est de 1–3 nm à température ambiante [7, 16, 20, 60, 102]. Cette couche protège la surface car elle ne peut pas se dissoudre ou se dissout très lentement et constitue une barrière qui ralentit la vitesse de dissolution du fer à la surface, d'où le phénomène de passivation [7]. La résistance à la

corrosion est une propriété intrinsèque qui dépend de la composition de l'alliage et des conditions d'exposition. Elle peut être améliorée par l'addition des composants tels que le nickel ou le molybdène. La présence de nickel rend également l'incox plus ductile. La figure 1.11 montre une courbe de polarisation obtenue sur Fe-18Cr-13Ni(100) en milieu 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [47]. Cette courbe courant-potential confirme les quatre domaines de l'état de surface : le domaine actif, le domaine pré-passif, le domaine passif, et le domaine transpassif. Dans le domaine actif, le métal est à nu et se dissout au contact de l'électrolyte. Dans le domaine pré-passif, la couche de passivation se forme et bloque progressivement la dissolution. Dans le domaine passif, la couche passive atteint un état quasi-stationnaire qui varie peu avec le potentiel et ralentit au maximum la dissolution du métal sous-jacent. Dans le domaine transpassif, la couche passive se dissout préférentiellement conduisant à une diminution de son pouvoir bloquant.

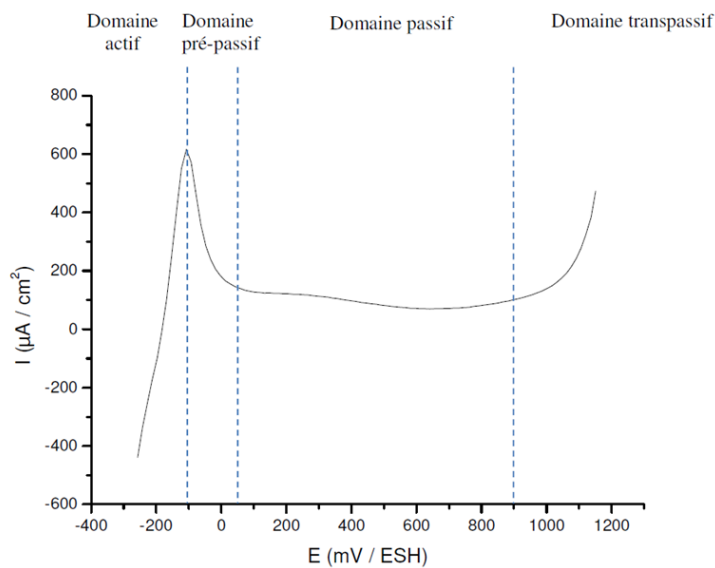


FIGURE 1.11 – Courbe de polarisation obtenue sur Fe-18Cr-13Ni(100) en milieu 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [47].

Le film d'oxyde natif formé à l'air est normalement stable dans les environnements peu agressifs, il est donc nécessaire de considérer des conditions aqueuses plus sévères (voir tableau 1.6), par exemple acide sulfurique, hydroxyde de sodium, ou solution tampon simulant l'eau du circuit primaire dans une centrale nucléaire, afin d'avoir accès aux conditions de passivation électrochimique. Des analyses de surface ont montré l'enrichissement en oxyde de chrome dans la couche protectrice sur les alliages Fe-Cr-Ni [5, 20, 103, 104]. En milieu acide, Hashimoto *et al.* [102] ont montré que le fer oxydé pouvait être dissous, mais l'oxyde de chrome reste relativement stable. C'est la raison pour laquelle il existe de nombreuses études sur les aciers inoxydables en milieu acide qui concluent toutes que le film passif est enrichi en chrome. Par ailleurs, la passivation de l'acier inoxydable dans les solutions tampons a été largement analysée récemment pour simuler la résistance à la corrosion dans le circuit primaire de centrales nucléaires.

TABLEAU 1.6 – Comparaison des épaisseurs du film passif formé des aciers dans différents milieux.

Alliage	Conditions de passivation (électrolyte, potentiel, temps)	Épaisseur (nm)	Référence
Fe-17Cr	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 740 mV/ESH, 1 h	2,4	[103]
Fe-17Cr	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 500 mV/ESH, 1 h	2,6	[105]
Fe-22Cr(110)	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 500 mV/ESH, 2 h	1,6	[5]
Fe-18Cr-13Ni(100)	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 500 mV/ESH, 2 h	2,4	[20]
Fe-18Cr(100)	1,0 M KOH, -200 mV/ECS, 1 h	3,5	[106]
Fe-20Cr-10Ni	pH=8,5, Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , 400 mV/ECS, 12 h	2,5 – 2,7	[107]

### 1.5.1 Composition chimique du film passif formé sur acier inoxydable

Comme dans le cas de la passivation du fer, du chrome et du nickel, un modèle de bi-couche est aussi utilisé pour décrire la composition et la structure du film passif formé dans les électrolytes assez agressifs sur les aciers inoxydables. Il consiste en une couche interne d'oxyde mixte de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'une couche externe de Cr(OH)<sub>3</sub> [5, 6, 20, 105]. Certaines études ont confirmé la formation de Fe<sup>2+</sup> dans la couche interne [20, 105]. L'enrichissement en chrome dans le film passif formé dans les électrolytes acide, neutre et basique a été mis en évidence par de nombreux travaux [5, 20, 103–105, 108–116], en raison de la dissolution préférentielle du fer dans les électrolytes [114, 116–120]. Maurice *et al.* [20] ont montré qu'il peut y avoir du Ni<sup>2+</sup> en faible quantité dans la couche externe des films passifs formés sur les aciers inoxydables austénitiques, ce qui a été confirmé par d'autres études [6, 13, 121]. Certaines études ont conclu que l'alliage métallique sous les oxydes est enrichi en chrome par la dissolution sélective du fer au cours de la passivation [5, 105], et enrichie en nickel par l'oxydation préférentielle du fer et du chrome [20, 122]. Il a été montré que l'épaisseur du film passif formé sur les aciers inoxydables varie de 1,3 à 8,0 nm selon les conditions expérimentales [5, 20, 105, 106, 110, 119, 120, 122–125]. Selon certains travaux, l'épaisseur diminue avec l'augmentation de la teneur en chrome dans l'alliage [105, 123], mais augmente en fonction du potentiel de passivation [5, 110, 119, 120, 122, 124, 125]. Certains auteurs ont trouvé que l'épaisseur était indépendante du temps de polarisation [5, 20, 105, 106]. En général, la composition et l'épaisseur du film passif formé sur les aciers inoxydables dépend des conditions expérimentales, y compris mais pas uniquement, de la teneur du chrome dans l'alliage, du pH de l'électrolyte, du potentiel de passivation et du temps de polarisation.

### 1.5.2 Structure du film passif formé sur acier inoxydable

Globalement, la structure du film passif dépend de la teneur en chrome dans l'alliage et des conditions de polarisation [5, 20, 126, 127]. La cristallinité de la structure du film passif diminue en fonction de la teneur en chrome dans l'alliage, d'une structure de type spinelle à une couche amorphe [126, 127]. En revanche, la structure du film passif formé sur la surface des aciers inoxydables évolue de désordonnée à cristalline en fonction du temps de polarisation à un potentiel donné et avec l'augmentation du potentiel [5, 20, 118, 128]. Maurice *et al.* [5, 20] ont montré par STM *ex situ* que l'origine était la déshydratation de la couche externe et la cristallisation de la couche interne de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ils ont aussi

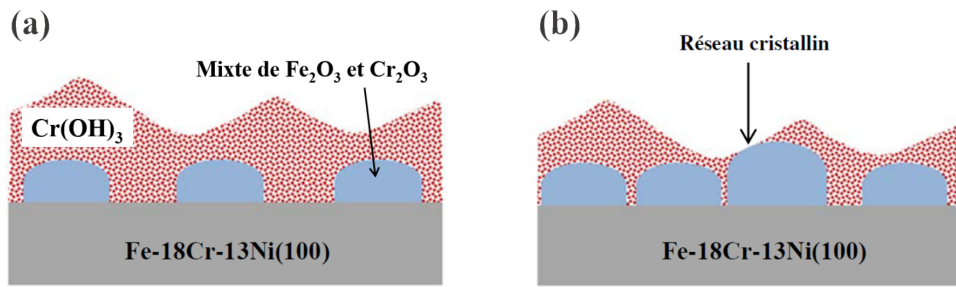


FIGURE 1.12 – Modèle du film passif formé sur la surface Fe-18Cr-13Ni(001) après polarisation par un saut de potentiel dans le domaine pré-passif en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, constitué d'une couche externe de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et d'une couche interne d'oxyde mixte de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sous forme cristalline. (a) Film passif formé après 20 minutes. (b) Film passif formé après 2–3 heures. Extrait de thèse de Massoud [47].

montré que la cristallisation était plus rapide pour les aciers inoxydables austénitiques que pour les aciers inoxydables ferriques. Un modèle décrivant la modification de la surface pendant la passivation est proposé dans la figure 1.12. Le vieillissement avec l'augmentation du temps de polarisation entraîne l'amincissement de la couche externe de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et l'épaississement de la couche interne enrichie en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [20, 47]. La structure atomique du réseau cristallin est observée dans la figure 1.13.

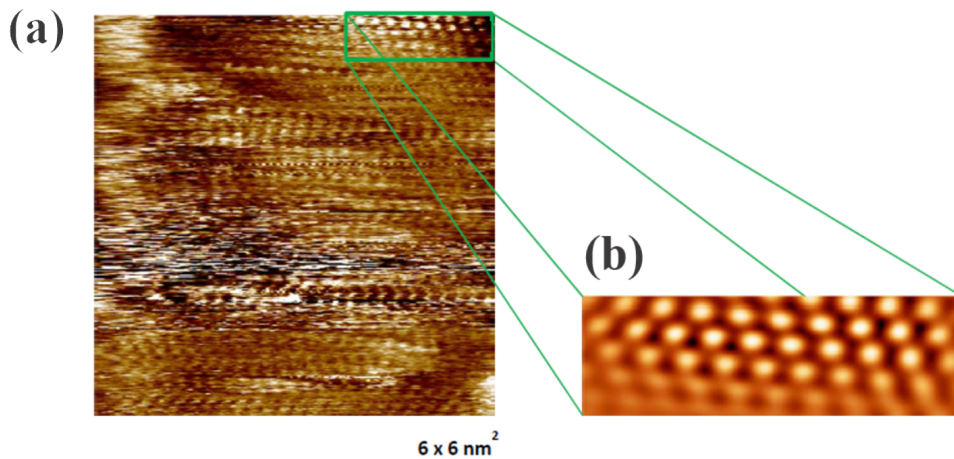


FIGURE 1.13 – Image topographique EC-STM enregistrée à haute résolution sur la surface Fe-18Cr-13Ni(100) passivée à  $E_s = 700$  mV/ESH en milieu acide (0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH = 0,3).  $E_t = -300$  mV/ESH,  $I_t = 1$  nA,  $V_t = 1\,000$  mV,  $\Delta Z = 0,15$  nm,  $t = 167$  min. (b) Image obtenue après filtrage de la partie encadrée en vert de l'image (a). Extrait de thèse de Massoud [47].

Les mesures STM des films passifs formés sur Fe-18Cr-13Ni(001) effectués par Massoud [47] ont présenté l'altération de la topographie de la surface depuis le film natif formé à l'air jusqu'au film passif formé en milieu de 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sous différents potentiels (figure 1.14). La topographie, confirmée par la microscopie à force atomique (AFM), de la surface couverte par le film natif a montré une alternance de terrasses étendues avec des successions de terrasses étroites (figure 1.14 (a)). Les terrasses présentent des zones claires, intermédiaires et sombres attribués aux trois niveaux topographiques résultant des oxydes nanogranulaires formés sur l'alliage (figure 1.14 (b)). Après polarisation par un saut potentiel dans le domaine pré-passif, la topographie des terrasses étendues et étroites

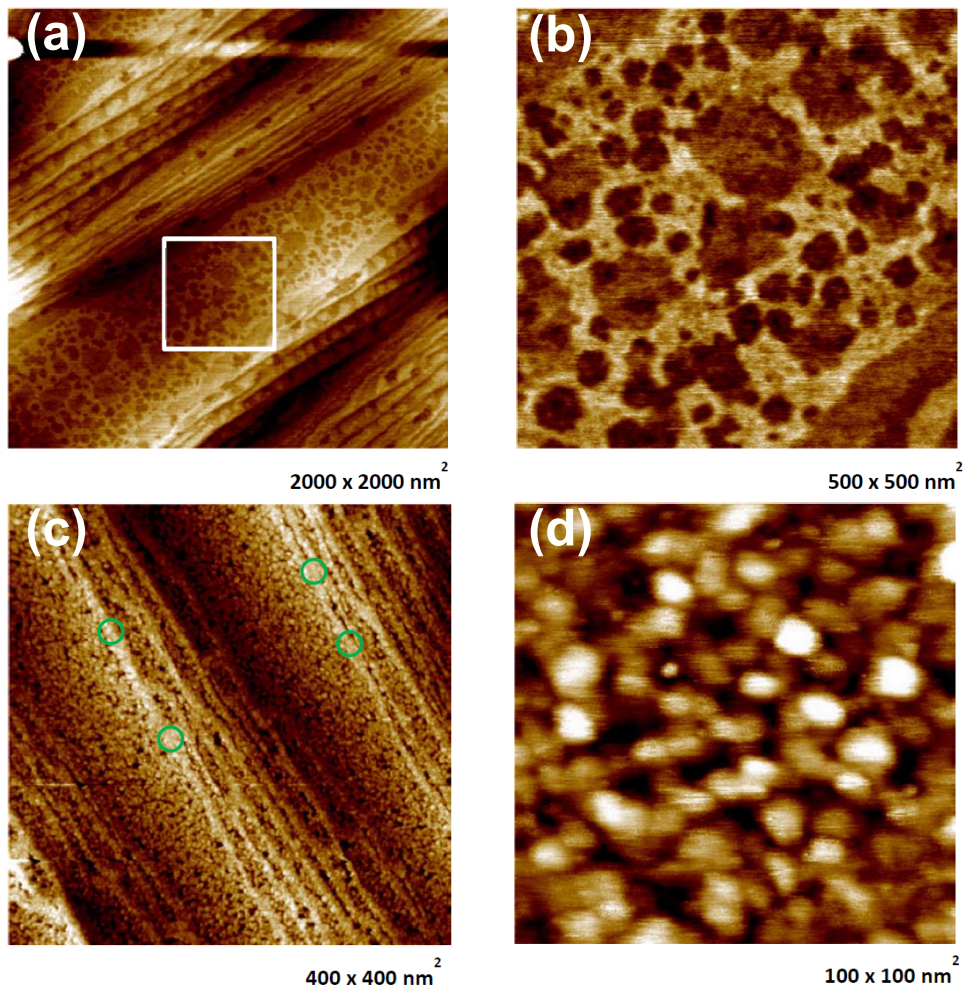


FIGURE 1.14 – Images topographiques de la surface Fe-18Cr-13Ni(001). (a) Film natif formé à l'air après recuit sous hydrogène à 900°C observé par AFM. (b) Image agrandie de la zone marquée par un carré dans (a). (c) Film passif après polarisation par un saut de potentiel dans le domaine pré-passif en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M pendant 119 minutes observé par EC-STM. Les cercles verts indiquent les grains d'oxyde aux bords de marches.  $I = 0,5 \text{ nA}$ ,  $V = 380 \text{ mV}$ . (d) Film passif après polarisation par un saut de potentiel dans le domaine passif en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M pendant 178 minutes par EC-STM.  $I = 1,0 \text{ nA}$ ,  $V = 1\ 000 \text{ mV}$ . Extrait de thèse de Massoud [47].

est encore observée (figure 1.14 (c)). Des grains d'oxydes sont formés aux bords de marches comme indiqués par les cercles verts dans la figure 1.14 (c.) Après la polarisation par un saut potentiel dans le domaine passif, la morphologie nanogranulaire de la couche passive est confirmée (figure 1.14 (d)). La taille des grains est mesurée entre 4,2 nm et 14,0 nm. Des grains de plus grande taille sont trouvés aux bords de marches. De plus, les images EC-STM à haute résolution (figure 1.13) présentent un réseau cristallin correspondant à la structure quasi-hexagonale adoptée par le sous-réseau d'oxygène dans  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  orienté (0001) [20].



---

---

# CHAPITRE 2

---

## TECHNIQUES D'ANALYSE ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

### 2.1 Techniques d'analyse

#### 2.1.1 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est une technique basée sur l'effet photoélectrique qui permet de déterminer la composition chimique de la surface à partir de la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons.

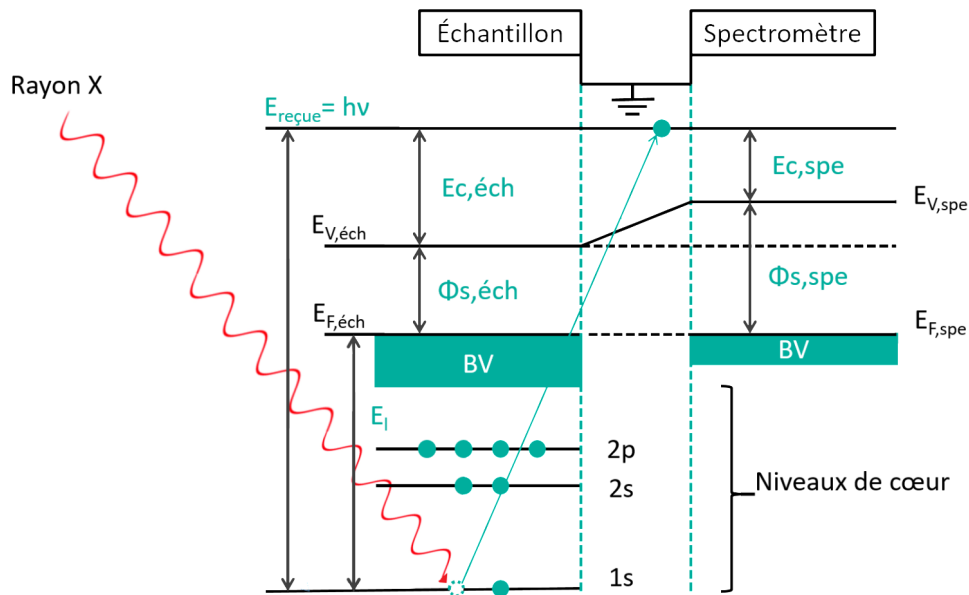


FIGURE 2.1 – Diagramme énergétique d'un exemple de photoémission liée à un échantillon métallique connecté électriquement au spectromètre ; BV signifie bande de valence.

L'effet photoélectrique est une interaction entre un rayonnement et un matériau. Lors de l'interaction avec le faisceau incident, un électron du niveau de cœur peut s'échapper de l'atome en absorbant l'énergie d'un photon  $h\nu$  (faisceau monochromatique). La figure 2.1 présente un diagramme énergétique d'un exemple de photoémission. L'énergie minimale pour s'échapper de l'atome est l'énergie de liaison  $E_i$  et le travail de sortie  $\Phi_{s,\acute{e}ch}$ , est la différence entre le niveau de Fermi  $E_{F,\acute{e}ch}$  et le niveau de vide  $E_{V,\acute{e}ch}$ . Le surplus d'énergie reçu est cédé sous forme cinétique  $E_{c,\acute{e}ch}$ . Donc, un bilan d'énergie pour un photoélectron s'écrit :



$$E_{\text{reçue}} = hv = E_1 + \Phi_{\text{s,éch}} + E_{\text{c,éch}} \quad (2.1)$$

si

$$E_{\text{reçue}} > E_1 + \Phi_{\text{s,éch}} \quad (2.2)$$

Mesurer  $E_1$  d'un électron émis permet d'identifier l'espèce atomique et la liaison chimique. En effet, lorsque l'échantillon est connecté électriquement au spectromètre, les niveaux de Fermi du spectromètre  $E_{\text{F,spe}}$  et de l'échantillon sont alignés. Dans ce cas, la relation entre les énergies liées au spectromètre est donnée par :

$$E_{\text{reçue}} = hv = E_1 + \Phi_{\text{s,spe}} + E_{\text{c,spe}} \quad (2.3)$$

d'où

$$E_1 = hv - \Phi_{\text{s,spe}} + E_{\text{c,spe}} \quad (2.4)$$

avec  $\Phi_{\text{s,spe}}$  connu et  $E_{\text{c,spe}}$  mesurée.  $\Phi_{\text{s,spe}}$  peut être déterminé à partir du spectre d'un métal.

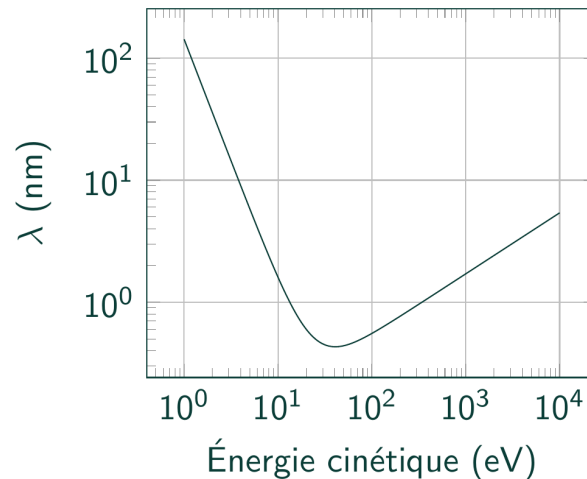
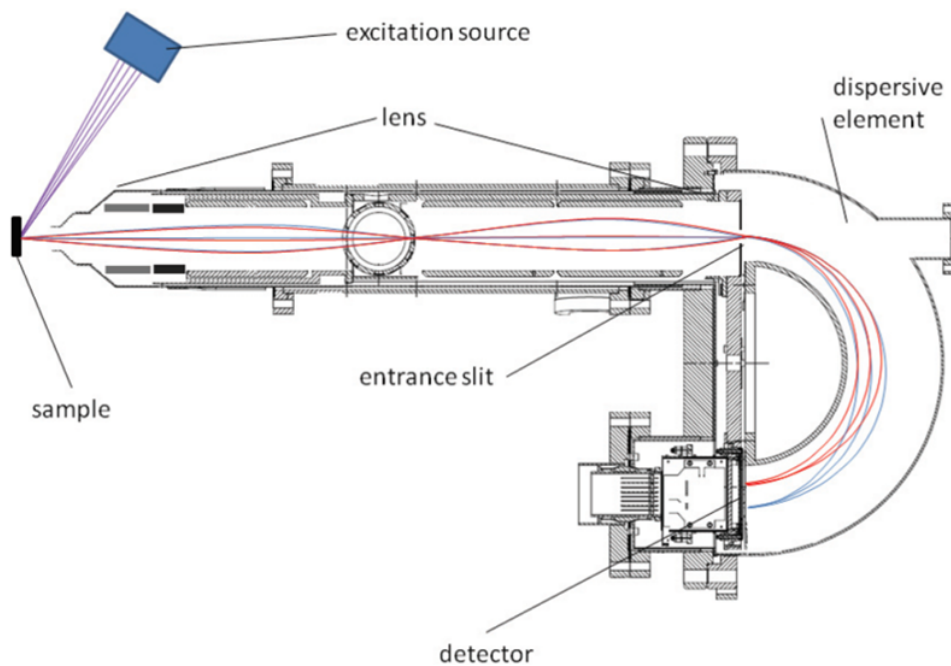


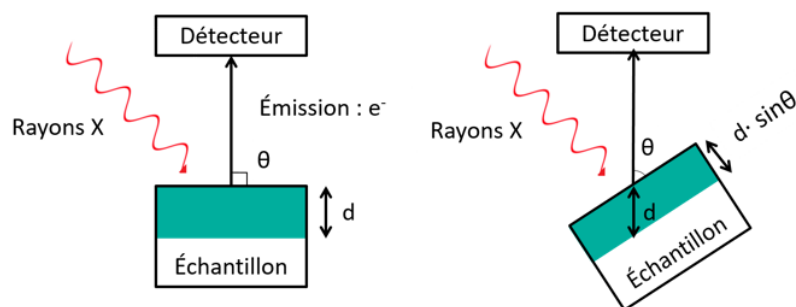
FIGURE 2.2 – Variation de libre parcours moyen inélastique  $\lambda$  en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron.

Le fonctionnement de la spectroscopie XPS se compose de deux grandes étapes : l'excitation de l'échantillon, et la collecte et l'analyse des photoélectrons (figure 2.3 (a)). Les sources de photons permettent de provoquer l'excitation de l'échantillon en fonction de l'énergie du rayonnement. L'analyseur sépare les photoélectrons selon leur énergie cinétique en imposant différentes énergies de passage. L'énergie de passage des électrons est définie par la différence de potentiel entre deux électrodes hémisphériques de l'analyseur. Seuls les électrons ayant une énergie cinétique égale à cette énergie de passage peuvent passer l'analyseur et arrivent au détecteur à la sortie. Des électrons secondaires sont produits dans le détecteur, puis sont amplifiés, classifiés et comptés dans les canaux du détecteur (figure 2.12). Le signal est obtenu par le système de focalisation, le spectromètre, le détecteur et le système d'acquisition numérique. En tenant compte des traitements du signal, la précision des mesures XPS dépend de beaucoup de facteurs, tels que l'énergie de la source, l'énergie de passage, le bruit expérimental.

La profondeur d'analyse dépend de l'énergie cinétique des rayons incidents ( $E_{\text{cin}}$ ), de libre parcours moyen inélastique ( $\lambda$ ) et de l'angle d'émission des électrons ( $\theta$  dans la figure 2.3 (b)). Le libre parcours moyen inélastique, correspond à la distance moyenne qu'un électron peut parcourir sans collision inélastique. La variation de  $\lambda$  avec l'énergie cinétique est donnée dans la figure 2.2. Typiquement, l'épaisseur détectable est d'approximativement  $5\lambda$ . La distance parcourue avant d'atteindre la surface ( $d$ ) est déterminée pour une énergie cinétique donnée du photoélectron. La figure 2.3 (b) présente la sensibilité de surface pour la détection, c'est-à-dire la profondeur de détection. Cette profondeur détectée varie avec l'angle d'émission ( $\theta$ , également appelé *take-off angle*), selon une fonction sinusoidale ( $d \cdot \sin \theta$ ). Un angle d'émission  $\theta$  élevé augmente ainsi la profondeur détectée. Des différentes profondeurs de détection sont obtenues en changeant l'angle d'émission  $\theta$  afin d'obtenir les informations sur les compositions chimiques de chaque angle d'émission. De cette façon, la variation de la composition chimique en fonction de la profondeur peut être obtenue du fait de cette sensibilité de surface variable.



(a)



(b)

FIGURE 2.3 – (a) Principe simplifié de la spectroscopie XPS [129], et (b) sensibilité de surface pour la détection.

Les spectres XPS présentent des pics de photoélectrons dont l'intensité est exprimée en coups par seconde sur un bruit de fond. La position des pics donne des informations sur les espèces chimiques présentes en surface et leur environnement chimique. Pour un élément donné, à chaque niveau électronique est associée une énergie de liaison spécifique. La variation de l'état d'oxydation de l'atome ou de l'environnement chimique local peut provoquer de petits changements des positions des pics dans les spectres. Ces variations de position des pics, appelées déplacements chimiques, sont généralement de 0,1 à 10 eV en valeur absolue. Par exemple, un cation présente une énergie de liaison plus élevée en raison de la perte de l'énergie cinétique due à l'interaction coulombienne supplémentaire entre le photoélectron (avant émission) et le noyau.

Quant à l'intensité d'un pic, elle est proportionnelle à la concentration d'élément présent en surface. Ainsi, l'XPS permet une analyse quantitative de la composition chimique en surface.

En effet, en supposant que la concentration est homogène. L'intensité d'un élément A peut être calculée par la formule suivante qui tient compte de la densité de l'élément A :

$$I_A = k \cdot J \cdot S \cdot \sigma_A \cdot D_A \cdot T(E_A^{\text{cin}}) \cdot \int_0^\infty \exp\left(\frac{-z}{\lambda_A^A \cdot \sin \theta}\right) dz \quad (2.5)$$

Ou encore, en supposant que l'échantillon est infiniment épais (plus que 5  $\lambda$  d'épaisseur).

$$I_A = k \cdot J \cdot S \cdot \sigma_A \cdot D_A \cdot T(E_A^{\text{cin}}) \cdot \lambda_A^A \cdot \sin \theta \quad (2.6)$$

où

$I_A$  : intensité des photoélectrons émis par A

$k$  : constante instrumentale

$J$  : flux de photons

$S$  : aire analysée (dépend de  $\theta$  dans la figure 2.3 (b))

$\sigma_A$  : section efficace de photoionisation du niveau électronique considéré de A

$D_A$  : densité atomique de l'élément A

$T(E_A^{\text{cin}})$  : facteur de transmission de l'analyseur (dépend de l'énergie cinétique des électrons)

$\lambda_A^A$  : libre parcours moyen inélastique des électrons de A dans A (dépend de l'énergie cinétique des électrons)

$\theta$  : angle d'émission (voir la figure 2.3 (b))

### 2.1.2 Microscopie à effet tunnel (STM)

La microscopie à effet tunnel est une microscopie à champ proche basée sur un phénomène quantique, l'effet tunnel, qui permet de détecter la morphologie et la densité d'états électroniques de surfaces conductrices ou semi-conductrices à l'échelle atomique. Le STM a été développé par Binnig et Rohrer dans la division de recherche IBM au début des années 1980 [130, 131]. Le principe de fonctionnement de base du STM est décrit de manière schématique dans la figure 2.4. Une pointe métallique atomiquement fine, constituée par exemple de W, Au, Rh/Ir ou Pt/Ir, est amené à une distance de quelques Ångströms de la surface conductrice. Une tension de polarisation est appliquée à l'échantillon afin qu'un courant de tunnel puisse passer à travers la barrière de potentiel, séparant pointe et surface. La mesure de ce courant est utilisé pour reconstituer une image de la topographie de surface.

Conformément à la mécanique classique, un particule d'une énergie  $E$  inférieure à celle d'une barrière  $U$  ne peut pas traverser la barrière rencontrée. Pourtant, en physique

quantique, celle-ci peut avoir une faible probabilité de la franchir, comme une onde peut être transmise lorsqu'elle rencontre un obstacle. Cet effet tunnel est utilisé dans le STM : un électron lié à un atome peut échapper à l'attraction électrostatique pour créer le courant tunnel malgré son énergie insuffisante.

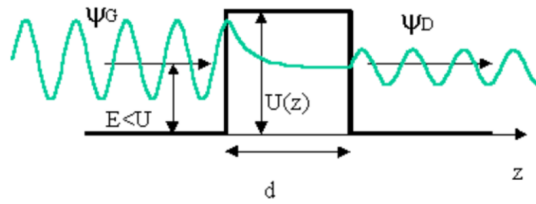


FIGURE 2.4 – Effet tunnel dans un modèle unidimensionnel [132].

La figure 2.4 détaille un modèle unidimensionnel associé à l'effet tunnel.  $\Psi_G$ ,  $\Psi_D$  sont les fonctions d'onde associées à l'électron incident et à l'électron transmis.  $E$  et  $U(z)$  sont respectivement l'énergie de l'électron incident et la hauteur de la barrière de potentiel de largeur  $d$  en fonction de  $z$ . À l'aide de l'équation de Schrödinger, le coefficient de transmission  $T(E)$  peut être calculé :

$$T(E) = \left| \frac{\Psi_D}{\Psi_G} \right|^2 \quad (2.7)$$

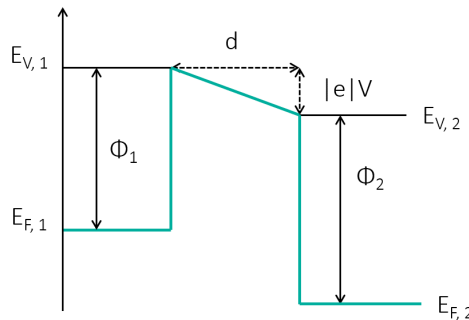


FIGURE 2.5 – Barrière de potentiel trapézoïdale.

Comme la surface est conductrice, le principe de fonctionnement peut être modélisé par deux électrodes polarisées de travaux de sortie  $\Phi_G$  et  $\Phi_D$  séparées par un vide d'une largeur  $d$  (figure 2.5). Le décalage entre les niveaux de Fermi ( $E_{F,G}$  et  $E_{F,D}$ ) est contrôlé par le potentiel électrique appliqué  $V$ . Donc le courant tunnel s'écrit comme :

$$I_{\text{tunnel}} \propto V \exp(-2Kd) \quad (2.8)$$

avec

$$K \propto \sqrt{\frac{\Phi_G + \Phi_D}{2}} \quad (2.9)$$

La figure 2.6 présente un schéma de principe du STM, une tension est appliquée entre le pointe et la surface (comme deux électrodes) pour créer un courant tunnel. Ce courant est collecté et mesuré par le dispositif électrique qui reconstruit la topographie de la densité électronique de la surface.

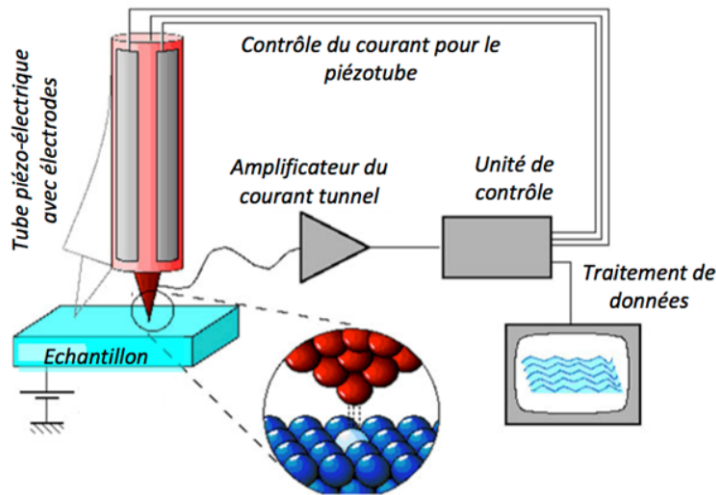


FIGURE 2.6 – Représentation schématique du STM [132].

Il existe deux modes principaux de fonctionnements pour le STM (figure 2.7) : le mode à courant constant, et le mode à hauteur constante. Dans le mode à courant constant, un courant tunnel de référence est fixé et la variation de hauteur est mesurée. Ce mode est le plus couramment utilisé. Dans le mode à hauteur constante, on fixe la hauteur de la pointe et on mesure la variation du courant tunnel. Il est cependant possible dans ce mode de détruire la pointe par un contact avec la surface dans le cas d'une rugosité de surface élevée.

L'isolation des vibrations est un facteur essentiel pour atteindre la résolution atomique. Les systèmes STM en UHV sont suspendus à la chambre à l'aide de ressorts avec amortisseurs à courants de Foucault.

La pointe est peut-être l'élément le plus crucial pour obtenir une résolution atomique en STM. Une pointe ayant un seul atome à son sommet est une forme idéale. Plus d'atomes présents au sommet de la pointe impliquent que le courant tunnel passe par plus d'un atome résultant en une image moins bien résolue. Dans notre cas, la pointe est fabriquée à partir d'un fil de tungstène attaqué électrochimiquement afin de former une pointe dont l'extrémité n'a qu'un seul atome dans le cas idéal. La pointe est fixée sur une céramique piézoélectrique qui est soumise à une tension dans un système d'asservissement pour contrôler le mouvement de la pointe dans les trois directions. La pointe peut être rapprochée de la surface en augmentant le courant tunnel et en diminuant la tension. La pointe s'éloigne de la surface pour maintenir le courant tunnel constant lorsque les espèces balayés en surface sont plus conductrices que le reste de la surface. Par conséquent, le STM ne montre pas la topographie réelle de la surface, mais une fonction de l'état électronique de la surface et de la pointe. Le contraste chimique est présent dans l'image. La différence de luminosité des atomes sur l'image STM présente les différents contrastes chimiques des éléments à la surface.

Une fois que la pointe est introduite dans la chambre UHV, elle peut être chauffée afin d'améliorer ou de changer complètement sa structure. D'autres techniques plus douces pour améliorer la pointe, par exemple des impulsions de tension, des balayages rapides sur les bords des marches et des balayages à tension de quelques volts, peuvent aider à éliminer les contaminations de la pointe. Le champ électrique intense conduit à une émission de champ d'électrons à l'extrémité de la pointe, et favorise la croissance d'une forme aiguë au sommet de la pointe.

Les mesures STM dépendent fortement du comportement des éléments piézoélectriques et sont sensibles à la non-linéarité entre la tension appliquée et le déplacement. De plus, des effets de dépendance à la température, de dépolarisation, d'hystérésis ou du fluage contribuent à distordre les images. Ainsi les images peuvent être étirées ou compressées et un calibrage est nécessaire pour extraire les dimensions réelles des images mesurées. L'étalonnage de l'image STM est effectué par la détection de la cellule unitaire réciproque dans l'espace de Fourier pour estimer les facteurs latéraux d'étalonnage et la dérive dans la direction de balayage rapide, développée par Jørgensen *et al.* [133]. La correction automatique de dérive est effectuée lors du balayage.

Généralement, la résolution verticale du STM est d'environ 10 pm, et la résolution latérale est typiquement de l'ordre typique de 1 Å.

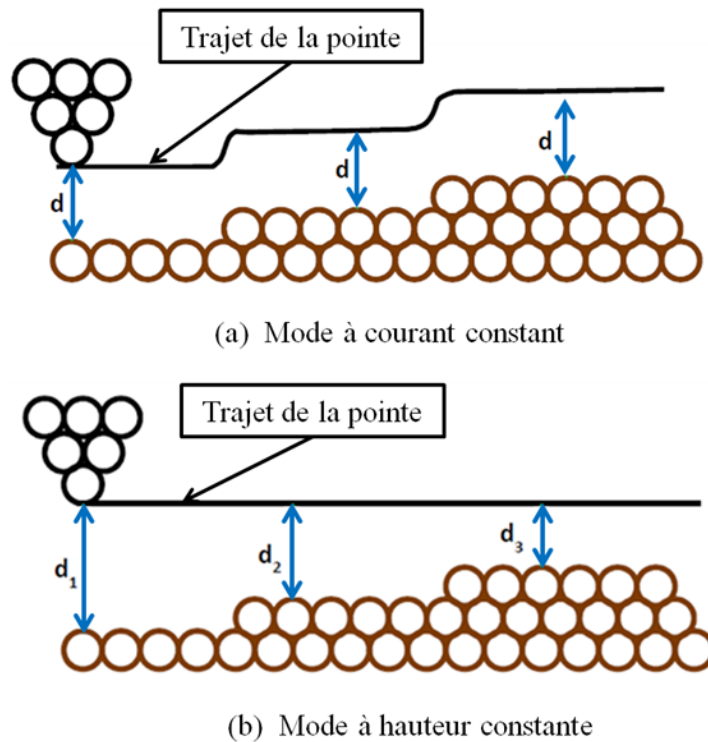


FIGURE 2.7 – Deux modes de fonctionnement [47].

### 2.1.3 Diffraction d'électrons lents (LEED)

Le LEED (*Low-energy electron diffraction*) est une technique qui permet d'identifier la périodicité d'une surface cristalline en utilisant la diffraction d'un faisceau d'électrons de faible énergie cinétique (typiquement de 20 à 200 eV). La figure 2.8 présente le schéma de principe du LEED. Le faisceau incident d'électrons de faible énergie est émis par un canon à électrons, orienté vers la surface de l'échantillon dont la structure est ordonnée. La figure de diffraction des électrons est captée par l'écran fluorescent hémisphérique. Des grilles sont utilisées pour filtrer les électrons diffractés pour éviter les influences du champ parasite ou des électrons incidents.

Cette technique a été introduite sur la base de la dualité onde-particule. La relation de de Broglie est donnée comme :

$$\lambda = h/p \quad (2.10)$$

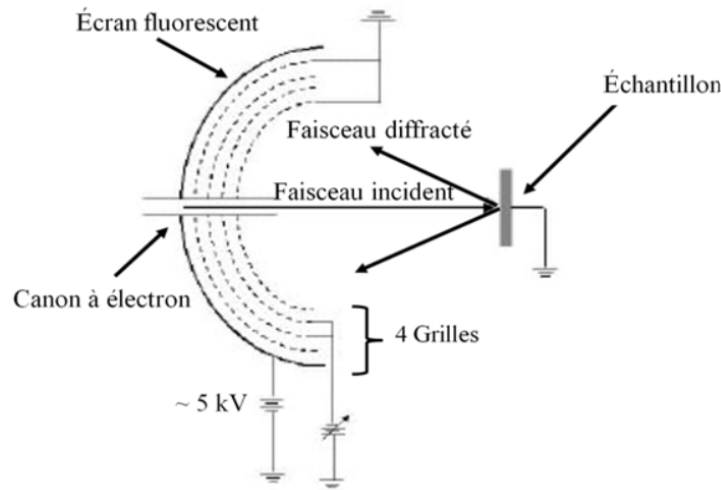


FIGURE 2.8 – Schéma de principe du LEED : exemple de 4 grilles [134].

avec

$$p = m_e v \quad (2.11)$$

où

$\lambda$  : longueur d'onde des électrons

$h$  : constante de Planck

$p$  : quantité de mouvement de l'électron

$m_e$  : masse de l'électron

$v$  : vitesse de l'électron

Les électrons sont accélérés par une tension imposée  $V$ , l'énergie cinétique  $E$  peut être écrite comme :

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 = eV \quad (2.12)$$

Finalement, on a :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_e V}} \quad (2.13)$$

D'après le schéma de diffraction des électrons (figure 2.9), la distance  $d$  entre deux atomes adjacents peut être calculée selon le diagramme obtenu. La différence de marche entre le faisceau incident et le faisceau diffracté doit être égale à un nombre entier de longueurs d'onde pour obtenir une tache claire sur l'écran. La formule est donnée par :

$$d \sin \theta = n\lambda \quad (2.14)$$

où  $n$  un entier correspondant à l'ordre de diffraction.

Donc la relation entre le paramètre de maille  $d$  et la tension appliquée  $V$  est établie :

$$d = \frac{nh}{\sin \theta \sqrt{2em_e V}} \quad (2.15)$$

De ce fait, les distances interatomiques sont déterminées couramment à partir de mesures de clichés LEED.

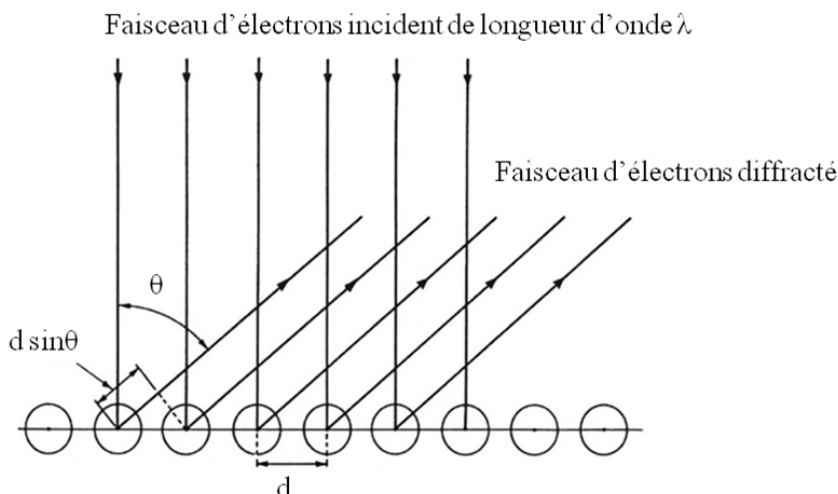


FIGURE 2.9 – Diffraction des électrons par la surface [135].

La pénétration des électrons dans l'échantillon est généralement limitée à quelques Å. De plus, la sensibilité du LEED peut permettre de détecter la modification d'un centième de monocouche adsorbée quand des structures se sont formées sur la surface. Par conséquent, le LEED est souvent utilisé pour l'identification des phases cristallines, la détermination des paramètres ou l'étude des groupes de symétrie, des organisations ou des défauts de surface.

## 2.2 Appareils utilisés

### 2.2.1 Plateforme expérimentale

Toutes les expériences ont été réalisées dans une plate-forme comprenant un système UHV directement connecté à une boîte à gants (BG). L'ultra-haut vide permet de contrôler la surface et de réduire sa contamination. En effet, à une pression de  $10^{-6}$  mbar, une mono-couche se forme à la surface de l'échantillon en une seconde environ. Cette exposition est caractérisée par l'unité de langmuir ( $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ torr} \times 1 \text{ seconde}$ ).

Dans le système UHV, plusieurs chambres comprenant une chambre de préparation, une chambre d'analyse XPS et une chambre d'analyse STM sont connectées, en maintenant une pression de base de l'ordre de  $10^{-11}$  mbar. Le système est pompé en permanence par des pompes turbomoléculaires, des pompes ioniques, et des systèmes de sublimation de titane. La configuration de la plate-forme utilisée dans cette étude est présentée sur la figure 2.10. La chambre de préparation est équipée d'un canon d' $\text{Ar}^+$  pour le nettoyage de l'échantillon par bombardement. Le recuit est réalisé par chauffage résistif de l'échantillon par filament placé à l'arrière du support. La température d'échantillon est mesurée par un thermocouple attaché au porte-échantillon au contact avec l'échantillon. Les analyses XPS ont été réalisées à l'aide d'une spectrométrie Argus Scienta, en utilisant une source de rayons X monochromatique  $\text{Al K}\alpha$  (1486,6 eV) de XM1000 Mkl. Le détecteur Argus avec 128 canaux, installé à la sortie de l'analyseur, a une haute résolution spatiale et un taux de comptage élevé pour enregistrer les spectres d'électrons au fil du temps. L'investigation *in situ* de XPS pendant l'oxydation a été réalisée par mode de détection de Snapshot, qui permet d'enregistrer les spectres à intervalle régulier. Dans notre cas, nous avons utilisé un temps d'acquisition de 10 secondes afin d'obtenir un rapport signal sur bruit convenable.



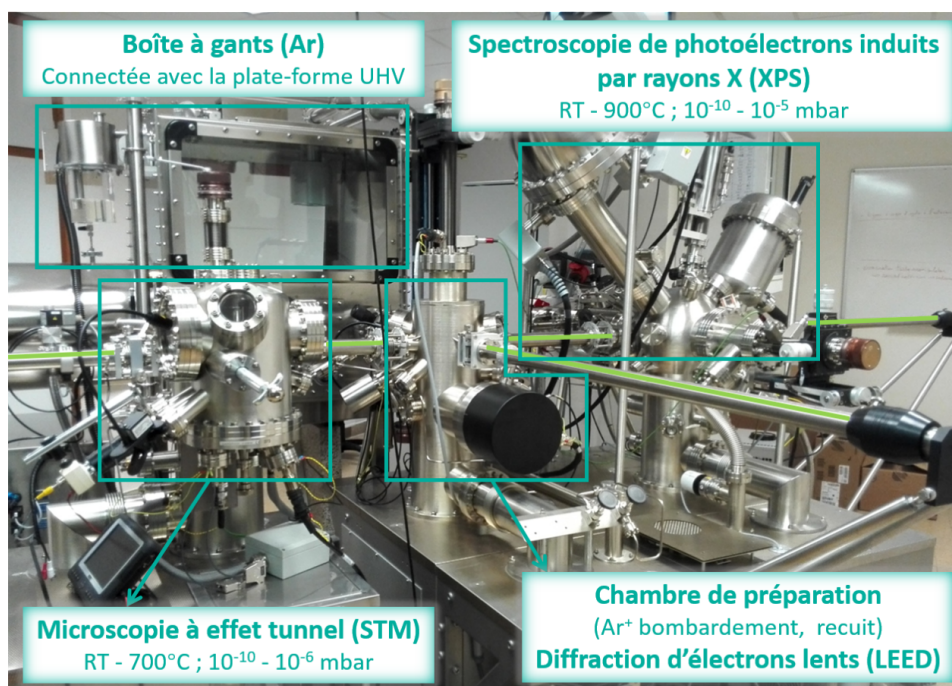


FIGURE 2.10 – Photographie de la plate-forme dans des conditions UHV. Les chambres sont connectées par les cannes de transfert.

Donc, ce mode instantané nous permet de suivre en temps réel la variation du signal lors de l'oxydation ou du recuit. Ces chambres sont connectées par des tubes de faibles diamètres qui permettent de transférer l'échantillon à l'aide de cannes sans casser le vide. Le sas d'introduction, par lequel l'échantillon fixé sur un porte-échantillon est introduit, est pompé jusqu'à  $10^{-7}$  mbar, puis l'échantillon peut être déplacé à l'intérieur du système à l'aide de cannes de transfert magnétiques.

Les traitements et les mesures électrochimiques ont été effectués en BG avec transfert sans exposition à l'air. La BG est sous atmosphère d'Ar (pureté 99,998%). La différence de pression en BG par rapport à l'atmosphère est de 215 Pa. La concentration résiduelle en  $[O_2]$  est d'environ 350 ppm et celle en  $[H_2O]$  est d'environ 150 ppm en présence de l'électrolyte. L'humidité relative correspondante est de 7–15% à 20–25°C.

### 2.2.2 Spectromètre XPS

Le spectromètre XPS (figure 2.11) que nous avons utilisé est le spectromètre ARGUS fabriqué par la société Scienta Omicron. Le spectromètre est basé sur un analyseur hémisphérique et électrostatique d'énergie dispersive de rayon moyen de 124 mm, composé de deux hémisphères concentriques. L'hémisphère extérieur de rayon de 146 mm et l'hémisphère intérieur de rayon de 102 mm sont polarisé négativement et positivement par rapport au potentiel de rayon moyen de l'analyseur. Cet analyseur a une géométrie à double focalisation de 180°. Les lentilles électrostatiques permettent de collecter les électrons de l'échantillon et de les focaliser à l'entrée de l'analyseur hémisphérique. Elles permettent également accélérer ou retarder les électrons par rapport à l'énergie à laquelle ils ont quitté l'échantillon et fournir des amplifications et des acceptations angulaires variables. Une ouverture dans la lentille, pour définir une zone d'analyse d'échantillon, est sélectionnée manuellement parmi un ensemble de cinq ouvertures. La zone de l'échantillon où les électrons

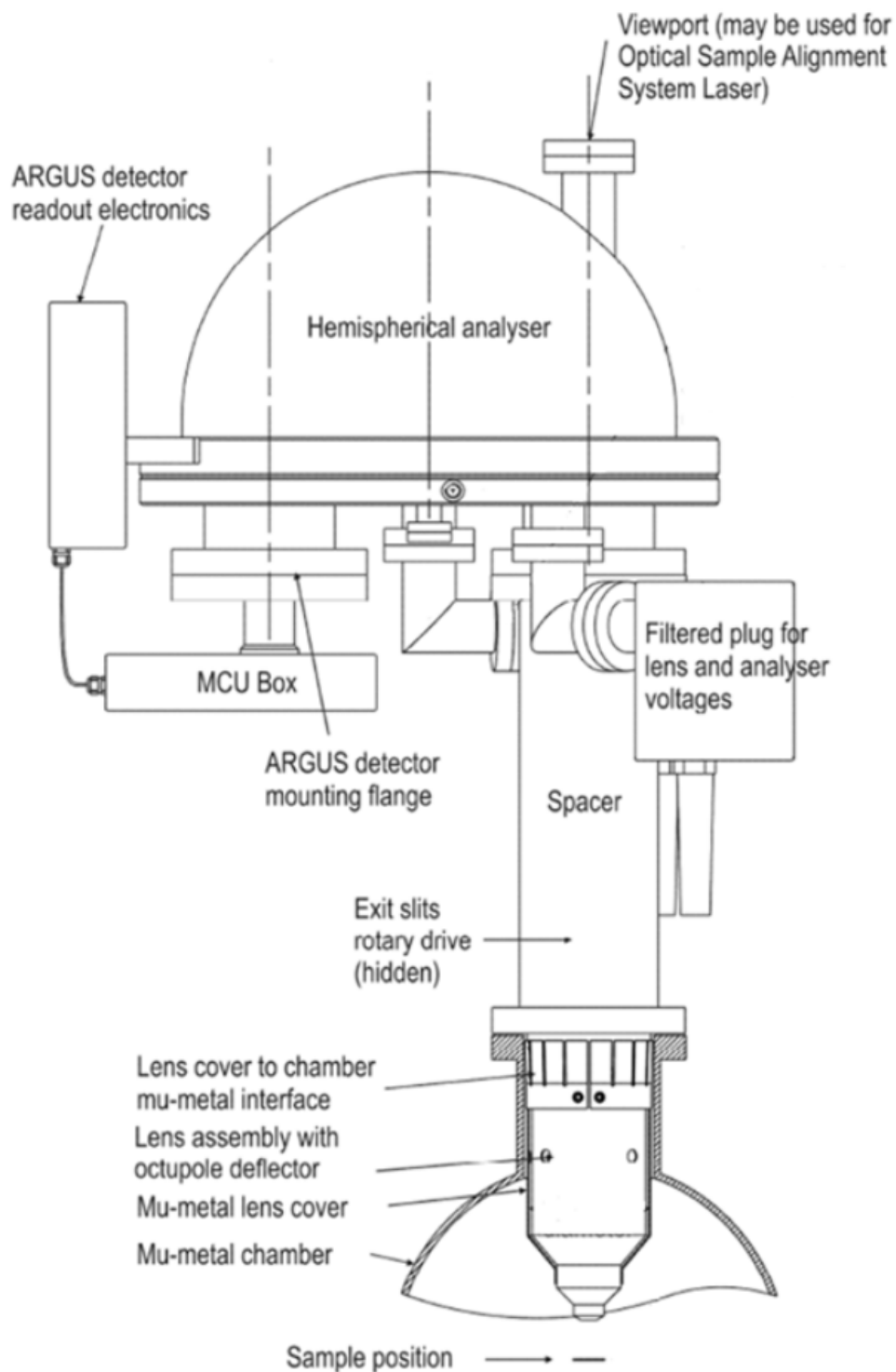


FIGURE 2.11 – Schéma de l'analyseur Argus [129].

émis sont transmis par l'analyseur est appelée zone d'analyse. La propagation angulaire des électrons provenant du centre de la zone d'analyse qui passent à travers les lentilles est appelée l'angle d'acceptation. La sélection d'ouverture combinée à l'amplification des lentilles permet de sélectionner le diamètre de la zone d'analyse. La gamme de tailles d'ouverture et des amplifications de la lentille confèrent une haute résolution spatiale (diamètre de la zone d'analyse inférieur à  $60 \mu\text{m}$ ) et une haute résolution angulaire ( $\pm 1,1^\circ$ ). Pour des zones larges d'analyse étudiées par des mesures XPS de transmission plus élevées, cet analyseur peut simultanément collecter et analyser les électrons d'une région de source supérieure à  $3 \text{ mm}^2$  et d'un angle d'acceptation supérieur à  $\pm 9^\circ$ .

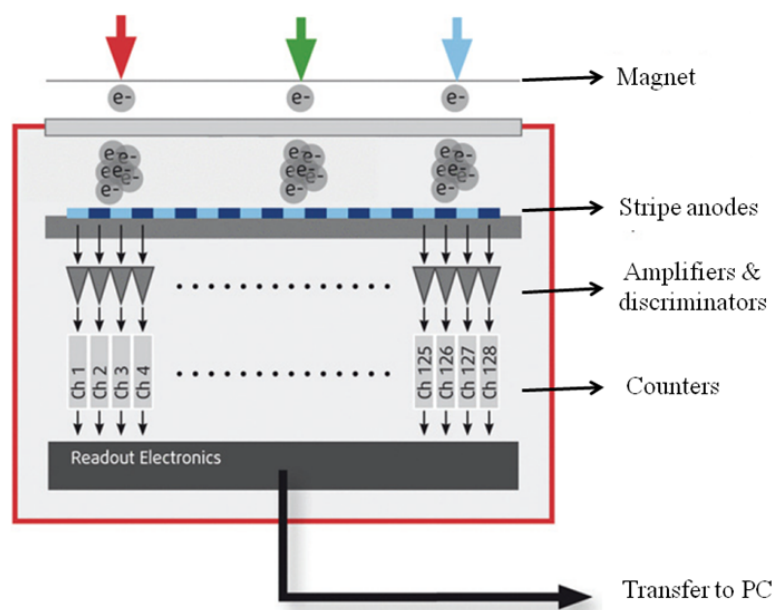


FIGURE 2.12 – Schéma de fonctionnement du détecteur à 128 canaux [129].

Un détecteur ARGUS (figure 2.12) est installé à la sortie de l'analyseur. Ce détecteur comporte 128 canaux et chaque canal est constitué d'un dispositif de multiplication d'électrons secondaire et d'une chaîne d'amplificateurs, de discriminateurs et de compteurs électroniques. Les électrons sont collectés par une anode constituée de 128 bandes, et sont comptés dans l'un de 128 discriminateurs/compteurs. Ainsi une avalanche d'électrons pour chaque électron détecté est produite. Le détecteur peut compter plus de 90% de tous les électrons en maintenant un niveau de bruit raisonnablement faible. Le temps mort du discriminateur est de 305 nanosecondes pour chaque canal. Le taux de comptage sombre est inférieur à 10 comptes par seconde (CPS) et le taux de comptage maximal est supérieur à 10 millions cps. Grâce à ce grand nombre de canaux, le détecteur a une haute résolution spatiale et aussi un taux de comptage élevé, ce qui permet d'enregistrer les spectres d'électrons au cours du temps. Par exemple, la variation du pic d'oxygène peut être suivie pendant l'oxydation. Ce mode de fonctionnement est appelé Snapshot Mode. Ce mode permet d'enregistrer un spectre toutes les 10 secondes au cours de la réaction (oxydation ou recuit). La continuité de l'enregistrement est donc fortement améliorée. Une image Snapshot est une cartographie 3D de la variation des intensités des spectres en fonction du temps. Typiquement, elle se compose de 500 spectres (voir les figures 3.2 and 4.1).

Le système XPS est équipé d'une cellule à pompage différentiel pour permettre la création d'une pression de gaz accrue autour de l'échantillon uniquement, sans admettre de

gaz dans la chambre d'analyse complète. La cellule à gaz est constituée de deux enceintes qui sont indépendamment pompées par des pompes turbo-moléculaires. Les deux enceintes ont une ouverture pour permettre aux photoélectrons de s'échapper de la cellule vers l'analyseur.

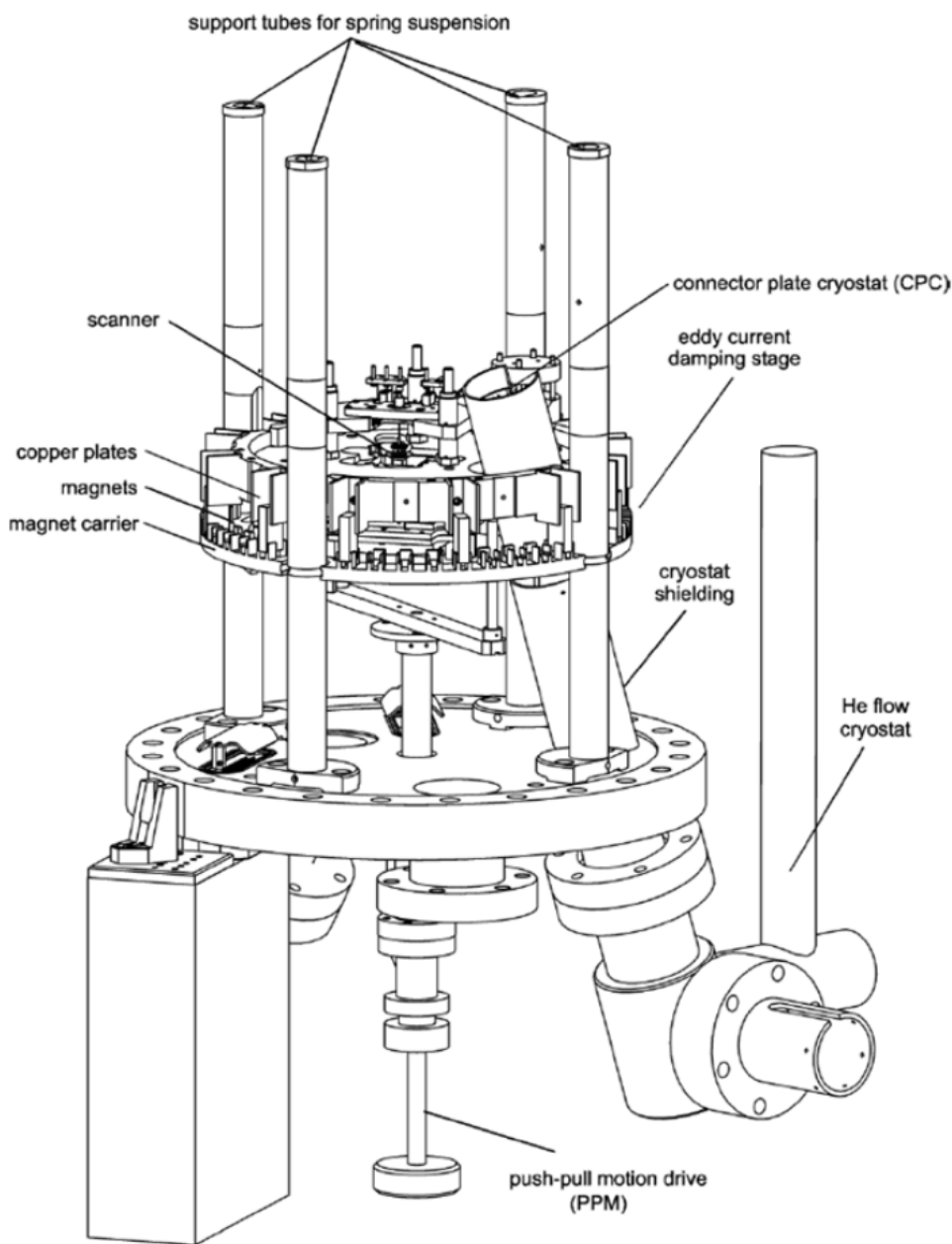


FIGURE 2.13 – Vue de côté de VT STM XA (Scienta Omicron) [129].

Trois sources XPS sont installées : Mg  $K\alpha$  et Al  $K\alpha$  (deux anodes DAR400) et Al  $K\alpha$  monochromatisée et focalisée (XM1000 MkII). La source monochromatisée Al  $K\alpha$  de XM1000 MkII (1486,6 eV) a été utilisée dans cette étude. Le mode d'énergie de passage constante est utilisé pour avoir une résolution constante en fonction de l'énergie des électrons. Les énergies de passage constantes de 50 eV et 20 eV ont été appliquées pour le spectre général et le spectre à haute résolution, respectivement. Les spectres à deux angles d'émission de  $45^\circ$  et  $90^\circ$  ont été étudiés pour déterminer la distribution des composantes d'oxyde en profondeur.

### 2.2.3 Microscope STM

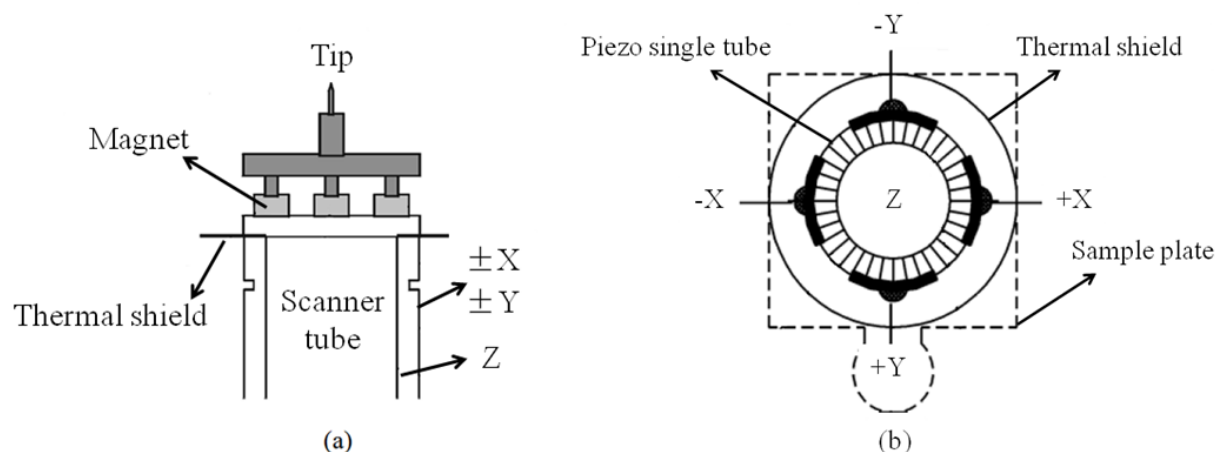


FIGURE 2.14 – Scanneur piézoélectrique : (a) vue de côté, (b) vue en haut [129].

Le microscope à effet tunnel utilisé dans ce travail est le VT STM XA fabriqué par Scienta Omicron. La configuration du STM est présentée dans la figure 2.13. La plaque sur laquelle est fixée le STM est suspendue à 4 ressorts. Les vibrations du système de suspension sont amorties grâce à un freinage par courant de Foucault créé par les mouvements relatifs entre des ailettes en cuivre se déplaçant avec le support du STM et des aimants permanents fixes.

Le scanner du VT STM XA utilise une seul tube (figure 2.14) ayant une plage de balayage de  $12\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$ , et un déplacement vertical de  $1,5\ \mu\text{m}$ . La résolution verticale est meilleure que  $10\ \text{pm}$  dans ce dispositif.

### 2.2.4 Diffractomètre LEED



FIGURE 2.15 – Photo du SPECTALEED à 4 grilles (OMICRON) [129].

Le LEED que nous avons utilisé dans cette étude est un SPECTALEED fabriqué par la société Scienta Omicron (figure 2.15). Cet appareil est à 4 grilles. La grille 1 est mise à la terre de l'alimentation. Les grilles 2 et 3 sont liées et transmettent la tension de suppression

pour l'analyse. La grille 4 est mise à la terre à l'intérieur de l'optique. Le filament peut être de l'iridium revêtu de thorium (Ir/Th) ou du  $\text{LaB}_6$  monocristallin, fonctionnant sous UHV jusqu'à  $10^{-7}$  mbar. La plage d'énergie de la source est comprise entre 15 eV et 3,5 KeV. La stabilité du courant du faisceau d'électrons est d'environ 3% pour une source d'électrons bien dégazée.

### 2.2.5 Potentiostat

Les mesures électrochimiques sont réalisés avec un potentiostat de marque du microscope STM 5100 Agilent connecté à une cellule électrolytique de EC-STM installée dans la boîte à gants à RT, en utilisant l'échantillon et le fil de platine comme électrode de travail et électrode de pseudo-référence (calibrée comme  $E/\text{SHE} = E/\text{Pt} + 0,75$  eV), respectivement. Cette cellule est contrôlée par le logiciel Picoscan et contient 350  $\mu\text{L}$  d'électrolyte. Un joint torique en Viton délimite une zone d'électrolyte de travail de 0,16  $\text{cm}^2$ . Cette zone de travail est bien adaptée pour centrer la cellule sur la surface d'échantillon. Lors des mesures électrochimiques, l'échantillon peut ainsi rester attaché au porte-échantillon qui est nécessaire au transfert de/vers UHV. L'électrolyte utilisé est une solution de 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de haute pureté (Merck, Suprapur) préparé à partir d'eau Milipore (résistivité  $> 18$  Mohm $\cdot\text{cm}^2$ ).

## 2.3 Conditions expérimentales

### 2.3.1 Préparation des échantillons

#### 2.3.1.1 Polissage

L'échantillon utilisé dans cette étude est un monocristal de Fe-18Cr-13Ni(100) qui a une composition proche de celle d'un acier inoxydable austénitique 304L, avec une pureté minimum de 99,9999%. Il est préparé par polissages mécaniques et électrochimiques, et par recuits sous  $\text{H}_2$  à 900°C [47].

Les échantillons sont polis mécaniquement sur des draps imprégnés de pâte diamantée de granulométrie décroissante. Les pâtes diamantées utilisées successivement sont de 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , et 1/4  $\mu\text{m}$ . Les rayures sur la surface finale sont de 1/4  $\mu\text{m}$  et invisibles à l'oeil nu. Après le polissage mécanique, l'échantillon est collé sur un plot porte-échantillon à l'aide d'un vernis isolant qui est déplacé dans un disque rotatif pour l'électropolissage. L'échantillon est polarisé positivement (anode) alors que le disque rotatif est polarisé négativement (cathode). Un ménisque de solution d'électropolissage ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  60% en volume) s'établit entre les deux électrodes lors de la rotation, et une densité de courant de 0,7 A/ $\text{cm}^2$  est appliquée pendant 10 minutes. Les échantillons sont ensuite nettoyés aux ultrasons successivement à l'acétone, à l'éthanol et à l'eau ultra-pure, et sont séchés après chaque étape de nettoyage avec de l'air comprimé et filtré. Enfin, l'échantillon est recuit sous atmosphère réductrice d'hydrogène (99,999% de pureté) à 900°C après avoir fait un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar, afin de reconstruire et recristalliser la surface perturbée par le polissage. Le recuit dure de 16 à 20 heures. L'échantillon est ensuite fixé sur le porte-échantillon utilisé en ultra haut vide à l'aide de pattes en tantale soudées par point.

TABLEAU 2.1 – Conditions d'oxydation choisies

Température	Pression d'oxygène (mbar)	Exposition (L)
RT	$10^{-10} - 10^{-6}$	0 – 460
150°C	$10^{-10} - 10^{-8}$	0 – 350
250°C	$10^{-10} - 10^{-8}$	0 – 350

### 2.3.1.2 Nettoyage sous UHV

Un film d'oxyde natif se forme à l'air sur la surface avant l'introduction dans le système UHV. Il est nécessaire d'éliminer ce film par bombardement ionique et recuit dans la chambre de préparation pour obtenir une surface propre. La vérification de la composition et de la structure de la surface sont réalisées par XPS et LEED, respectivement.

#### Bombardement ionique :

La surface de l'échantillon est nettoyée par bombardement d'ions  $\text{Ar}^+$ . Les ions sont créés par plasma et accélérés par une différence de potentiel ajustable. Généralement, les conditions du bombardement sont 1 kV, 10  $\mu\text{A}$ , 10 minutes.

#### Recuit :

Le recuit à 700°C permet de réorganiser la surface en favorisant la mobilité des défauts et l'annihilation (par exemple, des trous et des adatoms), et de désorber les ions  $\text{Ar}^+$  implantés dans le matériau. La durée du recuit est normalement de 10 minutes.

Dans cette étude, une surface propre et réorganisée a été obtenue après plusieurs cycles de bombardement/recuit. De plus, les nettoyages après chaque oxydation dépendent de l'épaisseur du film d'oxyde formé.

## 2.3.2 Conditions de l'oxydation initiale

Comme nous l'avons présenté dans l'état de l'art, la température et l'exposition à l'oxygène sont deux paramètres clés qui régissent le taux d'oxydation, la composition de la surface et les structures des oxydes formés. Dans la littérature, les expériences ont été effectuées à des expositions à l'oxygène plus grandes que 1 000 L (1 L =  $1,33 \times 10^{-6}$  mbar·s) avec des pressions partielles d'oxygène qui dépassaient habituellement  $10^{-6}$  mbar. Or certaines études ont montré que l'acier inoxydable s'oxyde vite et pourrait atteindre la saturation en oxygène après seulement quelques centaines de langmuirs [17]. De ce fait, la plupart des mesures sont loin des étapes initiales d'oxydation [18, 19, 21, 32]. Les étapes initiales sont définies comme une gamme d'exposition à l'oxygène pour laquelle la vitesse d'oxydation est la plus grande. À notre connaissance, il n'y a presque pas eu d'observations sur les alliages Fe-Cr-Ni à de très faibles expositions à l'oxygène, en particulier inférieures à 100 L [17]. Il y a encore moins d'études complètes sur les évolutions en fonction de l'exposition [17]. Par ailleurs, aucun travail sur l'oxydation des alliages de Fe-Cr-Ni n'a été effectué de façon systématique à différentes températures d'oxydation alors que la température est connue pour influencer la cinétique de réaction.

Typiquement, la température ambiante a été choisie comme une référence, 300°C est intéressante pour les applications dans le domaine nucléaire et une température supérieure à 500°C est considérée comme générant la ségrégation d'impuretés pendant l'oxydation. Puisqu'à une haute température au delà de 300°C généralement, les mécanismes d'oxydation

pourraient être totalement différents et la surface s'oxyde si vite que nous risquons de perdre les informations liées à l'oxydation initiale, nous avons sélectionné une température intermédiaire afin de mieux suivre en détails les premières étapes de l'oxydation. Ainsi, dans ce travail, les expériences ont été menées à RT choisie comme référence, à 250°C choisie comme température la plus élevée et à 150°C comme température intermédiaire pour étudier les mécanismes d'oxydation initiale.

Les oxydations de la surface recuite sont menées à RT, 150°C et 250°C jusqu'à une exposition de plusieurs centaines de langmuirs. Il est apparu qu'il n'y a pas de modification significative du signal métallique après une exposition de plus de 300 L à 250°C. Les oxydations à de plus grandes expositions sont donc déjà éloignées des étapes initiales. Plus de détails sont donnés dans la section 4.2 Surface oxydée. Donc, les conditions d'oxydation choisies sont présentées dans le tableau 2.1.

## 2.4 Protocole expérimental

### 2.4.1 Oxydation initiale sous UHV

La figure 2.16 présente un schéma de la procédure utilisée. Tout d'abord, la surface propre est préparée par des cycles de bombardements et recuits dans la chambre de préparation comme mentionné précédemment. Ensuite, la surface est analysée par XPS pour caractériser sa propreté, puis par LEED et STM pour caractériser sa structure et sa topographie. Après oxydation, des analyses systématiques en XPS et LEED sur la surface oxydée sont réalisées. Si la surface est bien structurée, sa morphologie est caractérisée par STM. Les oxydations de la surface sont effectuées dans la chambre XPS par des mesures *in situ*. Des cycles de bombardements et recuits sont réalisés après chaque oxydation afin de nettoyer et réorganiser la surface. Par ailleurs, les surfaces bien préparées sous UHV (propre ou pré-oxydée) sont transférées dans la boîte à gants pour des traitements électrochimiques.

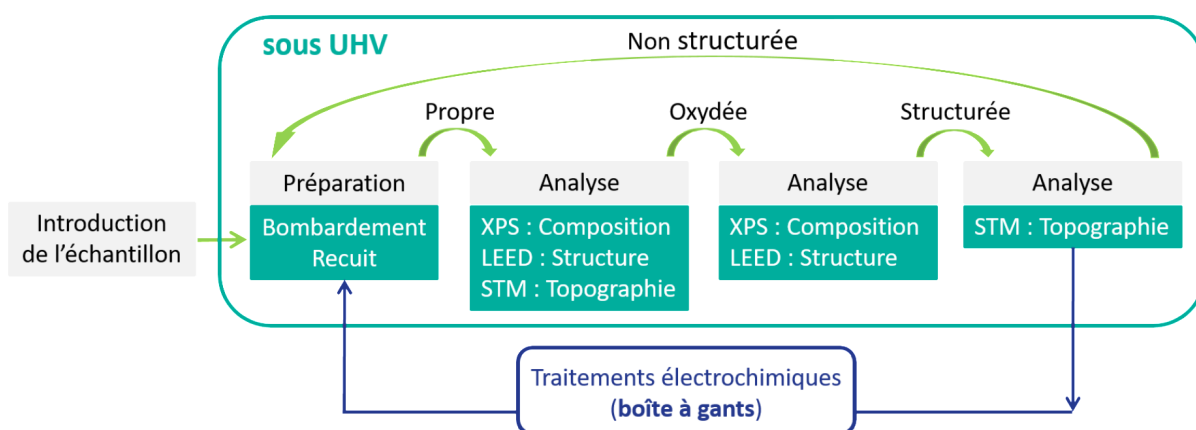


FIGURE 2.16 – Schéma de procédure expérimental.

#### 2.4.1.1 Traitement des données XPS

##### Mesure expérimentale de l'oxydation par XPS

Le chauffage et l'exposition à l'oxygène de l'échantillon ont été réalisés dans la chambre de préparation et dans la cellule installée dans la chambre d'analyse. L'échantillon a



été exposé sous oxygène (pureté 99,999%) via une vanne à de fuite dans la chambre de préparation ou la cellule de la chambre d'analyse.

La pression d'oxygène utilisée était inférieure à  $10^{-8}$  mbar afin de réaliser des expositions faibles ( $< 100$  L) et détecter les variations fines du signal d'oxygène. La pression dans la chambre a été enregistrée en continu et l'exposition à l'oxygène a été calculée à partir de l'intégration de la pression d'oxygène en fonction du temps d'oxydation. La précision de la mesure d'exposition est de 0,01 L.

Tout d'abord, la surface initiale et la ségrégation de l'azote ont été caractérisées. Puis, dans un premier temps, l'évolution de l'adsorption d'oxygène en temps réel lors de l'exposition à l'oxygène a été suivie *in situ* afin de déterminer la cinétique d'oxydation. À l'aide du mode Snapshot, la continuité de l'enregistrement du signal est garantie. Des milliers de spectres ont été enregistrés pour obtenir la variation de l'intensité du pic d'oxygène (ou d'azote) en fonction du temps d'exposition (ou de recuit). Nous avons étudié la cinétique d'oxydation de l'alliage Fe-18Cr-13Ni orienté (100) à trois températures (RT, 150°C, 250°C). Dans un deuxième temps, la composition et la morphologie de la surface oxydée ont été déterminées pour différentes expositions choisies à partir de la cinétique d'oxydation. Les expositions choisies pour l'analyse XPS sont présentées dans le tableau A1 en Annexe. Des spectres à haute résolution enregistrés pour ces expositions ont été décomposés afin de déterminer les états chimiques présents et leurs proportions relatives. Sur la base des résultats d'analyse angulaire, des modèles d'oxydes ont été proposés pour discuter la composition, la répartition en profondeur des différentes espèces, et l'épaisseur d'oxyde. Ces résultats sont précisés et discutés au chapitre 4 [Oxydation initiale étudiée par XPS](#). Une étude complémentaire en STM (microscopie à effet tunnel) sur les altérations locales topographiques et structurales de la surface entraînées par l'oxydation initiale est rapportée séparément au chapitre 5 [Oxydation initiale étudiée par STM](#) [33].

### Méthode de décomposition des spectres

Le traitement des spectres XPS réalisé à l'aide du logiciel CasaXPS (version 2.3.17) [136] en reconstruisant les spectres à haute résolution. Pour cette reconstruction des spectres à haute résolution, plusieurs contraintes ont été prises en compte afin d'obtenir la meilleure précision et d'assurer la cohérence des résultats. La largeur de la région analysée, le fond continu (*background*), l'indice d'asymétrie des composantes, l'énergie de liaison (BE : *binding energy*) et la largeur à mi-hauteur (FWHM : *full width at half maximum*) sont les principaux paramètres de décomposition. Une fois ces paramètres d'ajustement déterminés, ils ont été fixés pour tous les spectres à haute résolution (angles d'émission de 45° et 90°) et seules les intensités relatives des pics ont été traitées comme variables d'ajustement. Les spectres de la surface recuite et oxydée ont été analysés afin d'identifier les états chimiques des éléments et déterminer la composition de la surface. Tous les spectres XPS obtenus ont été référencés par rapport au niveau de Fermi. Les paramètres déduits de la décomposition des spectres sont présentés dans le tableau 2.2, y compris les états chimiques, l'indice d'asymétrie des formes des courbes utilisées, BE et FWHM associés à chaque composante. Les données des deux angles d'émission sont utilisés pour déterminer la répartition en profondeur des composantes.

#### - Région d'analyse des spectres

Les régions spectrales de Fe 2p, Cr 2p, Ni 2p, N 1s et O 1s ont été analysées. En effet, les pics des niveaux 2p sont plus intenses, et présentent par conséquent un meilleur rapport signal/bruit. De plus, normalement, quand les pics  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$  sont proches, le

TABLEAU 2.2 – Paramètres utilisés pour décomposition des spectres XPS

Niveau de cœur	État	BE ( $\pm 0,1$ eV)	FWHM ( $\pm 0,1$ eV)	Indice d'asymétrie
Fe 2p <sub>3/2</sub>	Fe <sup>0</sup>	706,8	0,8	0,59
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	708,5	1,5	0,31
	FeO	709,4	2,1	0,31
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	710,3	3,1	0,42
	Fe <sup>2+</sup> satellite	713,0	4,0	0,13
	Fe <sup>3+</sup> satellite	716,2	4,3	0,21
Fe 2p <sub>1/2</sub>	Fe <sup>0</sup>	719,9	1,6	0,50
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	721,6	3,6	0,31
	FeO	722,2	2,3	0,31
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	723,4	3,6	0,42
	Fe <sup>2+</sup> satellite	726,5	4,0	0,13
	Fe <sup>3+</sup> satellite	729,1	4,3	0,21
Cr 2p <sub>3/2</sub>	Cr <sup>0</sup>	573,8	1,1	0,61
	Cr-N	575,6	1,1	0,19
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	576,5	2,0	0,46
	Cr <sup>3+</sup> satellite	588,3	3,5	0,00
Cr 2p <sub>1/2</sub>	Cr <sup>0</sup>	583,2	1,7	0,43
	Cr-N	585,1	1,9	0,19
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	586,1	2,5	0,36
	Cr <sup>3+</sup> satellite	597,3	4,8	0,00
Ni 2p <sub>3/2</sub>	Ni <sup>0</sup>	852,8	0,9	0,31
N 1s	CrN <sub>s</sub>	396,6	1,1	
	CrN <sub>b</sub>	397,2	0,7	
	N <sub>b</sub>	397,8	0,7	0,00
	C-N	398,5	1,8	
	N-O	400,4	2,6	

décalage et le rapport des aires pour ce deux pics peuvent offrir plus de contraintes pour la décomposition. Le principe général de la décomposition est basé sur la théorie des moindres carrés consistant à minimiser l'écart quadratique entre le spectre XPS expérimental et l'enveloppe calculée. Ainsi, les pics Fe 2p et Cr 2p ont été décomposés en imposant les rapports d'intensité théorique entre les composantes 2p<sub>1/2</sub> et 2p<sub>3/2</sub> du fait de couplage spin-orbite. Cependant, les composantes de 2p<sub>1/2</sub> souffrent d'une plus grande incertitude à cause de la superposition des pics principaux de 2p<sub>1/2</sub> avec le fond continu. Donc, afin d'améliorer la précision de la quantification des composantes, seules les intensités des pics 2p<sub>3/2</sub> ont été utilisées dans les calculs de la concentration. Dans le cas du nickel, il n'y a pas de superposition entre les pics 2p<sub>3/2</sub> (852,8 eV) et 2p<sub>1/2</sub> (869,6 eV), seul Ni 2p<sub>3/2</sub> a été considéré.

#### - *Fond continu*

Les méthodes de soustraction du fond continu peuvent influencer les valeurs quantitatives des concentrations d'états chimiques de Fe et de Cr [22, 28, 137, 138]. Aronniemi *et al.* ont montré que les proportions des états chimiques extraits en utilisant différentes soustractions de fond continu peuvent varier de  $\pm 5\%$  pour l'oxyde de fer et  $\pm 3\%$  pour l'oxyde de chrome [22]. Afin de minimiser l'effet de la soustraction du fond continu sur la concentration des composants, un fond continu de type Shirley ajustable [139] a été adopté pour l'ajustement de nos spectres. Pour tous les spectres, la largeur de la région

d'analyse a été soigneusement ajustée pour assurer un fond continu approprié.

### - *Asymétrie des spectres*

Compte tenu de l'asymétrie du pic de composante métallique [140], il existe deux façons de représenter le pic de niveau 2p de fer et de chrome. L'une est d'utiliser une enveloppe de plusieurs pics symétriques [36]. L'autre solution consiste à définir une seule forme de la courbe asymétrique et analytique, déterminée à partir des surfaces de référence [35, 55]. Une forme de ligne asymétrique lorentzienne, ayant un comportement asymptotique Doniach-Šunjić [140], convoluée par une fonction gaussienne, a été utilisée pour ajuster les pics des composantes métalliques. Les indices d'asymétrie des pics suivent l'ordre : métal > oxyde > satellite  $\approx 0$ , où 0 signifie que la forme du pic est symétrique. Un simple produit des formes gaussienne et lorentzienne a été utilisé pour les éléments non métalliques. Les pics reconstruits de chaque élément ont été fixés et ajustés en intensité pour la reconstruction de tous les spectres mesurés.

### - *BE et FWHM*

BE et FWHM sont deux paramètres importants affectant la reconstruction des spectres. Bien que les composantes des éléments d'alliage des aciers inoxydables aient été largement étudiés par XPS [22–28, 30], BE et FWHM peuvent être différentes selon l'échantillon et le spectromètre utilisés. Afin d'obtenir un meilleur ajustement, il est nécessaire de définir la valeur précise de BE. Les données indiquées dans le tableau 2.2 sont cohérentes avec les valeurs typiques d'autres travaux [22, 25, 26]. Les déplacements chimiques entre les oxydes du fer et le fer métallique sont de 1,7 eV, 2,6 eV et 3,5 eV pour  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{FeO}$ ) et  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) respectivement, et sont bien dans la gamme des valeurs rapportées dans la littérature. La différence entre  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$  est de 13,1 eV pour les composantes  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , et de 13,5 eV pour les pics des satellites de fer qui est proche de la valeur rapportée dans de récentes études [22, 23, 25, 28, 30]. La séparation de l'énergie de liaison entre le pic principal  $2p_{3/2}$  et son pic satellite est de 4,5 eV pour  $\text{Fe}^{2+}$  et 5,9 eV pour  $\text{Fe}^{3+}$ , soit de 1 à 2 fois inférieure aux valeurs indiquées par Aronniemi *et al.* [22]. Nous avons également constaté que la séparation des pics du doublet de Cr 2p est de 9,4 eV, 9,5 eV, 9,6 eV et 9,0 eV pour les pics de  $\text{Cr}^0$ , CrN,  $\text{Cr}^{3+}$  et satellite de Cr. Le déplacement chimique est de 1,8 eV pour la liaison Cr–N et 2,7 eV pour  $\text{Cr}^{3+}$ . Ces valeurs sont de l'ordre de celle indiquée dans la littérature [22, 24, 25, 27]. L'écart de l'énergie de liaison pour les satellites de Cr est de 14,5 eV, ce qui représente 2–3 eV de moins que les résultats de l'étude de spectre Cr 2p [22]. Les rapports d'intensité entre le doublet de Fe 2p et de Cr 2p varient de 0,49 à 0,52, ce qui est proche de la valeur théorique de 0,5. De plus, FWHM dépend fortement de l'environnement chimique. Comparé aux pics métalliques, il est confirmé que les pics d'oxyde sont plus larges. Les pics satellites ont des valeurs FWHM plus élevées d'environ 3,5 à 4,3 eV en raison de la superposition importante des pics principaux avec le fond continu. Normalement, les valeurs FWHM des différents éléments suivent l'ordre suivant : satellite > oxyde (nitride) > métal et  $2p_{1/2} > 2p_{3/2}$ . Les pics métalliques contribuent beaucoup à l'asymétrie des spectres. Par ailleurs, il existe peu de données dans la littérature concernant les pics de niveau  $2p_{1/2}$  et les pics satellites.

### - *Formes de courbe*

Des formes de courbe dans CasaXPS permettent de simuler les formes typiques des spectres sont définies comme :

Gaussienne  $G(f, e)$  :

$$G(x : f, e) = \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{x - e}{f} \right)^2 \right] \quad (2.16)$$

Lorentzienne  $L(f, e)$  :

$$L(x : f, e) = \frac{1}{1 + 4 \left( \frac{x - e}{f} \right)^2} \quad (2.17)$$

Lorentzienne asymétrique  $LA(\alpha, \beta, f, e)$  :

$$LA(x : \alpha, \beta, f, e) = \begin{cases} [L(x : f, e)]^\alpha, & x \leq e \\ [L(x : f, e)]^\beta, & x > e \end{cases} \quad (2.18)$$

où

$f$  : largeur à mi-hauteur (FWHM)

$e$  : énergie cinétique

$\alpha, \beta$  : variables à déterminer

Dans nos décompositions de spectres, un bruit de fond continu de type Shirley ajustable a été utilisé. Une forme lorentzienne asymétrique  $LA(\alpha, \beta, f, e)$  convoluée avec une forme gaussienne  $G(f, e)$  a été utilisée pour les spectres des composantes métalliques, notée  $LA(\alpha, \beta, n)$ , où  $n$  est un nombre entier compris entre 0 et 499 définissant la largeur de la gaussienne utilisée ( $G(f, e)$ ) pour la convolution. Un produit simple d'une gaussienne  $G(f, e)$  et d'une lorentzienne  $LA(f, e)$  a été utilisé pour les éléments non-métalliques, notée  $GL(m)$  où  $m$  présente le pourcentage de la forme lorentzienne.

Plus de 400 spectres à haute résolution ont été enregistrés et analysés dans ce travail. Une fois les paramètres d'ajustement mentionnés ci-dessus déterminés, ils ont été fixés pour l'ensemble des spectres à haute résolution enregistrés à des angles d'émission de 45° et 90°. Seule l'intensité relative a été traitée comme variable d'ajustement du spectre. L'incertitude de la position est estimée à 0,1 eV. La variation de la concentration de l'élément d'alliage en surface est d'environ 1%.

### 2.4.1.2 Traitement des données STM

La température de 250°C est choisie en raison de la modification de la topographie de surface plus rapide et remarquable, en comparant à RT et 150°C. Nous avons montré dans la section [4.1 Cinétique d'oxydation et expositions choisies](#) que, en utilisant l'XPS *in situ*, les mécanismes les plus importants ont lieu à des expositions beaucoup plus basses que ce que nous pouvons trouver dans la littérature. Ce qui correspond à des stades très précoces de réaction car ils ne correspondent qu'à quelques nanosecondes à la pression atmosphérique. La pression d'oxygène a été contrôlée et enregistrée au-dessous de 10<sup>-8</sup> mbar pour suivre les très faibles expositions (moins de 200 L, 1 L = 1,33 × 10<sup>-6</sup> mbar · s). La pression d'oxygène et le temps d'exposition utilisés pour les oxydations initiales analysées par STM sont présentés dans le tableau [2.3](#). L'exposition calculée est l'intégrale de la pression d'oxygène en fonction du temps d'exposition. Pour réaliser des expositions plus grandes (N°6 et 7), la pression d'oxygène est augmentée pour diminuer le temps de réaction.

TABLEAU 2.3 – Pression d'oxygène et temps d'exposition utilisés pour les oxydations initiales analysées par STM. Les oxydations sont successives : la surface de  $N^{\circ}n$  ( $n=2-7$ ) est l'oxydation de la surface  $N^{\circ}(n-1)$  avec l'exposition de  $N^{\circ}n$ .

$N^{\circ}$	Pression de l'oxygène (mbar)	Temps d'exposition (min)	Exposition calculée (L)
1	$2 \times 10^{-9}$	10	0,96
2	$5 \times 10^{-9}$	8	2,91
3	$1 \times 10^{-8}$	6	5,97
4	$1 \times 10^{-8}$	6	9,24
5	$5 \times 10^{-8}$	8	29,1
6	$2 \times 10^{-7}$	7	97,5
7	$2 \times 10^{-7}$	10	191,4

Après introduction dans la chambre STM, la pointe est préparée par chauffage, impulsions de tension, balayage à tension élevée et spectroscopie à effet tunnel (STS). Les images STM ont été acquises en mode à courant constant. Leur dérive a été corrigée pendant le balayage. L'étalonnage du scanner a été effectué par rapport aux paramètres de réseau de référence dans le cas d'images à résolution atomique. Le nivellement de la terrasse a été effectué en corrigeant la pente des terrasses et en supprimant leurs différences de hauteur. Le contraste des images a été ajusté pour obtenir plus de détails dans les zones d'intérêt locales. Le logiciel SPIP (*Scanning Probe Image Processor*) [141] est utilisé pour le traitement et l'analyse des images STM. Il sert principalement à corriger la dérive, à soustraire le fond et à augmenter le contraste.

## 2.4.2 Traitement en boîte à gants

Les surfaces préparées sous UHV, c'est-à-dire la surface initiale non oxydée et la surface pré-oxydée à saturation (100 L, à RT) ont été transférées dans la boîte à gants (BG) pour exposition à l'argon et traitement électrochimique. Les modifications de surface ont été analysées par XPS et STM après :

- exposition de 5 et 30 minutes à l'atmosphère d'argon de la BG ;
- exposition à OCP (Potentiel de circuit ouvert : *Open Circuit Potential*) de 30 minutes en milieu  $H_2SO_4$  0,05 M ;
- polarisation de 30 minutes dans  $H_2SO_4$  0,05 M à 0,5 V(SCE).

Les mesures de polarisation ont été réalisées à une vitesse de balayage de 5 mV/s dans la plage de polarisation de  $[-1,2 \text{ V}, +1,2 \text{ V}]$ . Aucun pré-traitement cathodique n'a été effectué afin d'éviter toute altération induite par réduction des films d'oxyde de surface avant la passivation. Toutes les expériences ont été réalisées à RT. Des tests d'exposition à l'air ambiant ont également été réalisés sur la surface bien préparée. Les mesures XPS et STM des surfaces exposées en BG et à l'air ont été réalisés dans l'UHV avec transfert à l'abri de l'air dans le cas de l'exposition en boîte à gants.

Deux voies pour former des films passifs dans l'électrolyte ont été réalisées :

- i) en partant de la surface non pré-oxydée, l'échantillon a été exposée en BG puis immergé dans l'eau et dans l'électrolyte  $H_2SO_4$  ;

ii) en partant de la surface pré-oxydée (déjà saturée en oxygène), l'échantillon a été exposé en BG et à l'air, puis immergé dans l'eau et dans l'électrolyte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Les différences de composition et de morphologie entre ces deux méthodes de préparation révèlent le rôle de l'environnement d'exposition (principalement  $\text{H}_2\text{O}$ ) et l'influence de la pré-oxydation sur la passivation.



---

---

# CHAPITRE 3

---

## CARACTÉRISATION DE SURFACE NON-OXYDÉE

### Rappel des objectifs du chapitre :

- Identifier la composition, la morphologie et la structure de la surface non-oxydée ;
- Tester les paramètres, particulièrement la désorientation cristallographique d'échantillon et les conditions de préparation de surface (bombardement et recuit) influençant la composition ou la réactivité de la surface non-oxydée.

### Résumé :

La composition et la structure de surfaces monocristallines d'acier inoxydable austénitique modèle 304 orientée (100) présentant deux désorientations différentes ( $2,5^\circ$  et  $0,05^\circ$ ) ont été caractérisées par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et par microscopie à effet tunnel (STM) à l'échelle atomique. La présence de l'azote du fait de la co-ségrégation du chrome avec l'azote et l'enrichissement en chrome à la surface sont observés après recuit à  $700^\circ\text{C}$ . L'énergie d'activation de la ségrégation de l'azote est de  $72\pm 5$  kJ/mol.

La surface non-oxydée et désorientée de  $2,5^\circ$  alterne des terrasses (largeur de 10–20 nm) et des multi-marches atomiques (hauteur de 3–6 plans atomiques). Des défauts bien organisés sont observés, sous la forme de lignes de lacunes auto-organisées sur les terrasses avec une périodicité de 7,6 nm le long de la direction [100]. Deux rangées atomiques manquantes constituent une ligne de lacunes. La surstructure  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  est formée lors de la reconstruction de la surface. L'échantillon de désorientation réduite  $< 0,05^\circ$ , ayant la même composition chimique mais plus de dislocations vis que celle du précédent, présente également la surstructure  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ . Les défauts en terrasses sont moins bien définis et des structures organisées (dislocations ou rangées de lacunes) sont trouvés seulement dans la région d'îlots d'atomes (surstructure  $(8\sqrt{2} \times 8\sqrt{2})R45^\circ$ ). Cette surstructure pourrait être formée due à l'instabilité des premiers plans atomiques engendrée par les dislocations vis.



### 3.1 Mesures de composition

Dans cette section, nous nous concentrons sur la caractérisation de la surface propre par XPS sous UHV sur un monocristal Fe-18Cr-13Ni orienté(100), considéré comme un modèle de l'acier inoxydable austénitique de qualité 304. XPS a été utilisé pour obtenir les informations compositionnelles et suivre l'évolution de l'azote sous l'effet de recuit.

#### 3.1.1 Surfaces native et non-oxydée

La figure 3.1 présente les spectres XPS généraux obtenus sur le film natif formé à l'air sur la surface Fe-18Cr-13Ni(100) avant l'introduction dans la plate-forme UHV, et sur la surface nettoyée par les cycles de bombardement et recuit dans la plate-forme. L'intensité du signal en coups par seconde (CPS) est enregistrée en fonction de l'énergie de liaison (en eV) qui varie entre 0 et 1 300 eV. Les pics des niveaux de cœur Fe 2p, Cr 2p, Ni 2p, O 1s, N 1s, C 1s sont identifiés. Dans le spectre du film natif, les éléments métalliques sont à peine détectés par XPS car le film natif est couvert d'une couche de contamination relativement épaisse. La présence d'oxygène, d'azote et de carbone démontre les réactions entre la surface oxydée de l'acier et l'air (contenant de l'oxygène, de l'eau, du dioxyde de carbone et d'autre contaminants) à la température ambiante. Après 5 cycles de préparation plus 2 bombardements et 1 recuit, la surface "propre" est obtenue. Les éléments métalliques sont observés, tandis que l'oxygène et le carbone ont presque totalement disparus (sous le seuil de détection  $< 1\%$  pour le spectre général). De plus, le pic N 1s situé à 379,2 eV reste inchangée par rapport à celui du film natif. C'est-à-dire que le traitement de surface n'a pas d'influence significative sur l'intensité de l'azote.

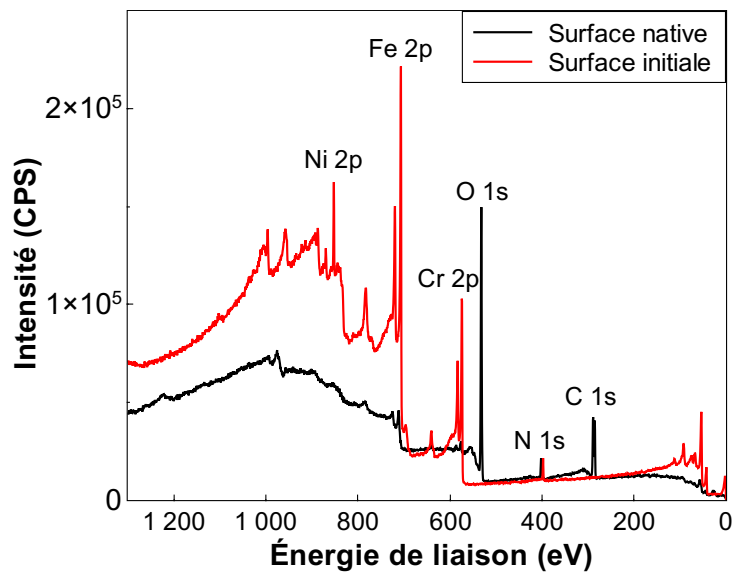


FIGURE 3.1 – Spectres généraux XPS sur la surface native de Fe-18Cr-13Ni(100) et la surface après préparation sous UHV (surface initiale) ; angle d'émission de  $45^\circ$ .

Un nettoyage de la surface est réalisé après chaque oxydation afin d'obtenir une surface identique pour l'oxydation suivante. Initialement, la surface possède une concentration de 54%at. de Fe, 29%at. de Cr, 8%at. de Ni et 9%at. de N différente de celle de volume (59%at. de Fe, 18%at. de Cr et 13%at. de Ni), et enrichi en Cr et N. Il est à noter que l'incertitude sur la quantification XPS est d'environ 1%. Cet enrichissement en Cr et N est confirmé par des études [17, 18, 32, 34, 37, 65, 66] ayant mise en évidence la ségrégation

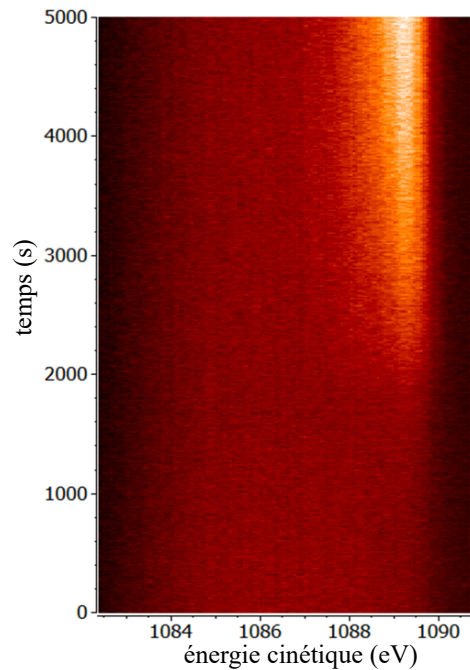


FIGURE 3.2 – Image Snapshot des spectres XPS N 1s au cours du recuit (jusqu'à environ 600°C). La luminosité présente l'intensité du pic.

de Cr et la co-ségrégation de Cr-N. Les éléments de trace (O, C et N) sont supprimés par le bombardement mais l'azote réapparaît toujours après recuit. La composition des nombreuses surfaces préparées montre la reproductibilité de celle-ci. En effet les spectres XPS sont totalement superposables et, en particulier, le pic d'azote est presque identique en intensité et forme. On en déduit donc que le nombre de cycles de nettoyage a peu d'effet sur la modification de la composition de la surface propre car cette dernière n'a pas évolué après plusieurs mois d'utilisation et des dizaines de nettoyages.

### 3.1.2 Ségrégation de l'azote

À l'aide du mode Snapshot du détecteur, la variation *in situ* de l'aire du pic de l'azote a été mesurée pendant l'augmentation de la température (recuit). L'image Snapshot de 500 spectres d'N 1s est présentée dans la figure 3.2 en fonction du temps de recuit. Le pic N 1s devient lumineux et visible après d'environ 2 000 secondes de chauffage (entre 400°C et 500°C). La variation de l'intensité du pic N 1s et sa vitesse sont retracées dans la figure 3.3. Les discontinuités de la courbe sont dus aux intervalles de temps entre chaque série de mesures.

D'après la figure 3.3 (a), l'intensité de l'azote en surface (angle d'émission de 45°) s'accroît significativement dans la plage 500°C – 680°C, en accord avec les études sur l'acier inoxydable contenant de l'azote [17, 142, 143]. À une température supérieure à 680°C, la concentration surfacique de l'azote atteint son maximum, puis elle reste stable. Par rapport à la surface propre recuite à 700°C pendant 10 min, la même quantité d'azote est trouvée sur la surface produite à 680°C. Ceci prouve que la saturation de l'azote en surface a lieu à environ 680°C et est indépendante du temps de recuit. On constate également que, lors d'un plateau de température à 580°C, l'intensité de l'azote continue d'augmenter. La vitesse de ségrégation doit donc être détaillée pour comprendre l'influence de la température.

La présence d'azote sur la surface propre indique une ségrégation de l'azote du volume vers la surface sous l'effet du recuit à haute température. Notons que les intensités des pics de chrome et d'azote peuvent être données par les relations suivantes :

$$I_{\text{Cr}} \sim N_{\text{Cr}} \cdot \sigma_{\text{Cr}} \cdot T(E_{\text{Cr}}^{\text{cin}}) \quad (3.1)$$

$$I_{\text{N}} \sim N_{\text{N}} \cdot \sigma_{\text{N}} \cdot T(E_{\text{N}}^{\text{cin}}) \quad (3.2)$$

où  $N$  est la quantité d'atomes,  $\sigma$  la section efficace de photoionisation et  $T$  le facteur de transmission d'analyseur qui dépend de l'énergie cinétique  $E^{\text{cin}}$ . À partir des spectres généraux mesurés avant et après recuit, le rapport entre les variations des nombres d'atomes de chrome et d'azote ségrégés s'écrit :

$$\frac{\Delta N_{\text{Cr}}}{\Delta N_{\text{N}}} = \frac{I_{\text{Cr}}^{\text{après}} - I_{\text{Cr}}^{\text{avant}}}{I_{\text{N}}^{\text{après}} - I_{\text{N}}^{\text{avant}}} \cdot \frac{\sigma_{\text{N}}}{\sigma_{\text{Cr}}} \cdot \frac{T(E_{\text{N}}^{\text{cin}})}{T(E_{\text{Cr}}^{\text{cin}})} \quad (3.3)$$

avec  $\sigma_{\text{N}} = 1,8$ ,  $\sigma_{\text{Cr}} = 11,87$ ,  $T(E_{\text{N}}^{\text{cin}}) = 13,2$  et  $T(E_{\text{Cr}}^{\text{cin}}) = 28,1$ . D'où nous obtenons un rapport d'environ 0,9. Nous en déduisons que l'augmentation de la concentration en chrome et en azote sous l'effet du recuit est cohérent avec à la formation de nitrure de chrome à la surface. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Ali-Löytty *et al.* [17]. D'après leurs analyses, il existe une co-ségrégation du chrome et de l'azote formant CrN à la surface de l'acier inoxydable Fe-17Cr lors d'un recuit à une température supérieure à 527°C.

Certaines études de l'acier inoxydable ont été effectuées pendant le recuit [17, 21, 62, 64] (voir la section 1.3 Oxydation de l'acier inoxydable) pour analyser l'effet de la ségrégation thermique de l'azote sur l'oxydation. Puisqu'il semble que l'azote ne puisse être éliminé via les cycles de bombardements et recuits, le comportement de l'azote doit être étudié pour élucider les interactions avec les autres éléments d'alliage pendant oxydation.

La figure 3.3 (b) montre la variation de la dérivée de l'aire normalisé N 1s par rapport au temps en fonction de la température. Cette variation révèle que l'azote commence à ségréger à 400°C et la vitesse de ségrégation atteint son maximum à environ 620°C. Lorsque la température dépasse 680°C, le taux de variation  $\frac{dN}{dt}$  chute et se stabilise à zéro. La ségrégation de l'azote ne dépend ainsi que de la température.

Comme le montre la figure 3.3 (b), la cinétique de la ségrégation de l'azote peut être décrite par l'équation suivante :

$$\frac{dN}{dt} = A \exp \frac{-E}{kT} \quad (3.4)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $E$  l'énergie d'activation pour la ségrégation de l'azote,  $A$  une constante et  $T$  la température de recuit. La valeur ajustée de  $E$  est  $72 \pm 5$  kJ/mol, ce qui est moins que celle pour de l'alliage ferritique Fe-Mo ( $323 \pm 43$  kJ/mol) [144]. Cr et N co-ségrégent sous la forme de composantes de nitrure de chrome [17, 41, 42], comme discuté dans la section 4.2 Surface oxydée.

Par ailleurs, la température de recuit de 700°C choisie afin de reconstruire la surface est d'environ la moitié de celle de fusion de l'acier inoxydable. Cependant, l'azote commence à ségréger à partir de 400°C. La surface ne peut donc pas être restructurée sans azote ségrégé en surface aux températures inférieures à 400°C. Par conséquent, nous avons travaillé avec la surface restructurée mais contenant une faible teneur en azote pour les oxydations. Pendant le recuit, la co-ségrégation du chrome et de l'azote augmentent la teneur de

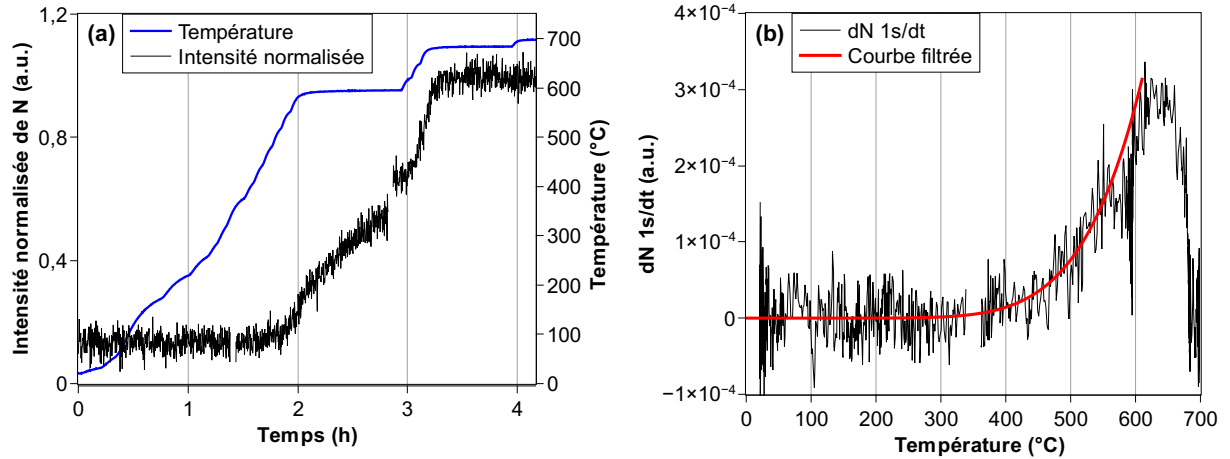


FIGURE 3.3 – Ségrégation de l’azote sur Fe-18Cr-13Ni(100) pendant le recuit jusqu’à 700°C. (a) Les variations de l’intensité normalisée d’azote et de la température en fonction du temps de recuit. (b) Le taux de la variation de l’intensité d’azote  $\frac{dN}{dt}$  en fonction de la température de recuit. L’angle d’émission est 45°.

chrome en surface. Cette co-ségrégation contribue de façon significative à l’enrichissement initial en chrome à la surface.

## 3.2 Mesures morphologiques et structurales

Dans cette section, nous nous concentrons sur la caractérisation de la surface propre par STM et LEED sous UHV sur deux monocristaux de Fe-18Cr-13Ni orientés (100) de désorientation cristallographique différente. Le bombardement d’ions Ar<sup>+</sup> et le recuit ont été réalisés afin de nettoyer et de reconstruire la surface. STM et LEED ont été utilisés après chaque préparation pour obtenir les informations topographiques et structurales sous l’effet des cycles de bombardement et recuit.

Sans aucun doute, le contrôle des surfaces à petite échelle de temps est essentiel pour mieux comprendre les propriétés de la résistance à la corrosion. À notre connaissance, il n’existe pas de travail portant sur l’étude systématique de l’hétérogénéité de surface de l’acier inoxydable austénitique provoquée par les premières étapes d’oxydation. Même l’état de surface initiale de l’acier inoxydable austénitique, qui détermine la réactivité de surface, a rarement [34, 66] été étudié à l’échelle atomique en raison de la complexité apportée par des éléments multi-alliés.

Les conditions UHV fournissent un contrôle optimal de l’état de surface nécessaire pour des mesures plus précises [17, 21, 32, 36, 37, 54, 55]. La surface initiale est l’état métallique bien nettoyé obtenu après différentes préparations, par bombardement et recuit. Cependant, le processus de préparation de surface sous UHV peut avoir une influence considérable sur l’état de surface. À notre connaissance, peu d’expériences sur la surface initiale de l’acier inoxydable et peu d’études sur la préparation de la surface sous UHV [34, 66] ont été réalisées. La littérature présente la modification de la composition de la morphologie après différentes méthodes de préparation. Même si nos résultats XPS ne montrent pas de modification de composition. Le premier plan atomique à la surface peut être modifié suivant les conditions de nettoyage. Il est donc nécessaire d’étudier la surface

initiale par STM afin de révéler directement la sensibilité des surfaces aux conditions de préparation.

### 3.2.1 Reconstruction de la surface initiale

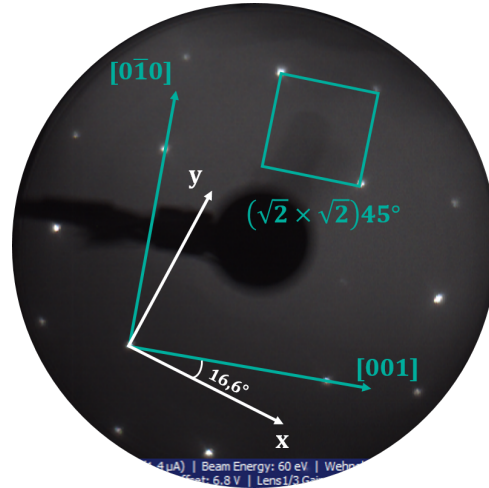


FIGURE 3.4 – Diagramme LEED à 60 eV de la surface recuite de l'échantillon de désorientation de 2,5° de Fe-18Cr-13Ni(100).

La figure 3.4 présente le diagramme LEED à 60 eV de la surface bien structurée sur l'échantillon de désorientation de 2,5° (déduite par STM) après des cycles de préparation par bombardements et recuits de la surface. Ils présentent tous un réseau réciproque caractérisant une reconstruction  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  avec un paramètre de réseau de 3,59 Å.

Les images STM et les profils de hauteur mesurés sur la surface initiale de l'acier inoxydable typiquement obtenu par bombardement et recuit sont illustrés dans la figure 3.5. Une succession de terrasses et de multi-marches atomiques est observée (figure 3.5 (a)). La valeur de la distance entre plans atomiques orientés (100) est 0,17 nm. La largeur des terrasses est d'environ 10 à 20 nm et les marches sont multiples et constituées en moyenne d'environ 3 à 6 marches mono-atomiques (0,54 à 1,07 nm), comme indiqué par le profil de hauteur de la figure 3.5 (e). La désorientation résiduelle calculée par rapport au plan (100) est de  $2,5 \pm 0,2^\circ$ .

Sur chaque terrasse, des lignes parallèles constituées de points sombres sont alignées le long de la direction [001] avec une périodicité moyenne d'environ 7,6 nm [145]. Ces caractéristiques sont reproductibles quelle que soit la préparation de l'échantillon. Un profil typique de ces lignes est présenté dans la figure 3.5 (f). Leur profondeur apparente est d'environ 50 pm mais peut légèrement varier en fonction de la structure atomique et électronique de la pointe.

La figure 3.5 (b) montre une image STM en résolution atomique mesurée sur une terrasse. Une structure carrée avec un paramètre de réseau de 3,59 Å est observée. Elle correspond à une surstructure  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  de la surface reconstruite par rapport à la structure  $(1 \times 1)$  des plans (100) en volume. Le dénivelé de hauteur apparente des protubérances atomiques est d'environ 20 pm tels que mesuré sur le profil de la figure 3.5 (c), mais varie légèrement en fonction des conditions tunnel et de la structure de la pointe. Des protubérances, individuellement plus lumineuses ou sombres et réparties de manière aléatoire sur le réseau carré, sont observées. Certaines zones plus grandes présentent

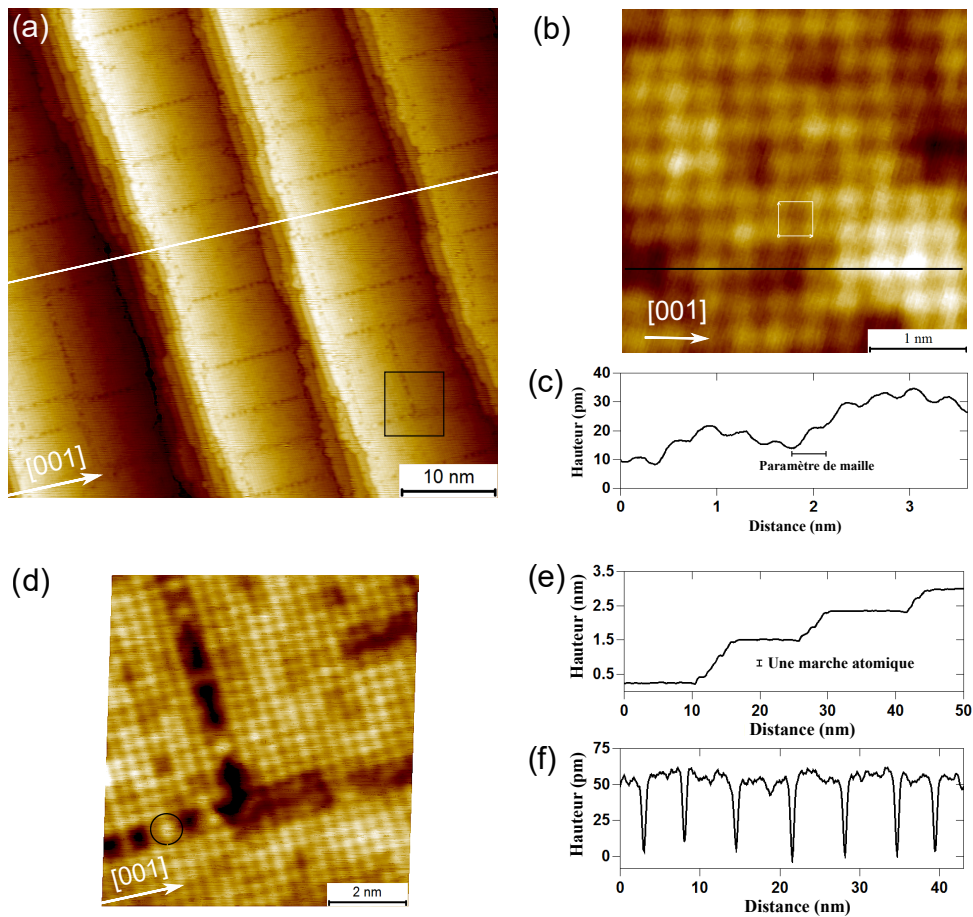


FIGURE 3.5 – Alternance de structure de terrasses et marches et structure atomique sur la surface Fe-18Cr-13Ni(100) : (a) Image STM ( $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ ,  $I = 3,5 \text{ nA}$ ,  $V = -0,5 \text{ V}$ ) ; (b) image STM de la résolution atomique ( $3,6 \text{ nm} \times 3,6 \text{ nm}$ ,  $I = 4,0 \text{ nA}$ ,  $V = -0,4 \text{ V}$ ) sur la terrasse (le maille unitaire de  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) \text{ R}45^\circ$  est indiqué) ; (c) profil le long de la ligne marquée dans (b) ; (d) image STM en résolution atomique ( $8 \text{ nm} \times 8 \text{ nm}$ ,  $I = 4,0 \text{ nA}$ ,  $V = 0,5 \text{ V}$ ) de la région définie par le carré surligné sur l'image (a) ; (e) profil de la structure de terrasses et marches multiples le long de la ligne marquée dans (a) ; (f) variation typique de hauteur mesurée sur les terrasses perpendiculaires aux lignes parallèles périodiques (direction  $[010]$ ).

également des différences de contraste. Ces variations sont attribuées au contraste chimique entre des atomes de natures chimiques différentes, Fe, Cr ou Ni, présents à la surface. Ce type de contraste chimique a été observé sur divers alliages [146–150]. Cependant, il semble assez difficile d’obtenir une identification simple et claire des éléments présentés à la surface en raison de la différence de hauteur relativement faible et de la complexité de la composition de surface de l’échantillon. De futures simulations DFT (*Density Functional Theory*) pourraient nous aider à interpréter le contraste chimique comme cela a été fait pour d’autres alliages [151, 152].

La plupart des lignes sombres sont parallèles à la direction  $[001]$ , cependant, nous pouvons remarquer la présence de certaines lignes perpendiculaires (le long de la direction  $[0\bar{1}0]$ ), comme le montre la figure 3.5 (a). Une image en résolution atomique de la structure de lignes dans cette zone est agrandie à la figure 3.5 (d). La propagation d’une ligne perpendiculaire est arrêtée par la ligne parallèle (direction  $[001]$ ) à l’intersection des deux.

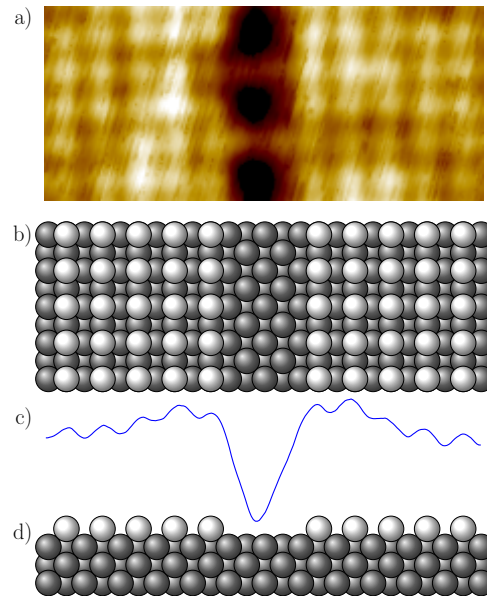


FIGURE 3.6 – Structure de la terrasse reconstruite sur la surface de Fe-18Cr-13Ni(100) en présence d’une ligne des lacunes (constituée de 2 rangées atomiques manquantes) : (a) image STM ( $4,3 \text{ nm} \times 1,8 \text{ nm}$ ,  $I = 4,0 \text{ nA}$ ,  $V = -0,5 \text{ V}$ ) ; (b) modèle atomique de l’image (a) ; (c) profil moyen mesuré sur la région (a) ; (d) vue de côté du modèle atomique.

Les atomes correspondent toujours au même réseau des deux côtés de la ligne et aucune dislocation n’est observée. La largeur de la ligne est d’environ  $1,05 \pm 0,05 \text{ nm}$ , ce qui correspond à environ trois fois le paramètre de maille du réseau reconstruit. Une certaine densité atomique peut être mise en évidence à l’intérieur des lignes (tache encerclée brillante dans la figure 3.5 (d)). Bien que le contraste dépende de la structure de la pointe et des états de surface, ces creux sont plus profonds (figure 3.5 (f)) que la hauteur moyenne des atomes sur la terrasse (figure 3.5 (c)). La structure de la ligne sombre est donc celle d’une double rangée de lacunes atomiques (figure 3.6) du fait de sa largeur deux fois plus que le paramètre de maille reconstruite.

En combinant toutes ces informations, un modèle structural de lignes de lacunes sur la terrasse de la surface reconstruite est proposé (figure 3.6). Le plan de surface est constitué d’atomes de Fe, Cr et Ni, et forme une surstructure  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  d’une densité atomique deux fois plus faible que celle des plans (100) sous-jacents. La ligne de lacunes se compose de deux rangées d’atomes manquants. L’auto-organisation des lignes de lacunes est attribuée à la minimisation de l’énergie de surface par compensation partielle de l’énergie élastique de contrainte mécanique. À notre connaissance, cette image est la première à révéler une répartition périodique de lignes de lacunes sur une surface d’acier inoxydable.

Le traitement de l’image par soustraction des différences de hauteur entre les terrasses, permet d’améliorer le contraste et fournit plus de détails sur la morphologie des bords de marches (figure 3.7). Outre les lignes de lacunes sur les terrasses, des structures fines sont détectées aux bords de marches dans lesquelles des lacunes suivent les bords de marches et ne sont plus alignées suivant  $[001]$  ou  $[0\bar{1}0]$  (voir les flèches sur la figure 3.7). De plus, les zones de contour le long des bords de marches (mises en évidence dans la figure 3.7) apparaissent plus sombres que le centre des terrasses et plus claires que les lacunes. Cette structure de bord de marches a une largeur d’environ  $1,0$  à  $1,2 \text{ nm}$  et semble plus basse que le reste de la terrasse. Bien que la différence de hauteur relative dépende des conditions tunnel, ces caractéristiques pourraient être attribuées au nitrure de chrome résultant de la

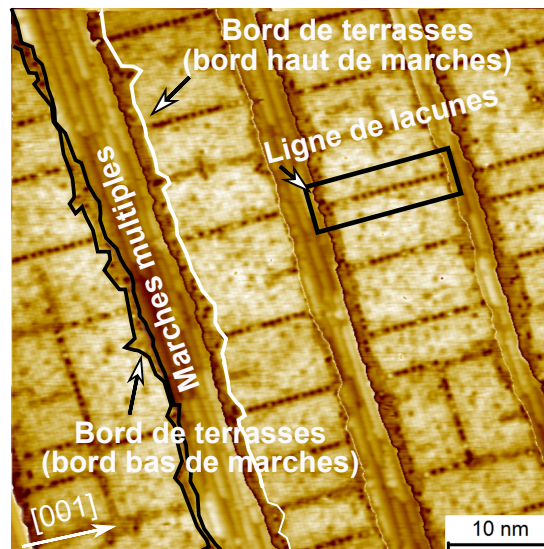


FIGURE 3.7 – Image STM de la surface Fe-18Cr-13Ni(100),  $50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$ ,  $I = 4,0\text{ nA}$ ,  $V = -0,5\text{ V}$ . Le contraste est renforcé par le nivellement des terrasses.

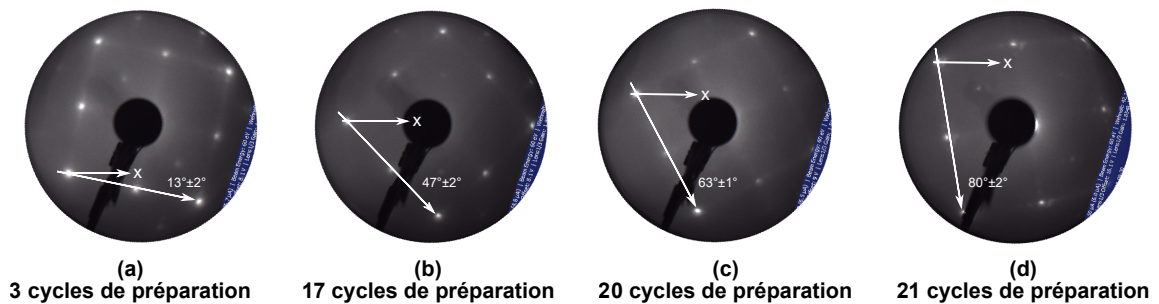


FIGURE 3.8 – Diagrammes LEED à  $60\text{ eV}$  de la surface recuite de l'échantillon de désorientation réduite de Fe-18Cr-13Ni(100), après (a) 3, (b) 17, (c) 20 et (d) 21 cycles de préparation de surface.

co-ségrégation du chrome et de l'azote, observé par XPS. En effet, le contraste chimique indique une composition différente des régions aux bords de marches et la quantité de nitrure de chrome estimée par XPS est en accord à cette interprétation. La fraction de cette région recouverte de nitrure sur une terrasse est d'environ 3%. La teneur en azote est faible et aucune structure de nitrure de chrome ne peut être identifiée dans l'image LEED (figure 3.4).

### 3.2.2 Surface reconstruite de désorientation réduite

Une explication pour l'auto-organisation des lacunes ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )R45° serait qu'elle résulte des contraintes de surface générées par la désorientation relativement grande ( $\sim 2,5^\circ$ ). La reconstruction de la surface d'un nouvel échantillon de désorientation réduite a donc été étudiée pour tester cette hypothèse. Cet échantillon a la même composition chimique de Fe-18Cr-13Ni.



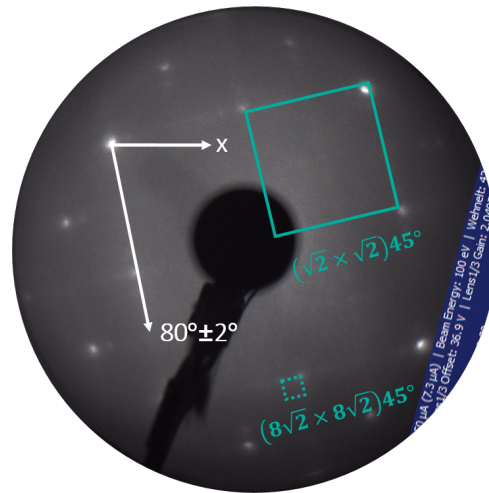


FIGURE 3.9 – Diagramme LEED à 100 eV de la surface recuite de l'échantillon de désorientation réduite de Fe-18Cr-13Ni(100), après 21 cycles de préparation de surface.

L'échantillon de désorientation réduite a été examiné par XRD (diffraction des rayons X). Les résultats montrent que la désorientation de la surface est inférieure à  $0,05^\circ$ , mais que sa cristallinité n'est pas bonne en raison de défauts dans le volume.

La figure 3.8 présente les diagrammes LEED à 60 eV de la surface bombardée et recuite obtenus après différents cycles de préparation de la surface. Ils présentent tous un réseau réciproque similaire à celui obtenu sur la surface de désorientation de  $2,5^\circ$  (voir le cliché LEED dans la figure 3.4) qui est caractéristique d'une reconstruction  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  avec un paramètre de réseau de  $3,59 \text{ \AA}$ . Ainsi, le même réseau de surface  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  est identifié sur cet échantillon. Cependant, la figure 3.8 montre une variation d'orientation en fonction des cycles de bombardements et de recuits. En effet, l'orientation du réseau réciproque par rapport à l'axe  $x$  est de  $-13^\circ \pm 2^\circ$  après 3 cycles,  $-47^\circ \pm 2^\circ$  après 17 cycles,  $-63^\circ \pm 1^\circ$  après 20 cycles et  $-80^\circ \pm 2^\circ$  après 21 cycles.

La figure 3.9 présente le diagramme LEED à 100 eV de la surface recuite après 21 cycles de préparation. Une structure  $(8\sqrt{2} \times 8\sqrt{2})R45^\circ$  est également observée.

Contrairement à l'échantillon précédent où la désorientation était d'environ  $2,5^\circ$ , l'arrangement atomique de cette surface plane adopte différentes directions selon le nombre de cycles de préparation de surface. La variation de l'orientation des atomes en fonction des cycles de préparation est présentée dans la figure 3.10. Les températures de recuit sont  $700^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ , indiquées dans la figure. Nous observons que l'orientation des rangées d'atomes à la surface s'écarte progressivement de l'axe horizontal. Les résultats LEED et STM sont cohérents pour chaque cycle de préparation. Une explication possible est que le premier plan atomique n'est pas bien accordé avec le réseau du volume en raison de nombreuses dislocations vis. L'arrangement des atomes du premier plan pourrait être influencé par la préparation de surface, particulièrement la température de recuit. Plus d'expériences seront réalisées pour interpréter cette modification de l'orientation et son influence sur la réactivité de surface.

La figure 3.11 présente des images STM des deux régions observées : une région où les dislocations sont accumulées et une région plus plane présentant des grandes terrasses. L'image de  $800 \times 800 \text{ nm}$  (figure 3.11 (a)) présente la région dense en dislocations dans laquelle les taches claires apparaissent sur des terrasses relativement étroites. D'après l'image 3D (figure 3.11 (b)), les taches apparaissent comme des îlots de forme carrée

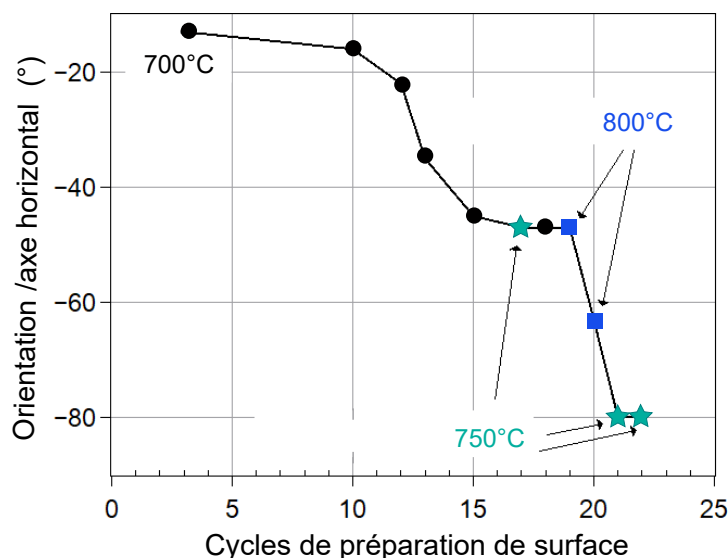


FIGURE 3.10 – Variation d’orientation des rangées des atomes en fonction des cycles de préparation de surface.

présentant un contraste différent sur des terrasses. Les îlots sont réparties aléatoirement sur la terrasse, c’est-à-dire il ne semble pas y avoir de préférence de répartition de cette structure. La taille des grands îlots varie de 50 à 100 nm et les plus petits ont une taille inférieure à 20 nm. La région d’une grande terrasse et sa vue 3D sont présentées dans la figure 3.11 (c) et (d). De même, des îlots contrastés sont observés.

Des îlots sont agrandis dans la figure 3.12 (a) et (c). La variation de hauteur des îlots en terrasses est présentée dans la figure 3.12 (b) et (d) le long des lignes indiquées dans la figure 3.12 (a) et la figure 3.12 (c), respectivement. La différence de l’hauteur pour deux terrasses successives (ou entre dislocation vis et terrasse) est d’environ 0,2 nm. La hauteur d’un îlot au bord de marche par rapport à sa terrasse est 0,06–0,09 nm. Un îlot est zoomé dans la figure 3.12 (c). Les îlots sont constitués de petits motifs carrés avec un espacement entre deux motifs carrés (figure 3.12 (d)) compris entre 2,6 nm et 3,4 nm. Son image de transformation de Fourier rapide (FFT : *fast Fourier transform*) montre une organisation carrée avec un paramètre de réseau de 2,8 nm. Les îlots ont des hauteurs d’environ 30 pm par rapport à la terrasse. La hauteur des îlots varie beaucoup (30 pm – 100 pm) selon les conditions de balayage.

Les motifs carrés des îlots sont détaillée dans la figure 3.13. Les îlots sur une grande terrasse (figure 3.13 (a)) montrent une organisation en structures carrées. La vue 3D présente la différence des hauteurs entre les îlots et la dislocation vis. La figure 3.13 (a) montre un îlot au bord de marche ayant aussi des structures carrées bien organisées. Tous les îlots en terrasses et aux bords de marche ont la même organisation en petites structures carrées. L’image FFT (figure 3.13 (f)) montre non seulement la structure atomique de reconstruction  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  de la surface, et aussi un réseau de  $(8\sqrt{2} \times 8\sqrt{2})R45^\circ$   $((8 \times 8)$  des îlots carrés. La taille moyenne des îlots carrés est de 2,88 nm, sachant que le paramètre de maille de  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  est 0,36 nm. Une autre image FFT de  $(8\sqrt{2} \times 8\sqrt{2})R45^\circ$  est présentée dans la figure 3.14. Les images FFT sont cohérentes avec les observations LEED (figure 3.9).

Les images en résolutions atomiques des régions des îlots sont présentées dans la figure 3.15. On constate que le réseau des atomes des îlots est orienté dans une direction de

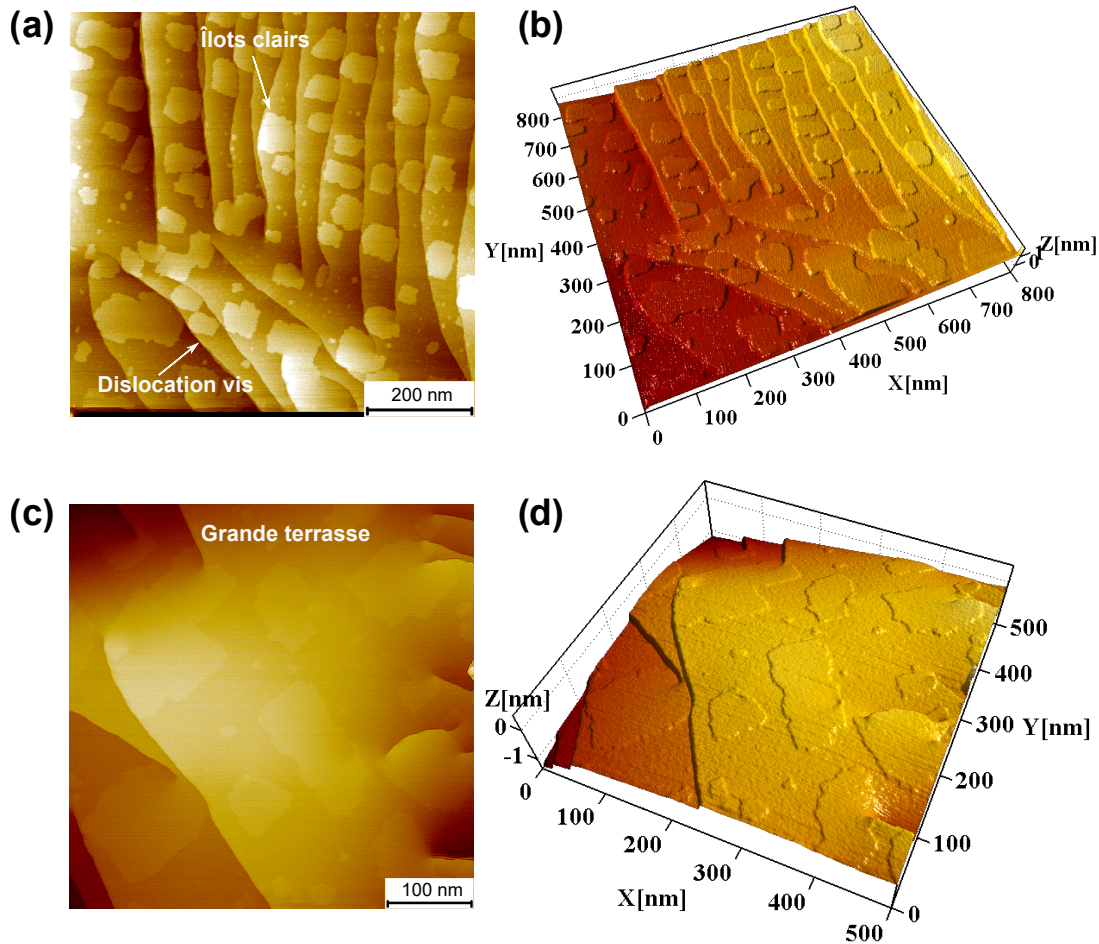


FIGURE 3.11 – Image STM de la surface de l'échantillon de faible désorientation ( $< 0,05^\circ$ ). (a) Images STM de  $800 \text{ nm} \times 800 \text{ nm}$ ,  $I = 0,1 \text{ nA}$ ,  $V = 4,51 \text{ V}$ , après 10 cycles de préparation. (b) Vue 3D de (a). (c) Image STM de  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ ,  $I = 1,0 \text{ nA}$ ,  $V = 0,5 \text{ V}$ , après 17 cycles de préparation. (d) Vue 3D de (c).

$-44^\circ \pm 2^\circ$  (après 15 cycles de préparation) (figure 3.15 (a)). Sa vue 3D est présentée dans la figure 3.15 (b). Les sites des îlots ayant le contraste plus sombre sont alignés dans la même direction d'arrangement des atomes, en séparant les motifs carrés. Ces sites sont identifiés comme des lacunes et des dislocations et s'organisent d'une manière périodique d'environ  $1,5\text{--}2,5 \text{ nm}$  (en moyenne  $(8\sqrt{2} \times 8\sqrt{2})R45^\circ$ ). Cette organisation périodique est observée en résolution atomique (figure 3.15 (a)). L'arrangement des atomes et des différents défauts sont présentés dans la figure 3.15 (d). Une lacune atomique est marquée 1 dans la figure 3.15 (d). La région marquée 2 présente une ligne ou deux lignes d'atomes manquants à l'interface des îlots carrés. Les dislocations entre les îlots carrés sont aussi observées, région 3. Des atomes dans la région 3 sont décalés d'une demi-maille par rapport aux rangées atomiques au centre des îlots (c'est-à-dire  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ ). Ces 4 types de défauts sont observés en îlots et constituent des "lignes" périodiques moins contrastées qui sont bien organisées dans deux directions perpendiculaires en îlots.

Les images en résolution atomique des régions entre les îlots sont présentées dans la figure 3.16. Ces régions ont la même structure atomique  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  que celle des îlots, mis en évidence dans l'image FFT (figure 3.16 (c)). Par comparaison avec la morphologie des îlots (figure 3.15 (a)), la figure 3.16 (a) (b) ne présente pas de dislocations ou de

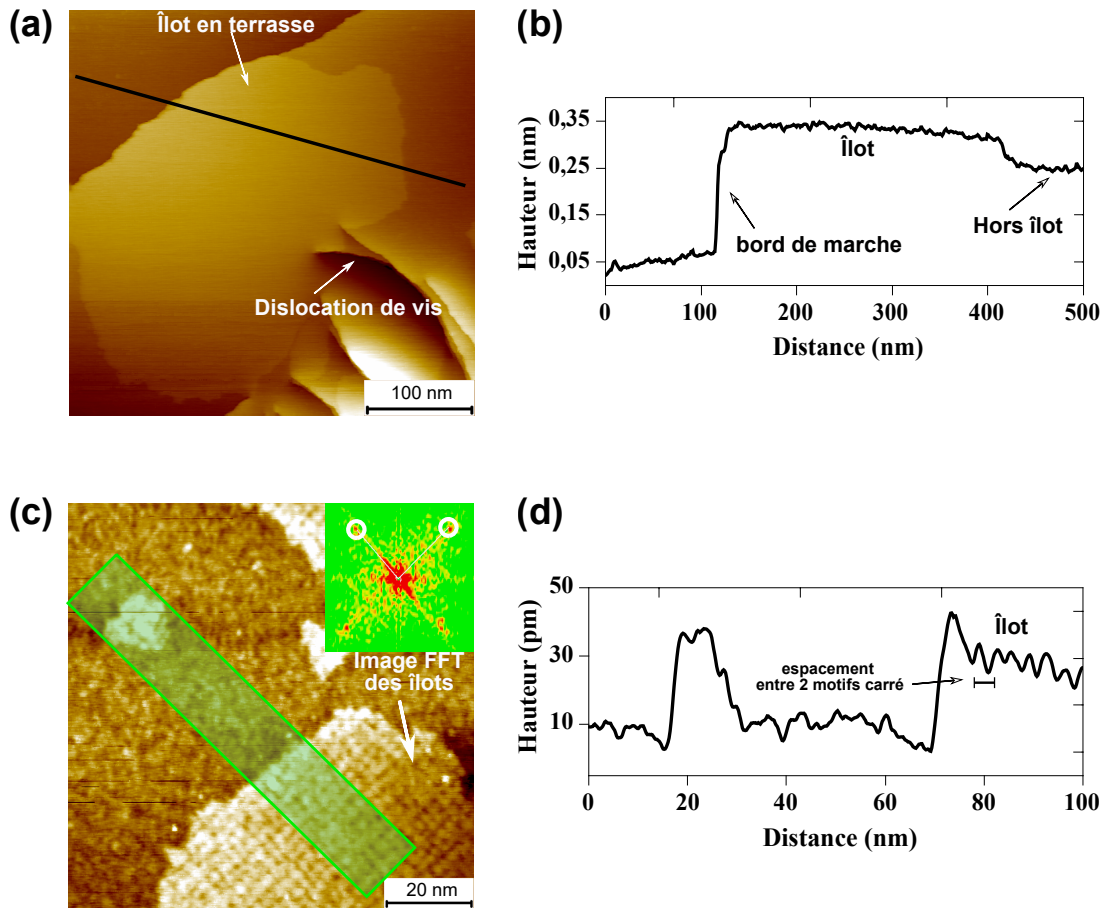


FIGURE 3.12 – Image STM de la surface de l'échantillon de désorientation réduite. (a) Image STM de  $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ ,  $I = 0,5\text{ nA}$ ,  $V = -0,2\text{ V}$ , après 22 cycles de préparation. (b) Profil selon la ligne marquée dans (a). (c) Image STM de  $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ ,  $I = 5,0\text{ nA}$ ,  $V = 0,5\text{ V}$ , après 17 cycles de préparation. Une image FFT de la région des îlots est insérée dans le coin supérieur droit. (d) Profil moyen dans le masque rectangulaire marquée dans (c).

rangées atomiques manquantes bien organisées dans une direction déterminée. Les défauts en surface moins désorientée sont moins bien définis et organisés.

Comme discuté précédemment, la surface reconstruite sur l'échantillon de désorientation  $2,5^\circ$  présente des lignes de lacunes périodiques sur toutes les terrasses étroites (*cf.* sous-section 3.2.1), et qui sont orientées dans une seule direction. La reconstruction pourrait être liée au relâchement des contraintes de surface. Deux régions ayant des contrastes chimiques différents, îlots et hors îlots, sont observées pour la surface de désorientation réduite. Les deux régions ont la même structure mais les défauts dans la région des îlots sont bien organisés résultant en des "lignes" périodiques moins contrastées, manifestant des motifs carrés en îlots. Des rangées de lacunes sont également identifiées en terrasses sur la surface plus désorientée. Ces rangées de lacunes sont principalement orientées dans une direction de l'arrangement atomique. Ainsi, une explication possible pour la présence des îlots en surface moins désorientée pourrait être que ces îlots sont enrichis en chrome ségrégré. Cette répartition inhomogène du chrome résulte en régions hors îlots moins contrastées ayant des lacunes atomiques non organisées. Les nombreuses dislocations vis en surface pourraient résulter en l'organisation des défauts en îlots dans deux directions perpendiculaires (motif

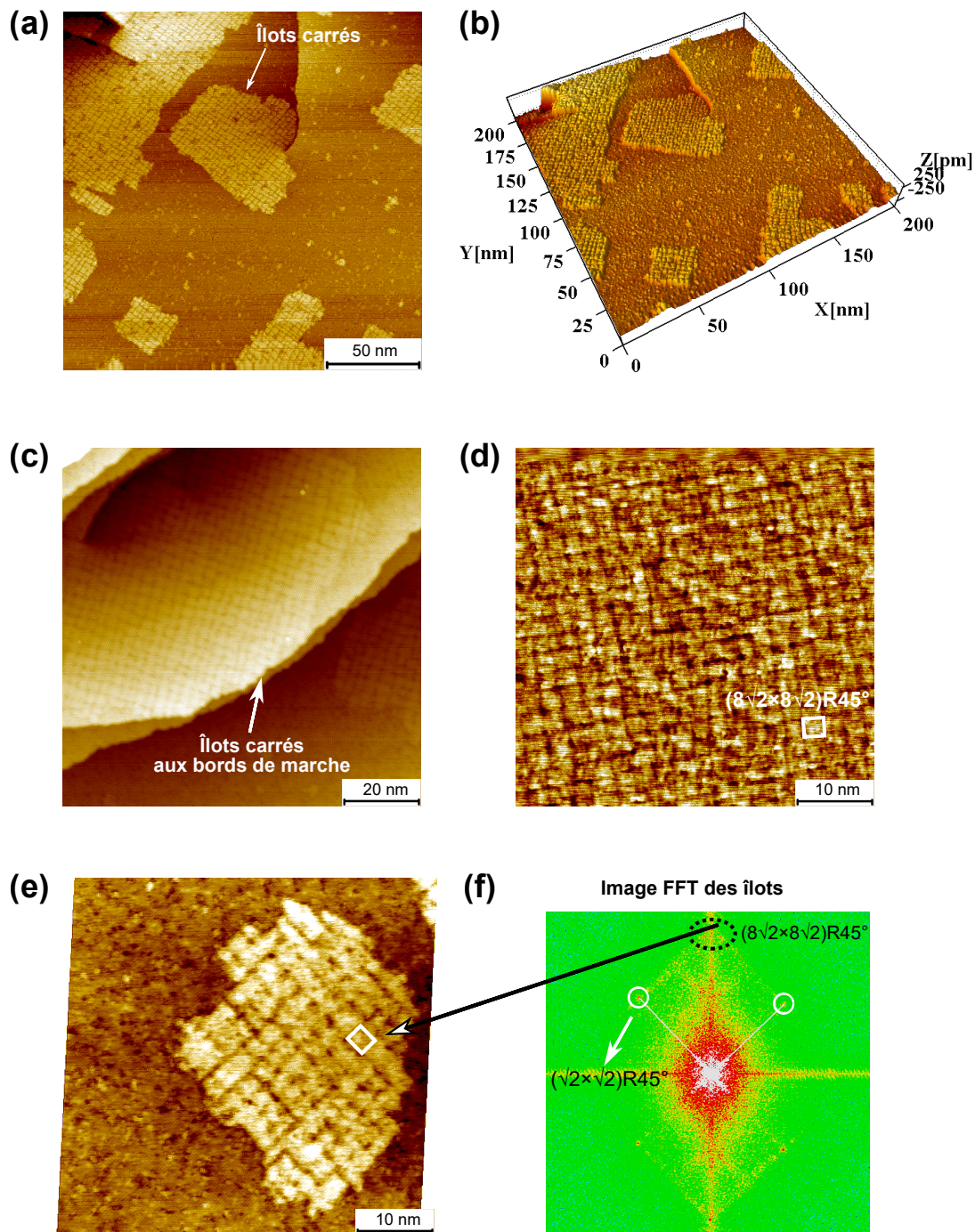


FIGURE 3.13 – Image STM de la surface recuite de l'échantillon de désorientation réduite. (a) Image STM de  $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$ ,  $I = 0,1\text{ nA}$ ,  $V = 4,0\text{ V}$ , après 13 cycles de préparation. (b) Vue 3D de (a). (c) Image STM de  $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ ,  $I = 0,5\text{ nA}$ ,  $V = -0,5\text{ V}$ , après 10 cycles de préparation. (d) Image STM de  $50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$ ,  $I = 0,5\text{ nA}$ ,  $V = 0,5\text{ V}$ , après 22 cycles de préparation. (e) Image STM de  $50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$ ,  $I = 8,0\text{ nA}$ ,  $V = 0,01\text{ V}$ , après 15 cycles de préparation. (f) Image FFT des îlots dans (e).

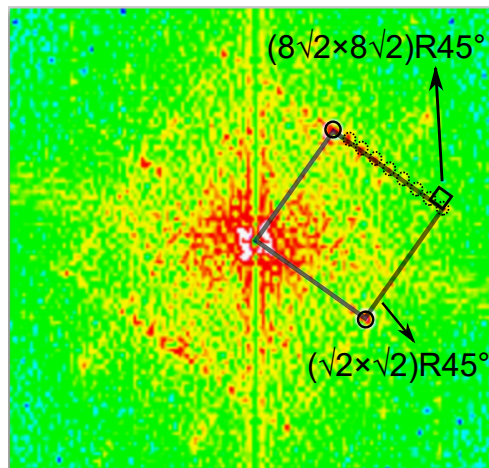


FIGURE 3.14 – Image FFT d’une région de  $10\text{ nm}\times 10\text{ nm}$  de la surface recuite de l’échantillon de désorientation réduite. Les conditions de balayage STM sont  $I = 4,0\text{ nA}$ ,  $V = -0,1\text{ V}$ , après 13 cycles de préparation.

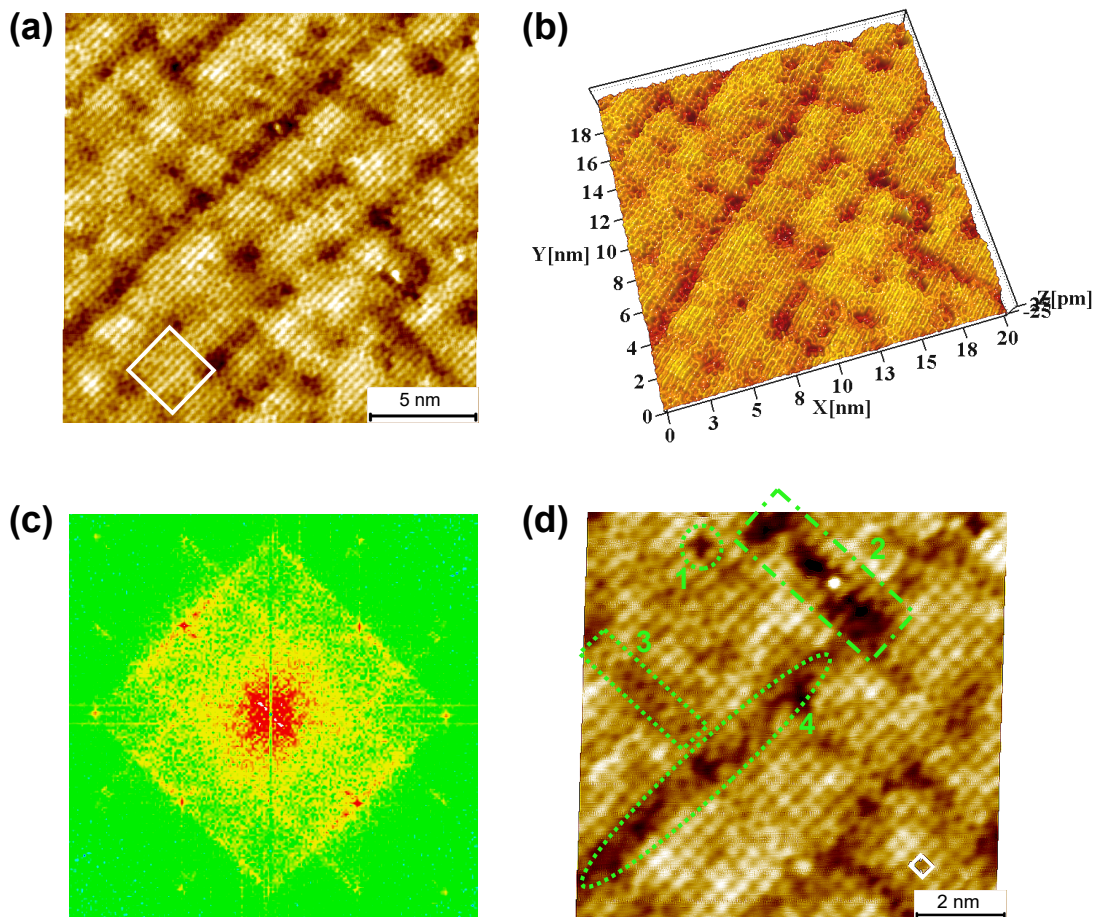


FIGURE 3.15 – Image STM de la surface de désorientation réduite. (a) Image en résolution atomique des îlots de  $20\text{ nm}\times 20\text{ nm}$ ,  $I = 10,0\text{ nA}$ ,  $V = 0,01\text{ V}$ , après 15 cycles de préparation. La maille carrée de  $(8\sqrt{2}\times 8\sqrt{2})R45^\circ$  est marquée par le rectangle. (b) Vue 3D de (a). (c) Image FFT de (a). (d) Image en résolution atomique des îlots de  $10\text{ nm}\times 10\text{ nm}$ ,  $I = 8,0\text{ nA}$ ,  $V = 0,01\text{ V}$ , après 15 cycles de préparation.

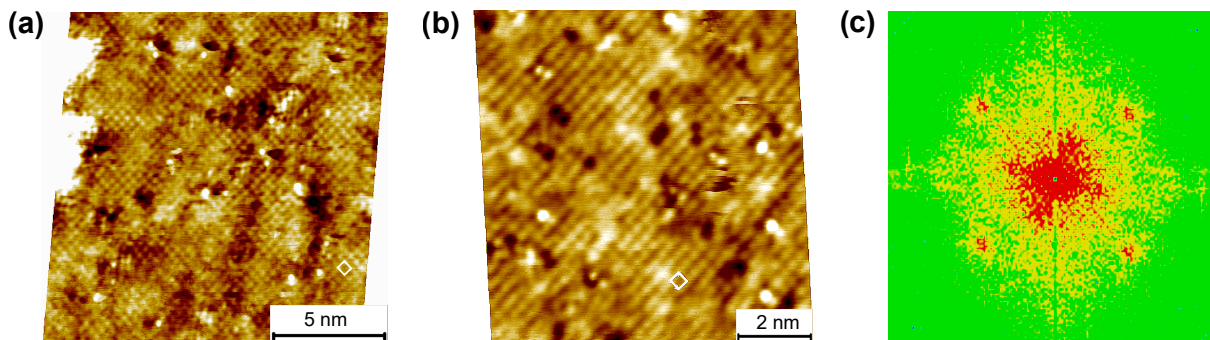


FIGURE 3.16 – Image STM de la surface de désorientation réduite. (a) Image en résolution atomique de la région hors des îlots de  $15\text{ nm} \times 15\text{ nm}$ ,  $I = 20,0\text{ nA}$ ,  $V = 0,01\text{ V}$ , après 15 cycles de préparation. La maille  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  est marquée par le carré. (b) Image en résolution atomique de la région hors des îlots de  $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ ,  $I = 8,0\text{ nA}$ ,  $V = 0,01\text{ V}$ , après 15 cycles de préparation. La maille  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  est marquée par le carré. (c) Image FFT de (a).

carré). Par ailleurs, la désorientation réduite pourrait diminuer les contraintes de surface résultant également en la présence des îlots et sa répartition aléatoire. C'est-à-dire, la répartition des îlots organisés pourrait être plus homogène sur une surface ayant plus de contraintes. Par conséquent, la surface plus désorientée est couverte par des rangées de lacunes (figure 3.5), tandis que des défauts sont seulement bien organisés en îlots sur la surface de faible désorientation. Cette proposition pourrait être vérifiée par oxydation aux faibles expositions.

Les images en résolution atomique de l'interface des régions des îlots et entre les îlots sont présentées dans la figure 3.17. Deux types d'interface, appelées bord régulier et bord non-régulier, sont présentés dans la figure 3.17 (a) et (c), respectivement. Le bord régulier des îlots est l'interface des îlots et la région hors îlots contenant principalement des défauts bien organisés (dislocations ou rangées de lacunes orientées dans une direction bien définie). Le bord régulier des îlots est l'interface contenant principalement des lacunes non organisées. L'image 3D dans la figure 3.17 (b) présente clairement la variation de hauteur à l'interface. Dans la région entre les îlots, les atomes près des bords apparaissent plus sombre que les sites éloignés des bords. Ceci pourrait être expliqué par le faible appauvrissement en chrome apparu aux bords du côté de la région hors des îlots. Les bords non-réguliers et réguliers sont zoomés dans la figure 3.17 (d) et (e), respectivement. Plus de lacunes atomiques sont trouvées dans les sites aux bords non-réguliers (figure 3.17 (d)). Au contraire, la transition des îlots en région hors îlots est plus "lisse" aux bords réguliers (figure 3.17 (e)), c'est-à-dire, les atomes des deux côtés sont bien rangés et peu de lacunes sont créées à la frontière. La différence de contraste de deux côtés est moins marquée, voir la figure 3.17 (f).

### 3.3 Conclusion sur la surface non-oxydée

La température de ségrégation de l'azote est plus basse que celle nécessaire à la reconstruction de la surface (température de recuit). De ce fait, il n'est pas possible d'obtenir une surface restructurée sans azote. La saturation de l'azote en surface après recuit nous assure que la teneur de l'azote en surface initiale est identique avant les oxydations aux différentes températures.

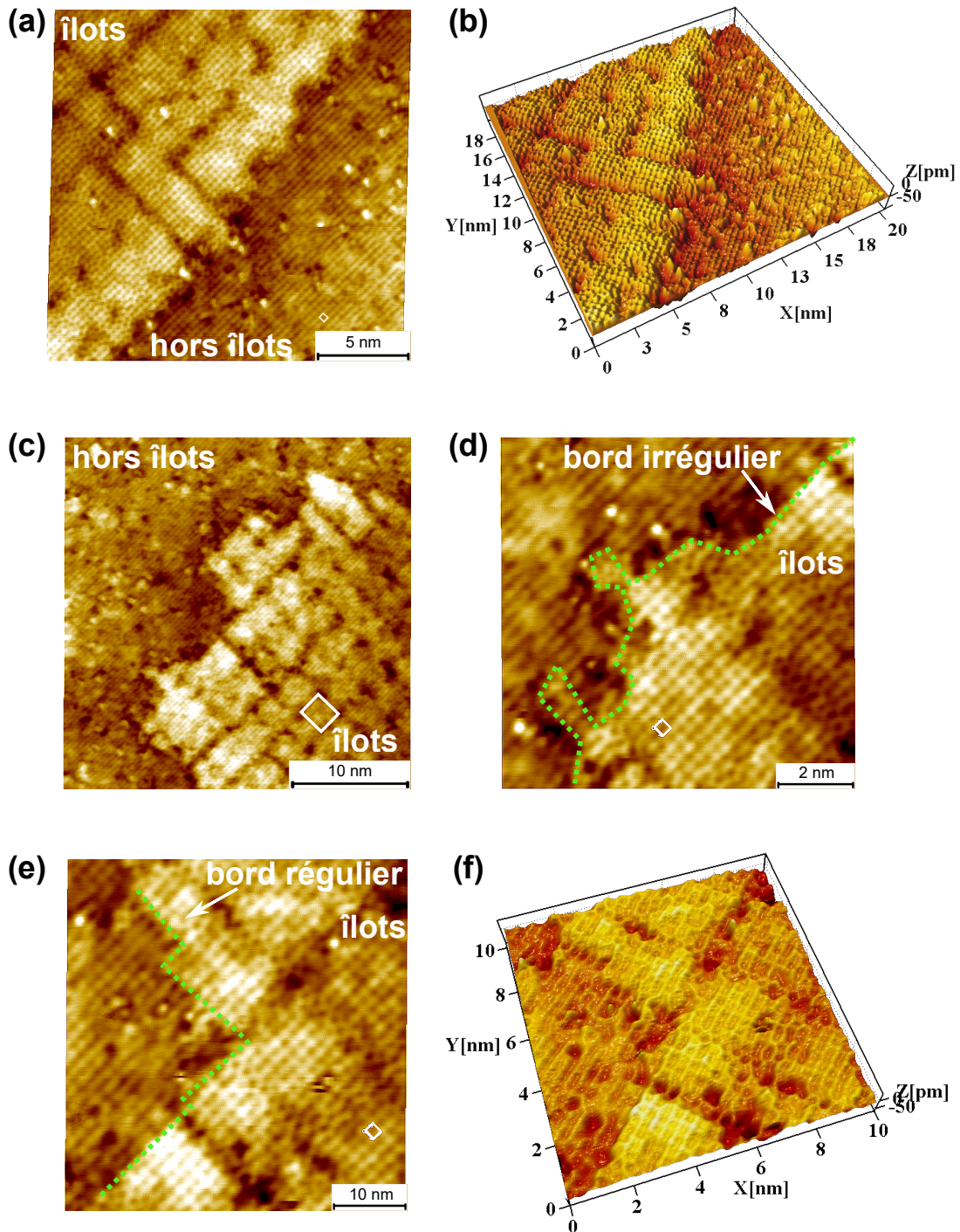


FIGURE 3.17 – Image STM de la surface de désorientation réduite. (a) Image en résolution atomique du bord régulier des îlots de  $20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$ ,  $I = 10,0\text{ nA}$ ,  $V = 0,01\text{ V}$ . La maille  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  est marquée par le carré. (b) Vue 3D de (a). (c) Image en résolution atomique du bord irrégulier des îlots de  $30\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ ,  $I = 8,0\text{ nA}$ ,  $V = 0,01\text{ V}$ . La maille  $(8\sqrt{2} \times 8\sqrt{2})R45^\circ$  est marquée par le carré. (d) Image en résolution atomique de la région zoomée du bord irrégulier dans (c),  $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ ,  $I = 8,0\text{ nA}$ ,  $V = 0,01\text{ V}$ . La maille  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  est marquée par le carré. (e) Image en résolution atomique de la région de bord régulier,  $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ ,  $I = 8,0\text{ nA}$ ,  $V = 0,01\text{ V}$ .  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  est marquée par le carré. (f) Vue 3D de (e). (a)–(f) sont après 15 cycles de préparation.



La surface non-oxydée de désorientation  $2,5^\circ$  et  $0,05^\circ$  présente la surstructure  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  formée par reconstruction. Des défauts bien organisés sont observés : en surface désorientée de  $2,5^\circ$ , ils sont sous la forme de lignes de lacunes (deux rangées atomiques manquantes) auto-organisées sur les terrasses avec une périodicité de  $7,6$  nm le long de la direction  $[100]$  ; en surface désorientée de  $0,05^\circ$ , ils sont moins bien définis sous la forme d'îlots d'atomes formant la surstructure  $(8\sqrt{2} \times 8\sqrt{2})R45^\circ$ , en raison de l'instabilité des premiers plans atomiques engendrée par les dislocations vis.

Par conséquent, la reconstruction de deux surfaces modèles d'acier inoxydable austénitique est la même mais l'organisation des défauts dépend de la désorientation de l'échantillon. Il serait intéressant d'approfondir l'influence de cette organisation surfacique sur l'oxydation.

---

---

# CHAPITRE 4

---

## OXYDATION INITIALE ÉTUDIÉE PAR XPS

### Rappel des objectifs du chapitre :

- Étudier la variation de l'intensité des composantes avec l'exposition croissante à l'oxygène à RT (température ambiante), 150°C et 250°C, et en déduire la cinétique d'oxydation ;
- Modéliser le profil des surfaces oxydées et stratifiées ;
- Déduire le mécanisme d'oxydation initiale (< 100 L).

### Résumé :

Les mesures *in situ* en temps réel par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et l'analyse des spectres à haute résolution pour différents angles d'émission ont été utilisées pour la première fois dans le but d'étudier les étapes initiales d'oxydation menant à la pré-passivation d'une surface modèle d'acier inoxydable de type austénitique et en particulier les mécanismes d'enrichissement en Cr et de croissance des oxydes. La cinétique d'oxydation a été suivie en augmentant l'exposition à l'oxygène pour différentes températures. Les résultats révèlent un régime de germination précoce (pour une exposition < 10 L) conduisant à la formation d'une couche d'oxyde mixte de Cr<sup>3+</sup>/Fe<sup>3+</sup> enrichie en Cr, suivi d'un régime de croissance d'oxydes où l'oxydation préférentielle du fer prend le relais et atténue l'enrichissement initial en chrome.

## 4.1 Cinétique d'oxydation et expositions choisies

Afin de déterminer l'influence de la pression d'oxygène et de la température sur l'oxydation initiale de la surface Fe-18Cr-13Ni(100), des séries d'oxydation ont été effectuées à RT, 150°C et 250°C à partir de la surface recuite à 700°C.

Un exemple d'image Snapshot d'O 1s pendant l'oxydation à 250°C est présenté dans la figure 4.1 en fonction du temps d'oxydation. La luminosité est liée à l'intensité du pic. Le pic d'oxygène augmente en fonction du temps d'exposition.

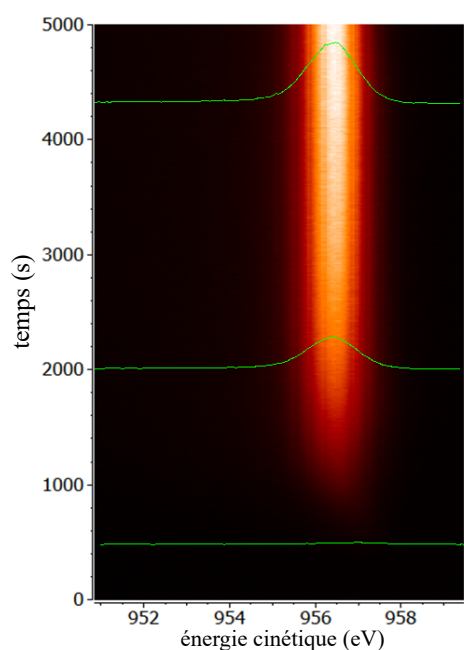


FIGURE 4.1 – Image Snapshot des spectres XPS O 1s au cours de l'oxydation à 250°C. La luminosité présente l'intensité du pic. Les lignes insérées présentent les spectres d'O 1s pour une température donnée.

La figure 4.2 présente l'évolution de l'intensité normalisée du pic O 1s aux trois températures en fonction de l'exposition à l'oxygène. La figure 4.2 (b) détaille la cinétique d'oxydation pour une exposition limitée à 25 L. L'intensité du pic de O 1s augmente tout d'abord rapidement avec l'augmentation de l'exposition à l'oxygène, puis beaucoup plus lentement. À RT, la cinétique atteint la saturation après une exposition à 10 L. À 150°C et 250°C, la prise d'oxygène est ralentie après 20 L, mais la saturation n'est pas observée pour des expositions inférieures à 81 L et à 35 L respectivement. De plus, après 10 L, une température plus élevée augmente la quantité d'oxygène en surface, ce qui est représentatif de la croissance du film d'oxyde. La saturation de l'oxydation a également été rapportée dans une étude récente sur l'oxydation de Fe(111) réalisée par Davies *et al.* [54] qui ont observé que le signal de spectroscopie d'électrons Auger sature pour une exposition d'environ 50 L à 200 K.

Comme le montre la figure 4.2 (b), pour des expositions faibles (< 10 L), l'augmentation de la température conduit à une diminution de la prise d'oxygène en surface. Comme précisée dans l'encart de la figure 4.2 (b), la vitesse d'oxydation est diminuée à température plus élevée. Ainsi, l'effet de la température sur la cinétique d'oxydation est contraire selon l'exposition à l'oxygène aux premières étapes d'oxydation. D'après les spectres d'O 1s à haute résolution sans décomposition (figure 4.3), le pic situé à 531,4 eV est assigné à O<sup>-</sup>

ou  $O^{2-}$  pour la compensation des défauts sous la surface et le pic situé entre 532 eV et 533 eV est assigné à  $O_2$  adsorbé [153]. L'adsorption d'oxygène et la quantité de  $O^-/O^{2-}$  pour la compensation des défauts sous la surface sont plus remarquables à RT par rapport aux autres températures. Ceci signifie que l'adsorption d'oxygène est dominante (la phase inférieure à 10 L) et plus d'oxygène est capturé sous la surface pour les deux premières expositions (3 L, 6 L) à RT. La transition entre diminution et augmentation de la vitesse d'oxydation à température plus élevée se produit pour une exposition d'environ 10 L. Cette transition suggère un changement de phase dans le mécanisme de croissance de l'oxyde à environ 10 L, avec une première phase limitée par la physisorption qui diminue avec la température et une deuxième phase limitée par le transport atomique qui augmente avec la température.

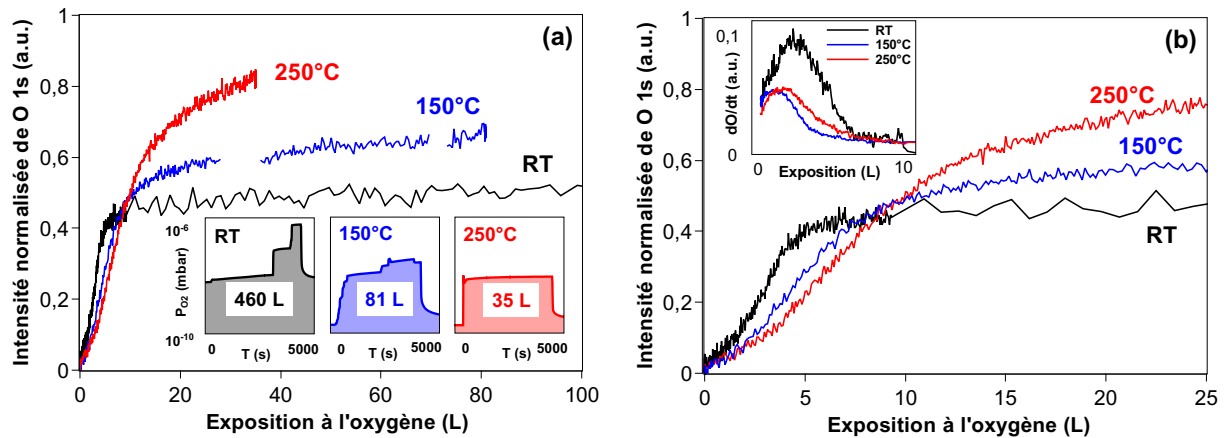


FIGURE 4.2 – Cinétique d'oxydation sur Fe-18Cr-13Ni(100) à RT, 150°C et 250°C : (a) exposition jusqu'à 100 L ; (b) exposition jusqu'à 25 L.

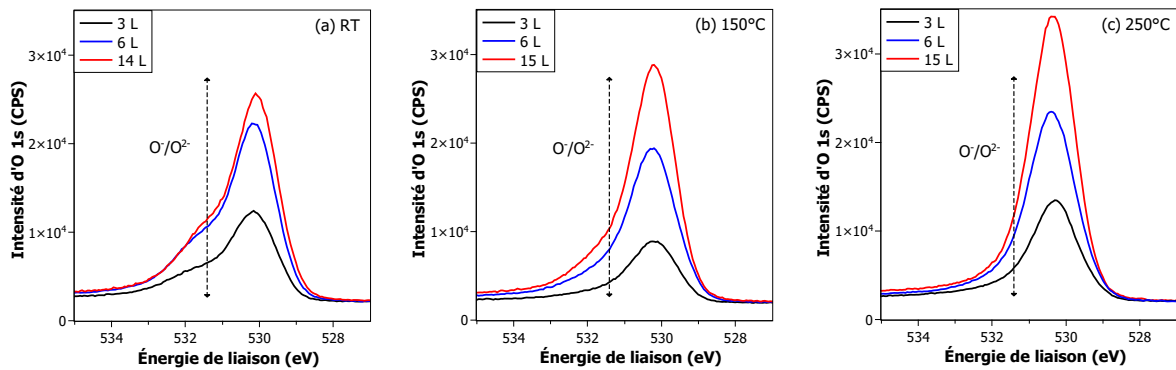


FIGURE 4.3 – Spectres XPS O 1s sans décomposition à RT, à 150°C et 250°C 250 pour des expositions de 3, 6, 14/15 L.

En général, les études d'oxydation des alliages du fer présentées dans la littérature ont été effectuées à une pression d'oxygène de  $10^{-6}$  mbar ou plus [18, 21, 54]. Une pression d'oxygène plus élevée peut entraîner la perte d'information des étapes clés de la variation cinétique au cours desquelles la vitesse de réaction est rapide. En fait, la pression d'oxygène de  $10^{-6}$  mbar, couramment utilisée dans la littérature, est déjà élevée, et la réaction est très rapide. Dans notre travail, la pression d'oxygène est maintenue inférieure à  $10^{-6}$  mbar afin de réaliser une série de faibles expositions (350 L au maximum, détaillées dans le

TABLEAU 4.1 – Expositions à l’oxygène choisies pour réaliser les investigations des spectres à haute résolution à RT, 150°C et 250°C.

Température	RT	150°C	250°C
	0	0	0
	3	3	3
	6	6	6
	-	9	9
	14	15	15
Exposition (L)	-	21	21
	-	37	35
	-	51	50
	-	76	76
	-	37	35
	-	102	106
	-	224	221
	-	460	346

tableau 4.1). En ce qui concerne les résultats de la cinétique, aucun effet apparent de la pression d’oxygène sur la cinétique aux oxydations initiales n’a été observé dans notre gamme de pression expérimentale ( $< 10^{-6}$  mbar). En revanche, la température d’oxydation est considérée comme un facteur déterminant de l’oxydation. Une température plus élevée retarde la saturation de la prise d’oxygène. Au début de l’oxydation ( $< 10$  L), l’adsorption physique semble être le facteur limitant la vitesse d’oxydation. Ces résultats de cinétique nous permettent de choisir des expositions bien contrôlées afin de caractériser la croissance du film d’oxyde aux premières étapes clés.

Des séries d’oxydations pour de très faibles expositions ont été réalisées et analysées par XPS à haute résolution. Les expositions choisies sont listées dans le tableau 4.1. À RT, la surface reste presque inchangée après saturation à 10 L. Seuls deux points d’oxydation supérieurs à 10 L ont été réalisés pour analyser la surface oxydée. À 250°C, le film d’oxyde dévient assez épais pour une exposition de 350 L, et le signal du métal est fortement atténué. Aucune exposition ultérieure n’a été réalisée.

## 4.2 Surface oxydée

### 4.2.1 Composition de la surface oxydée

L’analyse des spectres XPS à haute résolution des niveaux de cœur a été réalisée pour les angles d’émission de 45° et 90° après des expositions cumulées à l’oxygène de la surface propre afin d’identifier et de quantifier les espèces formées en surface et caractériser leur évolution. D’après les cinétiques d’oxydation présentées ci-dessus (figure 4.2), les séries d’expositions indiquées dans le tableau 4.1 ont été réalisées. La reconstruction de tous les spectres Fe 2p, Cr 2p et N 1s est réalisée en utilisant les paramètres d’ajustement compilés dans le tableau 2.2. La figure 4.4 montre la reconstruction des spectres Fe 2p, Cr 2p et N 1s mesurés à 45°C après des expositions de 0 L, 3 L, 6 L et 14 L à RT. Les décompositions de tous les spectres à haute résolution pour toutes les expositions indiquées

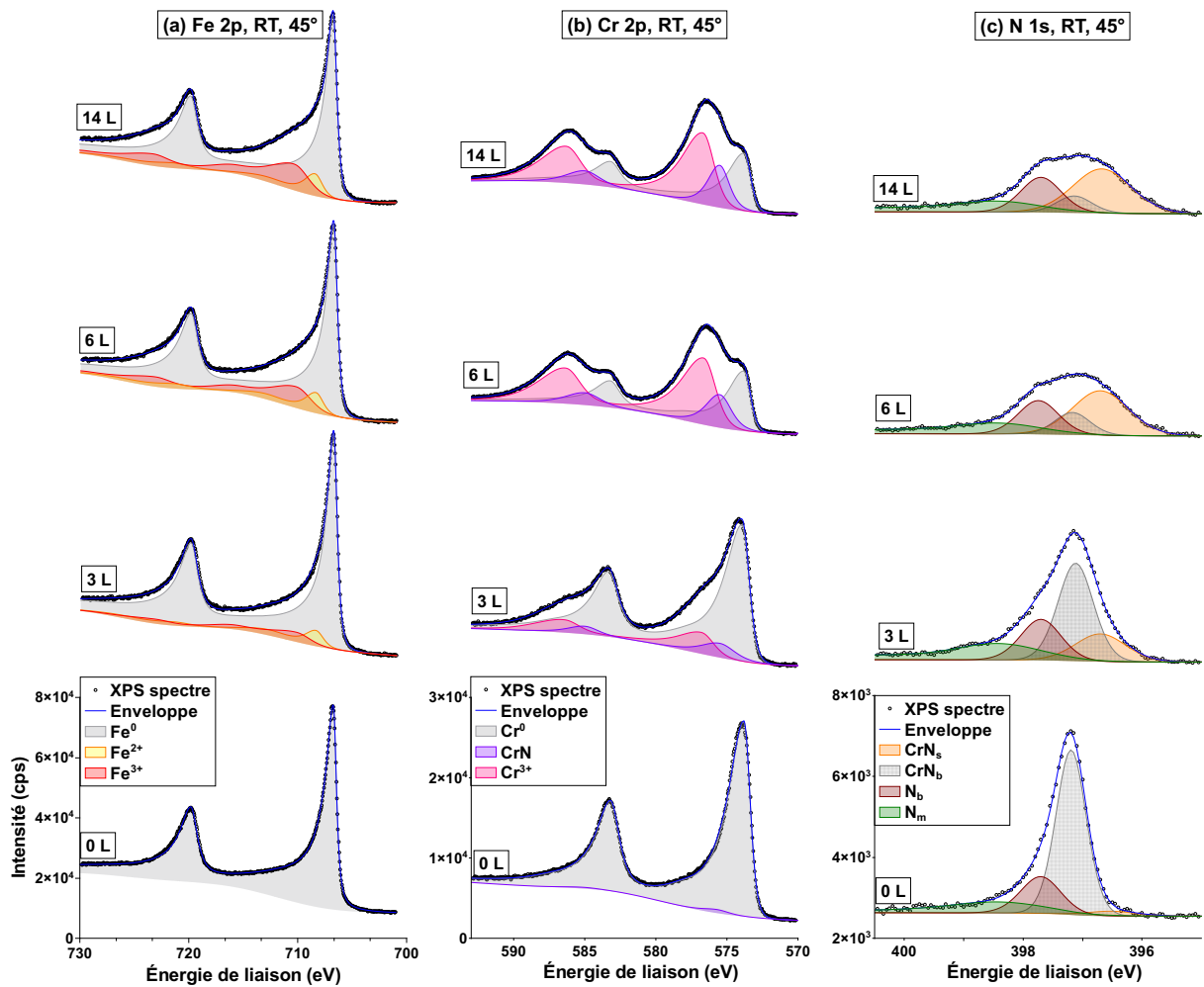


FIGURE 4.4 – Reconstruction des spectres XPS des régions (a) Fe 2p, (b) Cr 2p, (c) N 1s de Fe-18Cr-13Ni (100) après exposition à l’oxygène de 0 à 14 L à RT (angle d’émission de 45°). Les composantes de Fe et Cr sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée ; l’enveloppe indique la somme de tous les pics des composantes ; les points représentent les spectres mesurés.

dans le tableau 4.1 avec deux angles d’émission sont données dans la partie annexe de ce travail (figure A1 à figure A18).

Pour des raisons de clarté, les pics principaux et les pics satellites sont additionnés pour chaque état d’oxydation du fer et du chrome. Les composantes Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> sont identifiées sur la base des spectres obtenus aux températures plus élevées où elles sont dominantes. Comparativement, l’évolution des spectres Cr 2p étant la plus marquée à RT (comme on le voit dans la figure 4.4), permet d’identifier clairement les composantes d’oxyde et de nitrure contenant Cr<sup>3+</sup>.

Les spectres présentés dans la figure 4.4 montrent que les cations formés en surface lors de l’oxydation à RT sont Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>. Aucun oxyde de nickel (Ni<sup>2+</sup>) n’est observé après oxydation puisqu’une seule composante métallique Ni 2p<sub>3/2</sub> est trouvée à BE (énergie de liaison) de 852,8 eV, en accord avec les études antérieures [18, 20, 21]. Des composantes d’azote notées CrN<sub>b</sub>, CrN<sub>s</sub>, N<sub>b</sub> et C-N/N-O (tableau 2.2) sont également observées avant et après exposition à l’oxygène. La composante est considérée comme une

minorité d'espèces d'azote  $N_m$  dans la figure 4.4. Pour tous les niveaux de cœur, il n'y a pas de différences apparentes entre les spectres à 6 L et à 14 L, indiquant que la réaction de surface atteint la saturation à RT en accord avec les résultats de cinétique.

Les spectres présentés dans la figure 4.4 (a) donnent une quantité relative de  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$  (rapport d'intensité  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  d'environ 1,4 à 3 L d'exposition) nettement inférieure à celle attendue pour  $Fe_3O_4$  (rapport de 2), ce qui suggère l'existence de FeO ou d'oxydes de fer non-stoechiométriques (de type FeO) avant d'atteindre la saturation. De plus, la valeur de BE du pic est 709,4 eV (Fe(II)O). Pour autant que nous le sachions, l'existence de FeO aux étapes initiales d'oxydation de l'acier inoxydable est toujours en débat [35–37, 55]. Plusieurs études ont démontré que les composantes principales de la surface sont  $Fe_2O_3$  et  $Fe_3O_4$  pour l'oxydation du fer pour des expositions à l'oxygène supérieure à 10 000 L [36]. En revanche, la structure des composantes FeO ou de type FeO a été observée dans des études [37, 55] en appliquant les conditions de la formation de FeO d'après le diagramme de phase du système fer-oxygène. Graat *et al.* [35] ont proposé la présence de FeO à la température ambiante pour une faible exposition à l'oxygène de 22 L. Notre observation des espèces de  $Fe^{2+}$  est en accord avec le travail de Graat *et al.* [35] et celui de Roosendaal *et al.* [55]. En outre, Lin *et al.* [37] ont indiqué que  $FeO_x$ , l'oxyde de type FeO, était l'oxyde formé lors de la germination après une faible exposition à l'oxygène (10 L à 50 L) à la température ambiante. Le changement de la valeur de  $x$  implique que les phases déficientes en oxygène sont d'abord formées pendant les étapes initiales d'oxydation et sont ensuite transformées en  $Fe_3O_4$  par oxydation successive. Nous trouvons que FeO ou l'oxyde déficient en oxygène  $FeO_x$  sont formés à la surface pendant la germination pour des expositions à l'oxygène inférieures à 6 L pour RT, 150°C et 250°C, la première étape d'oxydation étant hors d'équilibre thermodynamique. À une exposition plus élevée, le rapport d'intensité  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  devient compatible avec la présence de  $Fe_3O_4$  ( $Fe^{2+}$  à 708,5 eV) au lieu de FeO ( $Fe^{2+}$  à 709,4 eV) pour les expositions supérieures à 6 L. En outre, comme indiqué ci-dessous, l'analyse angulaire indique une répartition en profondeur différente des espèces de  $Fe^{3+}$  et de  $Fe^{2+}$ .

La figure 4.4 (b) montre la variation des composantes du chrome pendant l'oxydation. Les espèces  $Cr^{6+}$ , attendues à BE de 579,3 eV [22], ne sont pas observées. Après de grandes expositions ( $> 24\ 000$  L), les oxydes mixtes de Fe-Cr ont été identifiés par Olefjord [154]. Lince *et al.* [32] ont identifié seulement un pic variant de 709,5–710,8 eV en énergie de liaison attribué à l'existence de  $FeCr_2O_4$  ou  $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ , à la surface de Fe-16Cr(001) exposée à plus de 400 L d'oxygène. Dans notre cas, deux composantes à 709,4 eV et 710,3 eV sont utilisées pour la reconstruction du pic d'oxyde de fer dans nos données. Ainsi la présence de cations  $Fe^{3+}$  et/ou  $Fe^{2+}$  développés dans la matrice d'oxyde  $Cr^{3+}$  ne peut pas être exclue. Nous observons également dans la figure 4.4 que le chrome s'est oxydé plus rapidement que le fer parce que son rapport oxyde/métal est plus élevé lorsque l'exposition à l'oxygène est inférieure à 14 L, c'est-à-dire en phase de germination. Ceci est cohérent avec les résultats de Lince *et al.* [32].

La figure 4.4 (c) présente les quatre composantes d'azote identifiées :  $CrN_b$ ,  $CrN_s$ ,  $N_b$ ,  $N_m$ . Le nitrure de volume (noté  $CrN_b$ ) est la composante principale de la co-ségrégation de Cr-N. Il est attribué à des espèces tridimensionnelles [17, 143, 155] formées dans la région de la surface, comprenant la surface extrême (le dernier plan atomique) et la sous-surface (quelques plans atomiques sous l'extrême surface). Le nitrure de surface (noté  $CrN_s$ ) correspond au CrN [17, 143, 156] bidimensionnel formé dans la couche extrême de la surface. Le pic à 397,8 eV est identifié comme l'azote interstitiel  $N_b$  [17] plutôt que  $Cr_2N$  (397,6 eV) [6, 17] en raison de l'incohérence des intensités entre Cr (dans la composante

CrN) et  $N_b$ . La composante désignée  $N_m$  est identifiée dans la décomposition de tous les spectres. En raison de sa faible intensité, cette composante peut être associée à la somme des C-N, N-O et d'autres impuretés azotées dans l'échantillon. Au tout début d'oxydation, les composantes  $CrN_s$  et  $N_b$  augmentent alors que la composante  $CrN_b$  diminue en intensité. Comme discuté ci-dessus, la saturation de la ségrégation d'azote après recuit à 700°C provoque la formation d'une région appauvrie en Cr sous la surface. Cela signifie que l'augmentation des composantes  $CrN_s$  et  $N_b$  au cours de l'oxydation n'est pas le résultat d'une ségrégation supplémentaire de l'azote venu du volume, mais elle indique que la distribution du nitrure en profondeur est modifiée par oxydation. La transformation de  $CrN_b$  en  $CrN_s$  et  $N_b$  est accélérée à 150°C et 250°C. Cette variation des espèces azotées est également observée dans des études antérieures de l'acier ferritique lors du recuit [17] et attribuée à l'instabilité croissante de  $CrN_b$  en fonction de la température de recuit. En résumé, il n'y a pas de ségrégation de l'azote en surface pendant l'oxydation, mais plutôt la transformation de  $CrN_b$  en  $CrN_s$  et  $N_b$  modifiant la distribution du nitrure en profondeur.

En raison de la complexité des produits oxydés, nous n'avons pas tenté de distinguer les différents oxydes de chrome et de fer dans les spectres d'oxygène. Seule la cohérence entre les quantités d'oxydes de Fe/Cr et l'intensité de O est vérifiée.

La figure 4.5 présente la variation de l'intensité de toutes les composantes des niveaux de cœur mesurées en fonction de l'exposition à l'oxygène aux trois températures et pour un angle d'émission de 45°. La figure 4.5 (a) montre la variation des niveaux de cœur d'O 1s et de Ni 2p<sub>3/2</sub>. L'intensité de O 1s augmente jusqu'à la saturation à RT et près de la saturation à 150°C et 250°C. Le niveau de saturation augmente avec l'augmentation de la température, en accord avec la variation observée pendant le suivi en temps réel (figure 4.2). En ce qui concerne le nickel, la diminution continue de l'intensité observée au cours de l'oxydation est compatible avec l'atténuation continue du nickel métallique par la croissance du film d'oxyde au-dessus.

La figure 4.5 (b) montre la variation des composantes du niveau de cœur du métal et de l'oxyde de fer aux trois températures. À RT, les composantes  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  augmentent d'abord simultanément (0,5 L). L'augmentation de la composante  $Fe^{2+}$  s'arrête dès 3 L alors que celle de la composante  $Fe^{3+}$  continue d'augmenter jusqu'à la saturation à 14 L. Une température plus élevée favorise l'augmentation de la composante  $Fe^{3+}$  mais défavorise  $Fe^{2+}$ . Ceci montre que l'échantillon Fe-18Cr-13Ni(100) est d'abord oxydé pour former simultanément les espèces de  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  en phase de germination. Ensuite, lors des expositions successives à l'oxygène,  $Fe^{3+}$  est préférentiellement formé par rapport à  $Fe^{2+}$ . Cette possibilité implique que  $Fe^{2+}$  est formé à partir de fer métallique car il reste observé en fonction de l'oxydation. Une autre possibilité serait que  $Fe^{3+}$  puisse être produit directement à partir de fer métallique. Dans les deux cas, une température plus élevée favoriserait la réaction d'oxydation en  $Fe^{3+}$  et le transport atomique conduirait à l'augmentation de la quantité d'oxyde formée à la saturation. La diminution continue de l'intensité de la composante métallique  $Fe^0$  au cours de l'oxydation est cohérente avec l'atténuation continue du signal des photoélectrons par la croissance des espèces oxydées.

La variation des intensités des composantes  $Cr^{3+}$  (oxydes de chrome), CrN et Cr est présentée dans la figure 4.5 (c). À RT, l'intensité en oxyde  $Cr^{3+}$  augmente rapidement pendant la phase de germination pour une exposition inférieure à 10 L et se stabilise ensuite aux expositions plus élevées. Il présente la même diminution en fonction de l'exposition à 150° et 250°. Il y a deux raisons pour expliquer cette diminution : la formation de  $Cr^{3+}$  ralentit tandis que plus de  $Fe^{3+}$  se forme et/ou les oxydes de  $Fe^{3+}$  se forment au-dessus des oxydes de  $Cr^{3+}$  en atténuant le signal de  $Cr^{3+}$ . La même évolution est observée



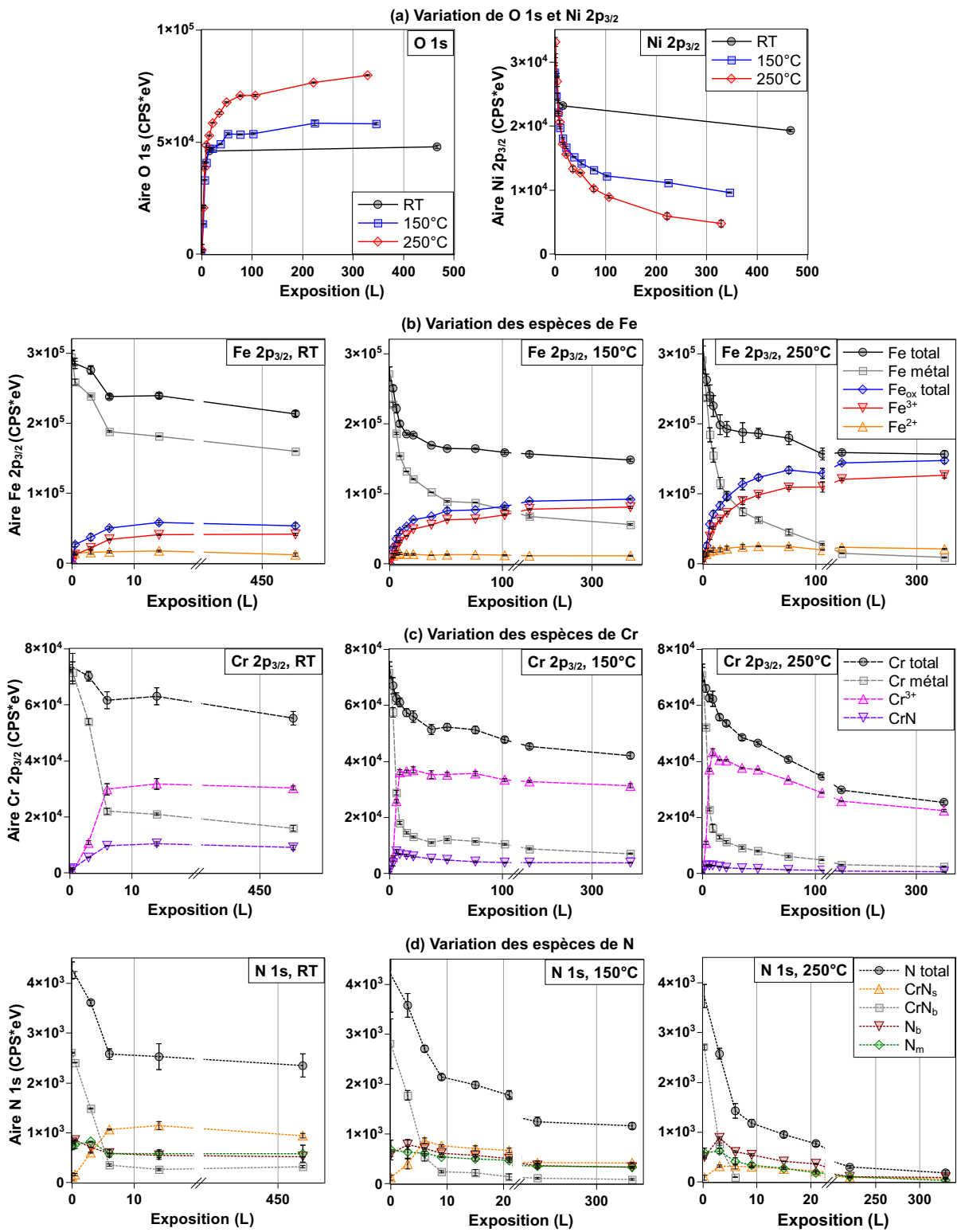


FIGURE 4.5 – Variation de l'intensité des composantes du niveau de cœur en fonction de l'exposition à l'oxygène à RT, 150°C, 250°C : (a) O 1s et Ni 2p<sub>3/2</sub>; (b) Fe 2p<sub>3/2</sub>; (c) Cr 2p<sub>3/2</sub>; (d) N 1s. Angle d'émission : 45°.

pour la composante de nitrure aux trois températures. En comparant la consommation de  $\text{Cr}^0$  et de  $\text{Fe}^0$ , nous pouvons déduire que, aux températures étudiées, le chrome est préférentiellement oxydé au tout début de l'oxydation en phase de germination inférieure à 10 L. Pour une exposition supérieure à 10 L, une température plus élevée favorise la formation préférentielle d'oxydes de  $\text{Fe}^{3+}$ .

La figure 4.5 (d) montre l'évolution des intensités des composantes azotées en fonction de l'exposition à l'oxygène.  $\text{CrN}_b$ , le produit principal de la co-ségrégation de Cr-N à la surface initiale, diminue brusquement en intensité pour une exposition inférieure à 10 L et disparaît presque après 6 L à 250°C. En revanche,  $\text{CrN}_s$  augmente en intensité et devient l'espèce prédominante de nitrure, avant d'être atténuée par le film d'oxyde croissant pour les expositions supérieures à 10 L à 150°C et 250°C.  $\text{N}_b$  (azote interstitiel) présente une variation d'intensité similaire à  $\text{CrN}_s$ . L'intensité  $\text{N}_m$  diminue durant toute l'oxydation. Nous concluons que les oxydes à la surface se développent au-dessus des nitrures en raison de la baisse d'intensité de toutes les composantes de l'azote en fonction de l'exposition à l'oxygène.

En résumé, ces résultats montrent la formation initiale des oxydes pour les expositions inférieures à 10 L par oxydation simultanée du fer et du chrome. Dans cette phase de germination, la formation de  $\text{Cr}^{3+}$  est préférentielle par rapport à la formation de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . La formation de  $\text{Fe}^{2+}$  est principalement observée dans toutes les premières étapes d'oxydation (0,5 L). Ensuite, seul  $\text{Fe}^{3+}$  est formé par oxydation successive. Au-delà de 10 L d'exposition (régime de croissance des oxydes), l'oxydation compétitive entre fer et chrome bascule en faveur de la formation de  $\text{Fe}^{3+}$ . Une température élevée (150°C et 250°C) augmente le taux d'oxydation et la quantité d'oxyde formé sans modifier la séquence d'oxydation compétitive. Les oxydes de surface se développent au-dessus des nitrures produits par la préparation de surface avant oxydation. La répartition des nitrures en profondeur est modifiée par ces oxydes. Le nickel n'est pas oxydé d'après la composition des films d'oxyde.

## 4.2.2 Modèle de surface stratifiée

### 4.2.2.1 Calculs des épaisseurs et concentrations du film d'oxyde

Les spectres XPS à haute résolution nous permettent d'identifier les oxydes de fer et l'oxyde de chrome.  $\text{Fe}^{3+}$  correspond à  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , et  $\text{Cr}^{3+}$  correspond à  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Le signal de  $\text{Fe}^{2+}$  est lié à FeO pour les expositions à RT, et à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pour les expositions à chaud. L'existence de FeO et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pour l'oxydation de l'acier inoxydable, et la formation de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sont confirmées par plusieurs études comme discutées dans l'état de l'art. Les observations nous montrent également qu'il existe environ 1 eV de décalage entre les deux types de  $\text{Fe}^{2+}$ . De plus, l'énergie de liaison  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est intermédiaire entre celle de FeO et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . D'après notre analyse, la quantité de nickel dans le film est inférieure à la limite de détection de l'XPS. En outre, pendant les processus d'oxydation, le substrat métallique est modifié en raison des dissolutions préférentielles et de la formation d'oxydes. Donc, une couche métallique sous-jacente à l'oxyde est aussi supposée.

Pour le calcul des épaisseurs et concentrations, selon les données XPS discutées précédemment, le modèle simplifié d'un oxyde ayant une structure duplex sur une surface d'alliage modifié est utilisé (voir la section 1.5 [Passivation de l'acier inoxydable](#)). Ce modèle implique les hypothèses suivantes :

- Les différentes couches sont bien séparées, c'est-à-dire leurs interfaces sont abruptes.

- Les composantes d’oxydes ou métalliques sont homogènes dans chaque couche. C’est donc l’épaisseur équivalente du film d’oxyde que l’on a calculée.
- Le signal du métal est considéré comme totalement issu de la région sous-jacente à l’oxyde.
- La composante de nitrure n’a pas été prise en compte à cause de sa faible valeur par rapport à l’oxyde.

Les calculs sont réalisés par le biais de rapports d’intensité pour l’oxyde et le métal. Le cas de l’exposition à 35 L à 250°C est pris comme exemple et son système d’équations s’écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{ox}} = k \cdot \sigma_{\text{Fe}} \cdot \lambda_{\text{Fe}}^{\text{ox1}} \cdot D_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{ox1}} \cdot T_{\text{Fe}} \cdot \sin\theta \cdot \left( 1 - \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_{\text{Fe}}^{\text{ox1}}}\right) \right) \\ I_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{ox}} = k \cdot \sigma_{\text{Cr}} \cdot \lambda_{\text{Cr}}^{\text{ox2}} \cdot D_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{ox2}} \cdot T_{\text{Cr}} \cdot \sin\theta \cdot \left( 1 - \exp\left(\frac{-d_2}{\lambda_{\text{Cr}}^{\text{ox2}}}\right) \right) \cdot \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_{\text{Cr}}^{\text{ox1}}}\right) \\ I_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{ox}} = k \cdot \sigma_{\text{Fe}} \cdot \lambda_{\text{Fe}}^{\text{ox2}} \cdot D_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{ox2}} \cdot T_{\text{Fe}} \cdot \sin\theta \cdot \left( 1 - \exp\left(\frac{-d_2}{\lambda_{\text{Fe}}^{\text{ox2}}}\right) \right) \cdot \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_{\text{Fe}}^{\text{ox1}}}\right) \\ I_{\text{Cr}^0}^{\text{all}} = k \cdot \sigma_{\text{Cr}} \cdot \lambda_{\text{Cr}}^{\text{all}} \cdot D_{\text{Cr}^0}^{\text{all}} \cdot T_{\text{Cr}} \cdot \sin\theta \cdot \exp\left(\frac{-d_2}{\lambda_{\text{Cr}}^{\text{ox2}}}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_{\text{Cr}}^{\text{ox1}}}\right) \\ I_{\text{Fe}^0}^{\text{all}} = k \cdot \sigma_{\text{Fe}} \cdot \lambda_{\text{Fe}}^{\text{all}} \cdot D_{\text{Fe}^0}^{\text{all}} \cdot T_{\text{Fe}} \cdot \sin\theta \cdot \exp\left(\frac{-d_2}{\lambda_{\text{Fe}}^{\text{ox2}}}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_{\text{Fe}}^{\text{ox1}}}\right) \\ I_{\text{Ni}^0}^{\text{all}} = k \cdot \sigma_{\text{Ni}} \cdot \lambda_{\text{Ni}}^{\text{all}} \cdot D_{\text{Ni}^0}^{\text{all}} \cdot T_{\text{Ni}} \cdot \sin\theta \cdot \exp\left(\frac{-d_2}{\lambda_{\text{Ni}}^{\text{ox2}}}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_{\text{Ni}}^{\text{ox1}}}\right) \end{array} \right. \quad (4.1)$$

et

$$D^{\text{ox2}} = D_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{ox2}} + D_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{ox2}} = \frac{\rho^{\text{ox2}}}{M^{\text{ox2}}} \quad (4.2)$$

$$D^{\text{all}} = D_{\text{Fe}^0}^{\text{all}} + D_{\text{Cr}^0}^{\text{all}} + D_{\text{Ni}^0}^{\text{all}} = \frac{\rho^{\text{all}}}{M^{\text{all}}} \quad (4.3)$$

où

$I_A^B$  : intensité des photoélectrons émis par l’élément A dans une matrice B ; “ox1” la couche externe, “ox2” la couche interne, “all” la couche d’alliage modifiée.

$k$  : constante instrumentale.

$\sigma_A$  : section efficace de photoionisation du niveau électronique considéré de l’élément A.

$\lambda_A^B$  : libre parcours moyen inélastique des électrons de l’élément A dans l’élément B.

$D_A^B$  : densité de l’élément A dans la matrice B.

$\rho_A$  : masse volumique de la matrice A ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

$M_A$  : masse molaire de la matrice A ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

$T_A$  : facteur de transmission de l’analyseur pour l’élément A.

$d_1$  : épaisseur de la couche externe.

$d_2$  : épaisseur de la couche interne.

$\theta$  : angle d’émission.

La figure 4.6 présente le résultat du calcul. L’épaisseur d’oxyde est d’environ 2,2 nm. La couche  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (1,8 nm) est située en dessous de l’oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  qui est très mince (0,4 nm). Du fait que la concentration de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans la couche interne est de 76%, l’alliage sous le film d’oxyde est appauvri en chrome (14%).

De cette façon, les épaisseurs et les concentrations de toutes les surfaces oxydées ont été calculées et sont discutées dans la section suivante (section 4.2.2.2 Profil schématique).

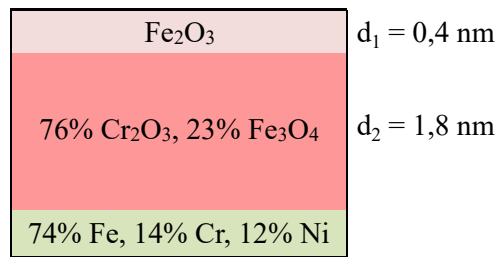


FIGURE 4.6 – Exemple de modèle simplifié d’oxydes ayant une structure duplex, après l’exposition de 35 L à 250°C.

#### 4.2.2.2 Profil schématique

Bien que des études antérieures [17, 18, 21, 32, 36] aient montré qu’aucune interface abrupte n’est formée entre l’oxyde et le métal, des modèles de croissance en couches continues ont été largement utilisés pour décrire la modification des surfaces oxydées et quantifier leur composition. Dans ce travail, nous avons effectué une analyse comparative des intensités mesurées à 45° et 90° pour chaque composante chimique afin de définir leur distribution relative le long de la direction normale à la surface et ainsi déterminer la distribution des espèces en profondeur.

Les concentrations atomiques relatives de Fe, Cr, Ni, O et N des surfaces oxydées pour toutes les expositions à l’oxygène à RT, 150°C et 250°C sont présentées en Annexe (tableaux A1 et A2, pour les angles d’émission de 45° et 90°, respectivement). Ces concentrations sont calculées en premier approximation sans tenir compte des atténuations liées à la formation de couches en surface. Les résultats à 90° correspondent à une profondeur de détection plus grande que ceux à 45°. En effet, l’intensité du signal et les concentrations des éléments métalliques à 90° sont plus grandes que celles à 45°. Un signal fort pour 45° mais devenu faible pour 90°, signifie que la composante de ce signal est située à proximité de la surface. De cette comparaison, la répartition des composantes en profondeur, c’est-à-dire la stratification de surface, est directement déduite. De plus, la croissance des oxydes engendre l’atténuation du signal. Pour cette raison, les rapports des signaux de tous les composantes pour les différentes surfaces oxydées sont comparés, afin de déduire la vitesse relative d’atténuation de chaque composante au cours de l’oxydation. Ainsi, une atténuation relative rapide signifie que cette espèce associée à ce signal est située plus en profondeur (par exemple, sous les oxydes formés). De cette manière, la stratification de surface est déterminée précisément.

Les modèles en couches homogènes ont été utilisés pour quantifier la composition de la surface et calculer l’épaisseur équivalente du film d’oxyde, afin de comparer nos résultats avec ceux des études précédentes. Les valeurs obtenues ne tiennent pas compte des inhomogénéités du processus de croissance, attendues en raison des variations structurales et chimiques locales à la surface de l’alliage, en particulier en phase de germination. Cet aspect sera discuté séparément dans la partie basée sur des données STM (voir chapitre 5 Oxydation initiale étudiée par STM). Toutefois, les valeurs rapportées ci-après nous permettent de discuter l’aspect très important de l’enrichissement en chrome et sa variation avec la croissance du film d’oxyde.

La figure 4.7 (a) présente les modèles en couches et les compositions de la surface, dans les cas de la surface propre (initiale) et la surface oxydée jusqu’à 100 L d’exposition à RT, 150°C et 250°C. Pour les trois températures, la composition de la surface est modélisée avec 4 régions : la région d’oxyde (couche externe), la région mixte comprenant des composantes

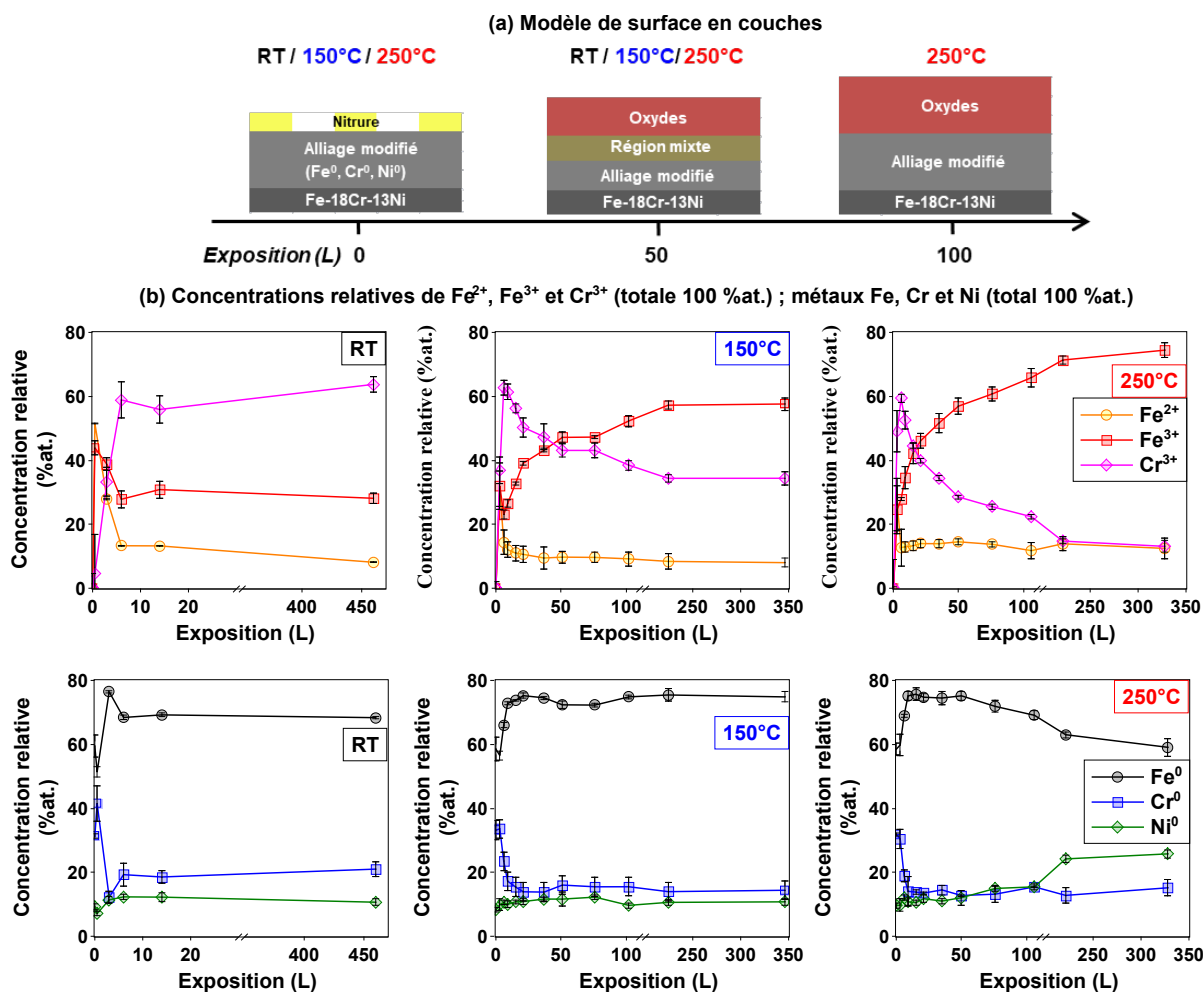


FIGURE 4.7 – (a) Modèles stratifiés de la surface Fe-18Cr-13Ni(100) après 0–100 L d'exposition à l'oxygène : volume (Fe-18Cr-13Ni), région d'alliage modifiée (concentration différente d'éléments d'alliage par rapport au volume), région mixte de nitrure, d'oxyde et de composantes métalliques et région des oxydes. (b) Variation des concentrations relatives des composantes de Fe, Cr et Ni des phases métalliques et oxydées avec l'exposition croissante à l'oxygène à RT, 150°C et 250°C. Le pourcentage total de composantes métalliques ou d'oxyde est égal à 100%at..

de nitrure et d'oxyde et des composantes métalliques (couche intermédiaire), la région d'alliage modifiée (couche interne) où les compositions des éléments d'alliage diffèrent de celles en volume, et le substrat (alliage nominal). Ce modèle classique de la couche externe d'oxyde couvrant la couche d'alliage modifiée avec une inter-région mixte comme transition entre l'oxyde et le métal, a été utilisé dans des études antérieures [17, 18, 21, 36, 37, 55]. Avant oxydation (0 L), le nitrure de chrome bidimensionnel est formé à la surface dans la couche extrême ; l'alliage est modifié en raison de la co-ségrégation de Cr et N. Lors de l'oxydation, une région intermédiaire mélangeant métal, oxyde et nitrure est observée jusqu'à 50 L d'exposition à l'interface entre l'oxyde et l'alliage modifié ; le signal de nitrure est totalement atténué par la couche externe d'oxyde pour une exposition d'environ 100 L à 250°C. Donc, les modèles sont inchangés lors d'une exposition plus élevée (> 100 L) à 150°C et 250°C.

En supposant une répartition homogène pour les couches d'oxyde et d'alliage modifié, la composition et l'épaisseur équivalentes du film d'oxyde peuvent être calculées.

Les variations de la concentration relative des composantes de Fe, Cr et Ni en phases métallique et oxydée en fonction de l'exposition sont montrées dans la figure 4.7 (b). Les valeurs d'épaisseur équivalentes ont été calculées à partir des rapports d'intensité entre les composantes métalliques et oxydées des niveaux de cœur Fe 2p<sub>3/2</sub> et Cr 2p<sub>3/2</sub> en fonction de l'atténuation exponentielle de l'intensité photoélectronique avec la profondeur [16, 157, 158]. Ces épaisseurs sont données dans la figure 4.8.

Il faut noter que les résultats de composition et d'épaisseur sont calculés à partir d'un modèle simplifié. Cependant, ces quantités sont pertinentes pour comparaison avec les études antérieures. Les changements relatifs des concentrations nous aident à comprendre le mécanisme sous-jacent qui régit le processus de croissance des oxydes.

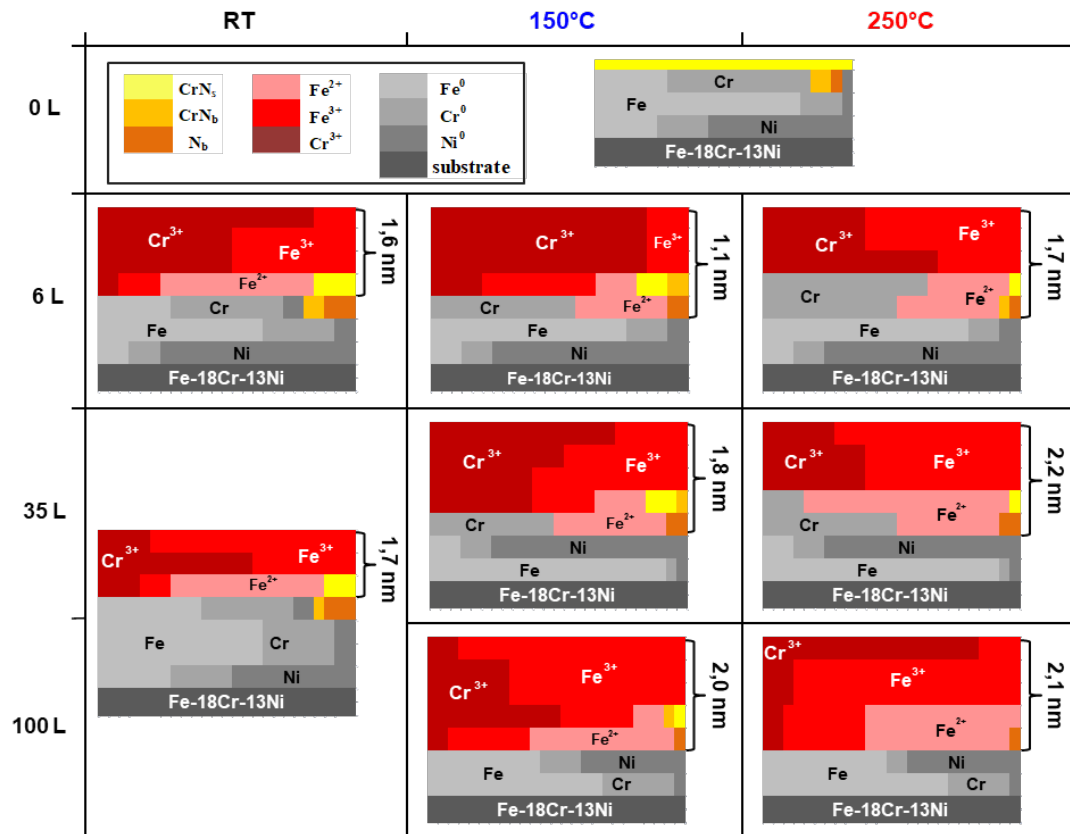


FIGURE 4.8 – Profil schématique de la surface Fe-18Cr-13Ni(100) après exposition à l'oxygène de 0–100 L à RT, 150°C et 250°C. La largeur des blocs de couleur représente les proportions relatives des composantes dans l'oxyde et les régions d'alliage. L'épaisseur équivalente de la région d'oxyde (calculée à partir de modèles en couches dans la figure 4.7) est indiquée sur la droite.

Selon l'analyse des spectres d'ARXPS, un modèle plus précis de la stratification de la surface peut être proposé. La figure 4.8 présente la vue schématique de la répartition des espèces en profondeur en fonction de l'exposition à l'oxygène à RT, 150°C et 250°C. C'est le premier schéma complet de stratification de surface oxydée de l'acier inoxydable aux étapes initiales d'oxydation.

L'épaisseur équivalente calculée des régions d'oxyde est comprise entre 1,1 et 2,2 nm sur la base d'un modèle homogène simplifié, comprenant la région interfaciale mixte métal/oxyde. Ceci est en accord avec les films d'oxyde dont l'épaisseur est de 1 à 4 nm lorsqu'ils sont formés sur fer ou sur des alliages à base de fer [17, 18, 20, 21, 32, 35–37, 52].

Les calculs sont détaillés dans la section [4.2.2.1 Calculs des épaisseurs et concentrations du film d'oxyde](#).

À **RT**, les épaisseurs calculées sont d'environ 1,6–1,7 nm pour une exposition de 6 L, en accord avec la saturation observée (figures [4.2](#) et [4.5](#)), et en accord avec l'épaisseur de 1,8–2 nm rapportée pour le film natif formé sur la même surface d'acier inoxydable austénitique [20]. À 150°C et 250°C, l'épaisseur équivalente de l'oxyde augmente avec l'exposition, suivant la même tendance (figure [4.2](#)). Cependant, l'augmentation observée de la prise d'oxygène à la saturation à 150°C et 250°C (figure [4.5](#)) n'est pas reproduite par l'épaisseur calculée qui donne des valeurs similaires de 2,0–2,1 nm. Une explication possible est que notre modèle de film d'oxyde simplifié pour le calcul ne rend pas entièrement compte de l'évolution de la morphologie de l'oxyde en surface.

Pour la surface initiale (0 L), la région modifiée et stratifiée est enrichie en Cr métallique (29 %at. au lieu de 18 %at. dans l'alliage nominal). Le chrome métallique se trouve concentré à l'interface alliage modifié/région mixte en raison de la ségrégation en chrome et la co-ségrégation avec l'azote après le recuit à 700°C. La composante  $\text{CrN}_s$  bidimensionnel est située en extrême surface ; tandis que la composante tridimensionnelle  $\text{CrN}_b$  et l'azote interstitiel  $\text{N}_b$  se retrouvent à l'interface région mixte/oxyde. Le fer métallique est concentré juste en dessous de la région mixte, tandis que le nickel métallique se concentre dans la région d'alliage modifiée. Après oxydation à 150°C et 250°C, notre analyse d'ARXPS montre que ces espèces azotées sont incluses dans la région interfaciale mixte développée entre l'oxyde et l'alliage modifié. Seulement à RT,  $\text{CrN}_b$  et  $\text{N}_b$  restent à l'interface alliage modifié/oxyde.

Selon des études antérieures [17, 18], il n'y aurait pas de séparation claire entre l'oxyde de chrome et l'oxyde de fer à la surface oxydée. Une phase amorphe de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  peut exister après une forte exposition à une température relativement élevée (1 000 L, 300°C) [21]. Cependant, notre analyse résolue en angle montre la formation d'oxydes stratifiés avec différentes positions relatives en profondeur des espèces  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . Le mécanisme de distribution des composantes pour de très faibles expositions aux trois températures est détaillé dans les paragraphes suivants.

Lors de l'oxydation à RT, l'oxyde en surface se trouve nettement enrichi en  $\text{Cr}^{3+}$  après une exposition à l'oxygène de 6 L suite à l'oxydation préférentielle du chrome. La fraction cationique calculée de  $\text{Cr}^{3+}$  dans l'oxyde est alors de 59%at.. Les espèces d'oxyde  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  sont également formées par oxydation compétitive mais en plus de faibles quantités. Leur fractions sont de 13%at. et de 28%at., respectivement. Les espèces d'oxyde  $\text{Fe}^{2+}$  sont trouvées mélangées avec les espèces de  $\text{CrN}_s$  dans la couche interfaciale sous la couche mixte de  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , probablement comme le résultat de leur formation compétitive à la surface initiale aux toutes premières étapes d'oxydation (0,5 L) discutées ci-dessus. Une oxydation au-delà de la saturation a peu d'effet sur la structure et la composition des couches oxydées. Les fractions cationiques sont de 56%at. pour  $\text{Cr}^{3+}$ , 13%at. pour  $\text{Fe}^{2+}$  et 31%at. pour  $\text{Fe}^{3+}$  à 35 L. La région d'alliage modifiée a une concentration inchangée de 68%Fe-19%Cr-13%Ni à 6 L et 69%Fe-19%Cr-12%Ni à 35 L si on suppose une distribution homogène des espèces, toujours non appauvrie en Cr et avec une couche métallique enrichie en Cr au-dessus. Cela signifie que la surface saturée en oxygène à la température ambiante a encore la capacité de former des oxydes de chrome afin de faire croître une couche superficielle protectrice.

Lors de l'oxydation à **250°C**, la même structure stratifiée du film d'oxyde est formée avec une couche mixte  $\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$  au-dessus de la couche interfaciale contenant  $\text{Fe}^{2+}$ . De plus, les résultats montrent que la structure est déterminée non seulement par l'oxydation

compétitive du chrome et du fer, mais aussi par leurs mobilités atomiques. À 6 L (figure 4.8), le chrome métallique se trouve préférentiellement dans la région interfaciale contenant  $\text{Fe}^{2+}$  et les nitrures de chrome, suggérant la diffusion de chrome métallique à partir de la région d'alliage modifiée pour soutenir l'oxydation du chrome, puisque le film d'oxyde est également enrichi en chrome (la fraction cationique est de 59%at. pour  $\text{Cr}^{3+}$ , 13%at. pour  $\text{Fe}^{2+}$  et 28%at. pour  $\text{Fe}^{3+}$  dans la figure 4.7 (b)). En conséquence, la surface est enrichie en fer métallique sous les oxydes formés. Ainsi, l'oxydation compétitive du fer est favorisée progressivement après une exposition de 10 L et l'oxydation du fer prévaut sur l'oxydation du chrome à l'interface oxyde-métal. En conséquence, l'enrichissement en Cr dans le film d'oxyde décroît avec des fractions de cations de 34%at. pour  $\text{Cr}^{3+}$ , 14%at. pour  $\text{Fe}^{2+}$  et 52%at. pour  $\text{Fe}^{3+}$  après une exposition de 35 L. La région interfaciale au-dessus des régions d'alliage modifiées s'appauvrit en Cr métallique.

L'exposition continue à l'oxygène ( $> 50$  L), consommant encore préférentiellement du fer, conduit à une diminution supplémentaire de l'enrichissement en Cr dans le film d'oxyde avec des fractions cationiques de 22%at. pour  $\text{Cr}^{3+}$ , 12%at. pour  $\text{Fe}^{2+}$  et 66%at. pour  $\text{Fe}^{3+}$  après 106 L.

À cette exposition, l'oxyde enrichi en  $\text{Fe}^{3+}$  se trouve principalement en-dessous de l'oxyde enrichi en  $\text{Cr}^{3+}$ , ce qui suggère sa formation préférentielle à l'interface oxyde-métal. La fraction métallique dans la région d'alliage modifiée en-dessous de l'oxyde varie de 69%Fe-19%Cr-12%Ni (6 L) à 74%Fe-14%Cr-12%Ni (35 L) puis à 68%Fe-16%Cr-16%Ni (106 L), ce qui indique que le fer est relativement stable, que le chrome est consommé et que le nickel est enrichi en fonction de l'exposition. Ces variations suggèrent que l'oxydation du fer est soutenue par la diffusion du fer métallique de la région du volume à la région de l'alliage modifié, tandis que celle du chrome est beaucoup moins probable étant donnée sa diffusion plus lente dans les oxydes. Le léger enrichissement en Ni est détecté dans la région appauvrie en Cr, de manière similaire à la ségrégation en Ni rapportée dans une étude de l'oxydation de Fe-20Cr-18Ni à 300°C [21]. Ainsi, la composition de la surface est régie thermodynamiquement par une oxydation compétitive du chrome et du fer dans les toutes premières étapes, voir le même mécanisme à RT. Lorsque l'exposition à l'oxygène dépasse 50 L, la formation d'oxyde de fer à l'interface oxyde-métal devient dominante puis dépend de la diffusion du fer métallique dans la région de l'alliage modifié. Cette dépendance de la compétition entre l'oxydation du chrome et l'oxydation du fer au cours de l'exposition est cohérente avec la transformation de processus de réaction contrôlé thermodynamiquement en processus de réaction contrôlé cinétiquement [30].

D'après nos résultats de cinétique discutés ci-dessus, la croissance du film d'oxyde à 150°C est intermédiaire entre ceux à RT et à 250°C. De même qu'à RT et à 250°C, la région de l'oxyde est enrichie en  $\text{Cr}^{3+}$  au tout début de l'oxydation avec des fractions cationiques de 63%at. pour  $\text{Cr}^{3+}$ , 14%at. pour  $\text{Fe}^{2+}$  et 23%at. pour  $\text{Fe}^{3+}$  à 6 L. La région d'alliage modifiée n'est pas encore appauvrie en chrome avec une concentration de 66%Fe-23%Cr-11%Ni. À une exposition d'environ 40 L, l'enrichissement en oxydes  $\text{Cr}^{3+}$  diminue (fractions cationiques de 48%at. pour  $\text{Cr}^{3+}$ , 9%at. pour  $\text{Fe}^{2+}$  et 43%at. pour  $\text{Fe}^{3+}$ ) comme à 250°C avec appauvrissement en Cr dans l'alliage métallique modifié (73%Fe-15%Cr-12%Ni). Pour une grande exposition ( $> 50$  L), l'enrichissement en  $\text{Cr}^{3+}$  diminue toujours dans l'oxyde (les fractions de cations de 39%at. pour  $\text{Cr}^{3+}$ , 9%at. pour  $\text{Fe}^{2+}$  et 52%at. pour  $\text{Fe}^{3+}$ ) en raison de l'oxydation préférentielle du fer. La concentration du chrome dans la couche métallique modifiée reste inchangée (75%Fe-14%Cr-11%Ni). Ceci confirme que la consommation préférentielle du fer par l'oxydation est compensée par la diffusion du fer métallique du volume vers la région d'alliage modifiée. Comme à 250°C, le nickel se



concentre sous les oxydes formés. Une différence notable avec le film d'oxyde développé à 250°C, est la formation préférentielle d'oxyde  $\text{Fe}^{3+}$  dans les oxydes comme à RT. Ceci suggère qu'à 150°C, le transport du fer à travers les oxydes  $\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$  domine l'oxydation en phase de croissance d'oxyde pour des expositions supérieures à 35 L. Alors qu'à 250°C, le transport d'oxygène à l'interface oxyde-métal devient le facteur dominant, donc l'oxyde  $\text{Fe}^{3+}$  s'est formé dans la couche en bas de la région de l'oxyde.

TABLEAU 4.2 – Épaisseur et composition chimique (pourcentage atomique %at.) du film d'oxyde thermique, du film d'oxyde natif et du film d'oxyde passif formé sur Fe-18Cr-13Ni(100) et Fe-17Cr, en supposant une distribution homogène des espèces.

Échantillon	Température	Conditions expérimentales	Épaisseur (nm)	Composition d'oxyde	Phase métallique modifiée
Fe-18Cr-13Ni(100)	RT	O <sub>2</sub> , 100 L*	1,7	56%Cr <sub>ox</sub> – 44%Fe <sub>ox</sub>	69Fe-19Cr-12Ni
		Air, 20 h [20]	2,0	21%Cr <sub>ox</sub> – 79%Fe <sub>ox</sub>	50Fe-19Cr-31Ni
		0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20 h +500 mV/SHE [20]	2,3	91%Cr <sub>ox</sub> – 7%Fe <sub>ox</sub>	50Fe-15Cr-35Ni
Fe-18Cr-13Ni(100)	250°C	O <sub>2</sub> , 6 L*	1,7	59%Cr <sub>ox</sub> – 41%Fe <sub>ox</sub>	69Fe-19Cr-12Ni
		O <sub>2</sub> , 35 L*	2,2	34%Cr <sub>ox</sub> – 66%Fe <sub>ox</sub>	74Fe-14Cr-12Ni
		O <sub>2</sub> , 100 L*	2,1	22%Cr <sub>ox</sub> – 78%Fe <sub>ox</sub>	68Fe-16Cr-16Ni
Fe-17Cr	327°C	O <sub>2</sub> , 10 L [17]	1,0	45%Cr <sub>ox</sub> – 55%Fe <sub>ox</sub>	86Fe-14Cr
		O <sub>2</sub> , 30 L [17]	2,2	29%Cr <sub>ox</sub> – 71%Fe <sub>ox</sub>	86Fe-14Cr
		O <sub>2</sub> , 100 L [17]	3,5	17%Cr <sub>ox</sub> – 83%Fe <sub>ox</sub>	86Fe-14Cr
	RT	2 × 10 <sup>-2</sup> M Cl <sup>-</sup> , 27 h +390 mV/SHE [105]	3,1	75%Cr <sub>ox</sub> – 25%Fe <sub>ox</sub>	81Fe-19Cr

\* Ce travail

Le tableau 4.2 compile les données de composition de surface et d'épaisseur des films d'oxyde obtenues dans ce travail, et pour des films natifs formés à l'air ambiant et des films passifs formés par polarisation anodique sur la même surface d'alliage [20, 105], et des films d'oxyde thermiques formés en exposant une surface d'alliage Fe-17Cr sous l'oxygène à 327°C [17]. À RT, la surface saturée sous oxygène dans le présent travail se trouve être plus enrichie en  $\text{Cr}^{3+}$  que la surface vieillie pendant 20 h à l'air ambiant [20]. Ceci peut être attribué, à la co-ségrégation Cr-N résultant de la préparation de la surface qui favoriserait l'oxydation sélective du chrome, comme indiqué précédemment [17]. Le film d'oxyde formé à RT sous oxygène dans le présent travail est beaucoup moins enrichi en chrome que le film passif produit en solution aqueuse acide [20]. Ceci peut être attribué à l'absence de dissolution préférentielle d'oxydes de fer favorisant l'enrichissement en chrome dans des milieux acides, comme observé pour un film d'oxyde formé sur un alliage ferritique Fe-17Cr par exposition à l'oxygène [17] et par polarisation anodique [105]. Avec l'augmentation de la température jusqu'à 250°C, nous trouvons dans le présent travail que l'oxydation du chrome est ralentie du fait de l'appauvrissement en chrome métallique sous la couche d'oxyde en formation, tandis que la diffusion du fer métallique à partir du volume permet de soutenir l'oxydation du fer à l'interface métal/oxyde, conduisant ainsi à une diminution progressive de l'enrichissement en  $\text{Cr}^{3+}$  en fonction de l'exposition. Par rapport à l'oxydation thermique d'un échantillon ferritique de Fe-17Cr (avec également

des nitrures présents en surface) à 327°C [17], la variation de l'enrichissement en  $\text{Cr}^{3+}$  de notre échantillon austénitique suit la même tendance.

### 4.3 Conclusion sur l'oxydation initiale étudiée par XPS

Le suivi en temps réel de l'évolution d'une surface monocristalline modèle d'acier inoxydable de type 304, Fe-18Cr-13Ni(100), dans les premiers stades de l'oxydation à RT, à 150°C et à 250°C a été réalisé à l'aide de l'XPS *in situ* par analyse en mode Snapshot et complétée par une analyse des mécanismes de croissance et d'enrichissement en chrome à partir des spectres à haute résolution des niveaux du cœur. Ces travaux révèlent, pour la première fois à notre connaissance, les mécanismes de stratification lors des premières étapes d'oxydation d'une surface modèle d'acier inoxydable austénitique à différentes températures.

Les résultats montrent que, sur la surface non-oxydée, l'azote ségrège à partir de 400°C. La quantité d'azote augmente significativement au-dessus de 500°C et atteint la saturation à 680°C. L'énergie d'activation de la ségrégation de l'azote est de  $72 \pm 5$  kJ/mol. Un enrichissement marqué en chrome à la surface initiale a été observé suite à la ségrégation du Cr avec l'azote. L'azote ségrége forme principalement des particules de  $\text{CrN}_6$  tridimensionnel, de  $\text{CrN}_2$  bidimensionnel en minorité et d'azote interstitiel. L'oxydation de surface déstabilise les nitrures de chrome tridimensionnels et les films d'oxydes se développent au-dessus des nitrures de chrome bidimensionnels restant à la surface.

La dépendance en température de la prise d'oxygène en surface, mesurée par les enregistrements en temps réel, met en évidence deux phases d'oxydation. Jusqu'à environ 10 L d'exposition à l'oxygène, l'adsorption est plus rapide avec un maximum à 2–5 L et elle diminue avec l'augmentation de la température, ce qui suggère un régime de germination et croissance de l'oxyde en surface limité par l'adsorption d'oxygène. Au-delà de 10 L, la prise d'oxygène est saturée à température ambiante mais augmente en fonction de la température, suggérant un régime de croissance de l'oxyde en surface limité par la mobilité atomique dans les oxydes. La pression d'oxygène dans la gamme inférieure à  $10^{-6}$  mbar n'a aucun effet sur le taux d'oxydation.

Dans le régime de germination et croissance conduisant à la saturation, la formation de  $\text{Cr}^{3+}$  est préférentielle par rapport à celle de  $\text{Fe}^{3+}$ . La formation de  $\text{Fe}^{2+}$  est surtout observée au tout début de l'oxydation (0,5 L). Le nickel n'est pas oxydé. Une couche superficielle d'oxyde enrichie fortement en  $\text{Cr}^{3+}$  se forme au-dessus des oxydes de fer (principalement  $\text{Fe}^{2+}$ , de type FeO) mélangées avec  $\text{CrN}_2$  dans la couche interfaciale située en-dessous de la couche mixte  $\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ . Les oxydations continues au-delà de la saturation à RT ne provoquent pas de changement marqué de la structure, de la composition ou de l'épaisseur de la couche d'oxyde. La région d'alliage modifiée n'est pas encore appauvrie en chrome métallique et donc est capable de continuer à développer une couche protectrice enrichie en  $\text{Cr}^{3+}$  en surface.

À 150°C et 250°C, l'oxyde formé dans le régime de germination est également enrichi en  $\text{Cr}^{3+}$  mais la région de l'alliage modifié s'appauvrit en chrome métallique. En conséquence, l'oxydation compétitive du fer est progressivement favorisée dans le régime de croissance de l'oxyde, ce qui entraîne une diminution de l'enrichissement en  $\text{Cr}^{3+}$  de l'oxyde. L'oxydation du fer est soutenue par la diffusion du fer métallique de la région du volume à la région d'alliage modifié. Nous avons constaté que l'oxyde de fer se forme dans la région extrême

de la surface à 150°C, alors qu'il se trouve à l'interface oxyde-métal à 250°C, ce qui suggère un changement du transport prédominant du fer à travers l'oxyde  $\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$  à 150°C au transport prédominant de l'oxygène à 250°C pour des expositions au-delà de 35 L pendant le régime de la croissance des oxydes.

---

---

# CHAPITRE 5

---

## OXYDATION INITIALE ÉTUDIÉE PAR STM

### Rappel des objectifs du chapitre :

- Suivre l'évolution morphologique des surfaces oxydées avec exposition à l'oxygène ;
- Identifier les espèces d'oxydes formées selon les images atomiques ;
- Étudier les hétérogénéités de différentes surfaces oxydées.

### Résumé :

Les altérations topographiques et structurales d'une surface monocristalline d'acier inoxydable austénitique modèle 304 orientée (100) aux toutes premières étapes de l'oxydation à RT et 250°C ont été étudiées à l'échelle nanométrique et atomique par microscopie à effet tunnel (STM).

L'étude a permis de révéler de nouvelles morphologies sur des surfaces d'acier inoxydable à de petites échelles d'espace et de temps pendant l'oxydation : lignes auto-organisées de lacunes superficielles à l'équilibre, modification de la répartition des lacunes lors de l'exposition de la surface métallique à l'oxygène, germination préférentielle de l'oxyde aux bords des marches, formation d'îlots d'oxyde au début de l'oxydation.

Partant d'une surface sans oxyde alternant terrasses et marches atomiques multiples, les résultats montrent comment l'oxydation préférentielle et locale du chrome joue un rôle clé dans l'hétérogénéité à l'échelle nanométrique de l'oxyde formé en surface. En phase de germination, l'hétérogénéité résulte du mécanisme de migration du chrome dans la couche de surface jusqu'aux défauts de surface (bords des marches) jouant le rôle de site préférentiel pour la germination de l'oxyde de Cr(III). Après la consommation du chrome dans la couche de surface, l'hétérogénéité est alors liée à la diffusion du chrome depuis les plans atomiques situés au-dessous de la première couche, ce qui conduit à des grains d'oxyde de Cr(III) recouvrant les terrasses, sauf aux bords des terrasses où poussent des îlots d'oxyde enrichis en fer. Après l'appauvrissement en chrome dans les couches métalliques situées sous l'oxyde de surface, l'hétérogénéité de l'oxyde de fer en croissance est liée aux propriétés de barrière de l'oxyde de Cr(III) formé à la saturation de la surface.

## 5.1 Premières étapes d'oxydation à RT

La figure 5.1 montre la surface de l'échantillon désorienté à  $2,5^\circ$  après une exposition de 0,91 L d'oxygène à RT. La topographie initiale caractérisée par l'alternance de terrasses et de multi-marches persiste. Les lignes de lacunes périodiques de la surface initiale sont présentes sur les terrasses (figure 5.1 (a)). La reconstruction de la surface est également observée dans les images en résolution atomique (figure 5.1 (b) et (c)). Sur les terrasses, de nouvelles lacunes (sites atomiques sombres) sont observées dans la figure 5.1 (b). Ils ne forment pas de motif bien défini. Des taches claires apparaissent, d'une hauteur apparente d'environ 40–50 pm (figure 5.1 (c)), correspondant possiblement à des atomes absorbés d'oxygène ou des grains d'oxyde. Les modifications des bords de marches sont difficiles à identifier. Aucun motif visible d'oxyde aux bords de marches n'est observé (figure 5.1 (a)).

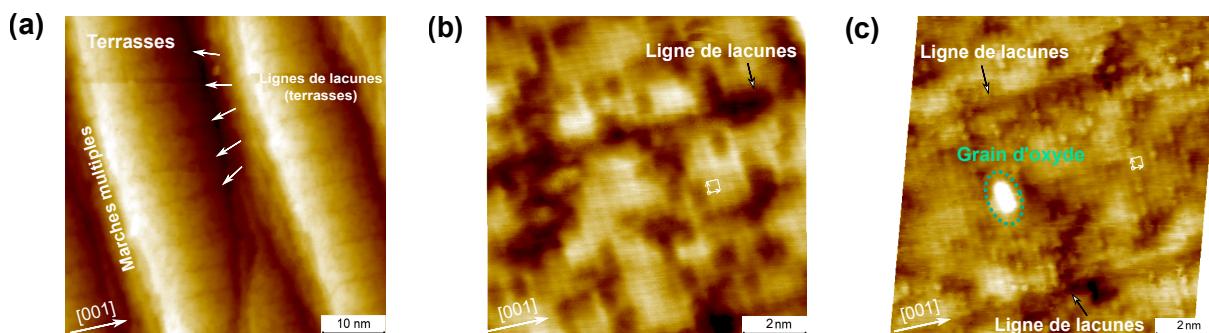


FIGURE 5.1 – Surface de Fe-18Cr-13Ni(100) après une exposition de 0,91 L d'oxygène à RT. Images STM (a) 50 nm×50 nm, (b) 10 nm×10 nm, (c) 11 nm×11 nm,  $I = 5,0$  nA,  $V = -0,5$  V.

La figure 5.2 montre la morphologie de surface pour une exposition de 2,98 L d'oxygène à RT. La topographie initiale caractérisée par l'alternance de terrasses et de multi-marches est encore observée (figure 5.2 (a)). Les lignes de lacunes sont beaucoup moins contrastées, comme indiqué figure 5.2 (a). La figure 5.2 (b) présente la topographie des marches multiples et une image contrastées et nivelées en est présentée figure 5.2 (c). Les marches multiples sont oxydées mais persistent (figure 5.2 (b)). De nouvelles lacunes, formées de lignes courtes et sombres orientées principalement le long des directions  $\langle 001 \rangle$ , apparaissent sur les terrasses (figure 5.2 (c)). Les taches claires, qui ont une hauteur apparente de 40–50 pm, sur les terrasses pourraient être attribuées à l'oxygène absorbé ou aux grains d'oxyde. Les structures atomiques au bord et au centre des terrasses, indiquées respectivement par un ovale en pointillé noir et un carré en pointillé vert dans la figure 5.2 (c), sont présentées dans les figures 5.2 (d) et (e), respectivement. Les lacunes sont alignées linéairement le long des directions  $\langle 001 \rangle$  (principalement  $[0\bar{1}0]$ ). La région à proximité de grains d'oxydes (taches claires) ne montrent plus la structure reconstruite. Le centre des terrasses présente encore le réseau reconstruit  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  mais avec de nombreuses lacunes.

Les figures 5.3 (a) et (b) montrent la morphologie de surface après une exposition de 5,97 L et 9,08 L d'oxygène à RT, respectivement. Des îlots d'oxyde se forment et croissent en hauteur sur les terrasses.

Les vues 3D des images STM des surfaces oxydées après exposition de 0,91 L, 2,98 L, 5,97 L et 9,08 L à RT sont présentées dans la figure 5.4. Les grains d'oxyde apparaissent sur les terrasses et les marches à partir de 3 L. Ils croissent ensuite en largeur et en hauteur. Après exposition de 9 L, les marches multiples ne sont plus visibles car elles sont couvertes par des grains d'oxyde.

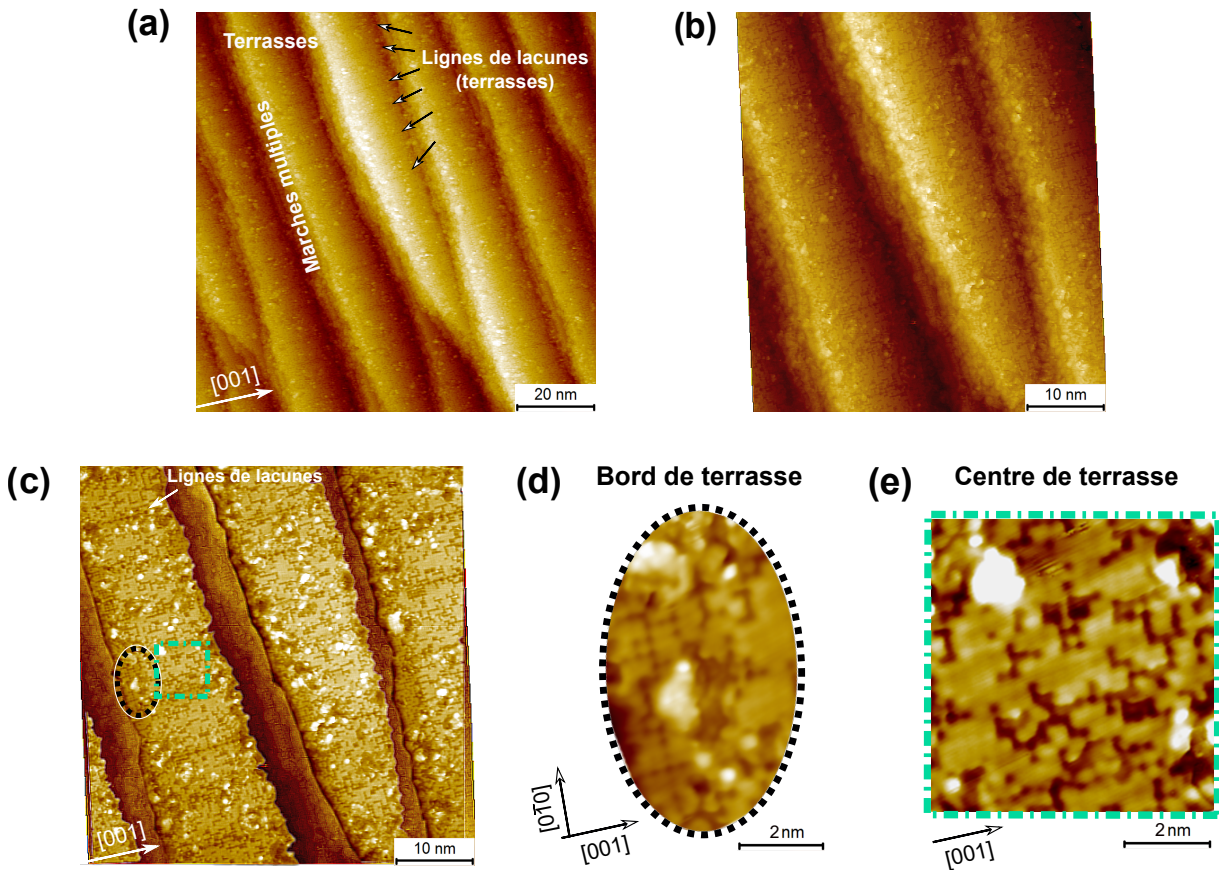


FIGURE 5.2 – Surface de Fe-18Cr-13Ni(100) après une exposition de 2,98 L d'oxygène à RT. Images STM (a) 100 nm×100 nm, (b) 50 nm×50 nm,  $I = 0,2$  nA,  $V = -0,7$  V. (c) Image avec terrasses contrastées et nivelées de (b). Structure atomique (d) du bord des terrasses, (e) du centre des terrasses dans (c),  $I = 0,2$  nA,  $V = -0,7$  V.

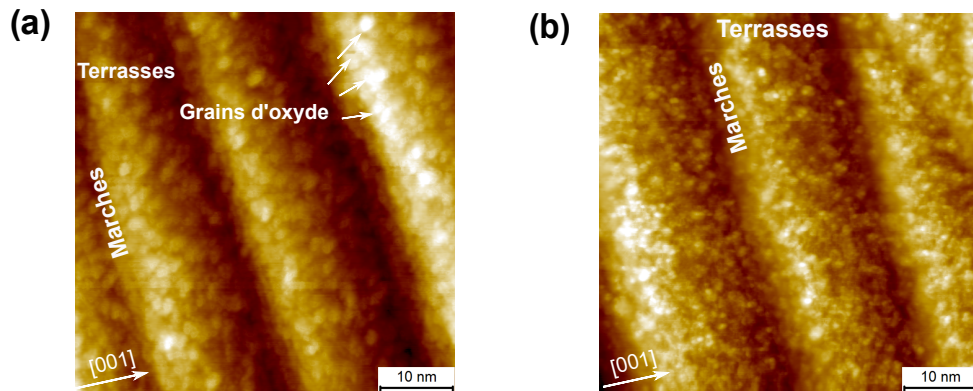


FIGURE 5.3 – Surface de Fe-18Cr-13Ni(100) (a) après une exposition de 5,97 L d'oxygène à RT, images STM 50 nm×50 nm,  $I = 0,2$  nA,  $V = -0,7$  V; (b) après une exposition de 9,08 L d'oxygène à RT, image STM 50 nm×50 nm,  $I = 0,2$  nA,  $V = 1,5$  V.

Nous notons que la surface oxydée à RT n'est pas bien structurée. L'adsorption de l'oxygène et la création des lacunes sur les terrasses détruisent la reconstruction de la surface initiale et détériorent la résolution des images. Par ailleurs, de nouvelles structures ne se forment pas à une température basse (ici RT). Ainsi, il est nécessaire de réaliser

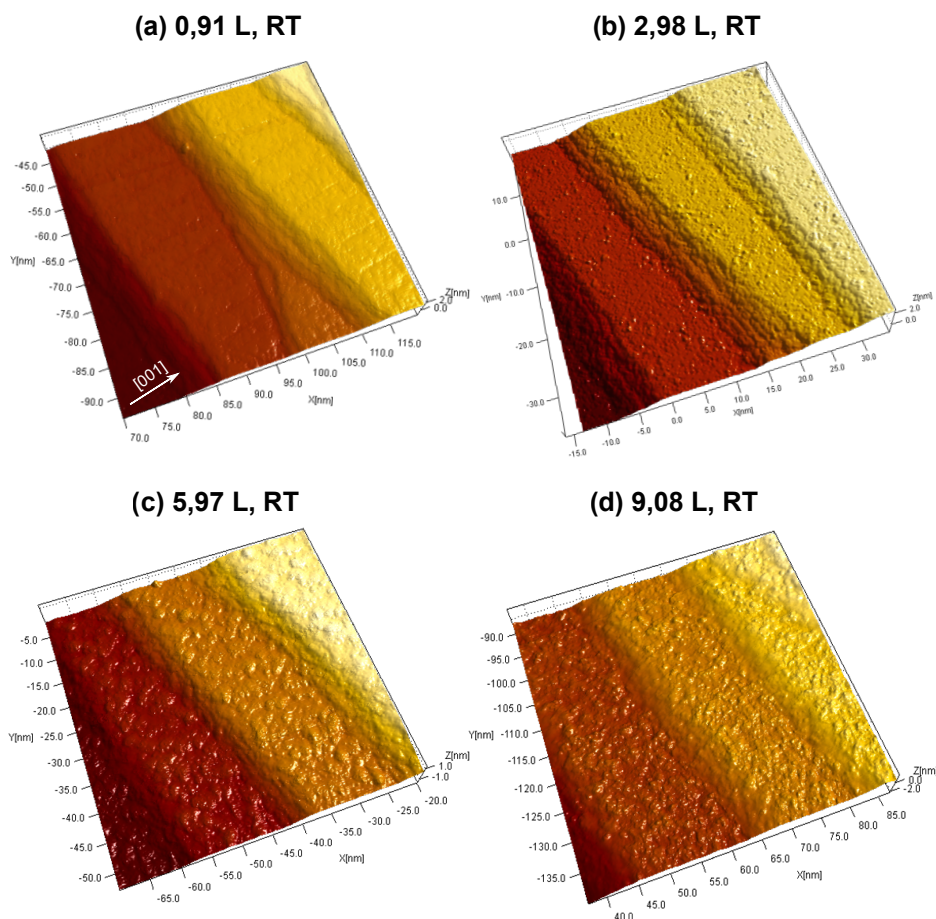


FIGURE 5.4 – Vue 3D de Fe-18Cr-13Ni(100) après expositions à l’oxygène de (a) 0,91 L,  $I = 5,0$  nA,  $V = -0,5$  V ; (b) 2,98 L,  $I = 0,2$  nA,  $V = -0,7$  V ; (c) 5,97 L,  $I = 0,2$  nA,  $V = -0,7$  V ; (d) 9,08 L,  $I = 0,2$  nA,  $V = 1,5$  V. Images STM de  $50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$ . Les expositions sont effectuées à RT.

des oxydations à température élevée pour suivre les structures et les motifs d’oxyde bien définis.

## 5.2 Premières étapes d’oxydation à $250^\circ\text{C}$

### 5.2.1 Phase de germination des oxydes

La figure 5.5 montre la surface de l’échantillon désorienté  $2,5^\circ$  après une exposition à l’oxygène de 0,96 L à  $250^\circ\text{C}$ . La topographie initiale caractérisée par l’alternance de terrasses et de multi-marches est toujours observée. En terrasse, la surface est reconstruite et les lignes de lacunes périodiques de la surface initiale restent présentes. Cependant, on remarque trois modifications locales principales : (i) de nouvelles lignes sombres sont observées en terrasses, formant des motifs entre les lignes de lacunes initialement présentes, les exemples sont indiqués par l’ovale dans la figure 5.5 (a) et les rectangles dans la figure 5.5 (b) ; (ii) de nouvelles lignes noires apparaissent et s’accumulent sur les bords de la terrasse près du bord haut des marches multiples, comme indiqué par le grand ovale dans la figure 5.5 (b) ; et (iii) des motifs de la forme carrée se forment aux multi-marches, comme indiqué par le rectangle dans la figure 5.5 (a).

Un exemple de motif formé sur les terrasses par les nouvelles lignes sombres est présenté avec une résolution atomique dans la figure 5.5 (c). Le profil de la ligne marquée (figure 5.5 (d)) montre que ces lignes sombres apparaissent environ 40 pm plus basses que la terrasse reconstruite, comme pour les lignes de lacunes périodiques en surface non oxydée. Leur largeur est d'environ 0,8 à 0,9 nm, c'est-à-dire légèrement plus étroite que celle des lignes de lacunes périodiques (1,05 nm). Nous pouvons remarquer que la plupart des motifs formés par ces nouvelles lignes de lacunes simples sont connectés aux lignes de lacunes périodiques et/ou aux bords hauts des marches multiples, suggérant la formation de voies de diffusion menant aux marches multiples. Les arrangements atomiques à l'intérieur de ces modèles de lacunes semblent plus bas (figure 5.5 (d)) et légèrement déformés par rapport au réseau reconstruit normal.

La plupart des nouvelles lignes sombres accumulées en bord de terrasse près du bord haut des marches multiples sont alignées le long des directions  $\langle 011 \rangle$ , comme indiqué dans la figure 5.5 (b). La différence de hauteur par rapport à la terrasse reconstruite est d'environ 40 pm, soit la même que pour les nouvelles lignes de lacunes sur les terrasses. De plus, les arrangements atomiques en bord de terrasse près du bord haut des marches multiples et à l'intérieur des motifs de lacunes sur les terrasses semblent dans les deux cas inférieurs par rapport au réseau reconstruit normal (voir la figure 5.5 (c)). Ainsi, les lignes sombres accumulées en bord de terrasse sont également identifiées comme des rangées de lacunes simples et on peut considérer que les motifs de lacunes résultants ont la même origine que ceux formés sur les terrasses. Étant donné que les espèces d'oxydes de Cr(III) se forment préférentiellement à ce tout premier stade d'oxydation (section 4.2 Surface oxydée), il est suggéré que la structure modifiée à l'intérieur des motifs sur les terrasses et près des bords haut de marches multiples correspond à la surface modifiée résultant localement de la consommation préférentielle du chrome par la réaction d'oxydation. Cette vue est également corroborée par les lacunes atomiques isolées qui sont observées aux sites de réseau reconstruits des terrasses (figure 5.5 (c)) et qui peuvent également être identifiées comme des lacunes laissées par la diffusion d'atomes de chrome vers les sites de germination d'oxyde.

Aux marches multi-atomiques, la surface est saturée, au moins localement, par des motifs carrés, comme le montre la figure 5.5 (a). Ces caractéristiques en forme de carré sont attribuées aux grains d'oxyde riches en Cr(III). La différence de hauteur entre les grains situés au niveau de deux couches atomiques consécutives est d'environ 0,18 à 0,20 nm, en accord avec la distance réticulaire des plans (100) de l'alliage (0,18 nm), ce qui signifie que le bord de chaque couche atomique des marches sont des sites de germination des oxydes de chrome. L'image agrandie de la zone locale marquée sur la figure 5.5 (a) est présentée dans la figure 5.5 (e) avec un îlot carré indiqué en pointillé. La taille de ces grains d'oxyde est d'environ 1,5 à 2,0 nm. Les corrugations à l'intérieur des grains d'oxydes sont également révélées. Elles sont séparées d'une distance d'environ 0,4 à 0,5 nm le long des directions  $\langle 011 \rangle$ .

Comme indiqué dans les figures 5.5 (a) et (e), on observe également que les marches multiples oxydées présentent des régions concaves et convexes résultant de l'alignement des grains des oxydes formés à chaque bord de marche selon deux orientations principales : une tournée de  $45^\circ \pm 2^\circ$ ,  $50^\circ \pm 3^\circ$  ou  $56^\circ \pm 3^\circ$  par rapport à la direction  $[001]$  (c'est-à-dire vers  $[0\bar{1}1]$ ) et l'autre tournée de  $-28^\circ \pm 2^\circ$  par rapport à  $[001]$  (c'est-à-dire vers  $[011]$ ). Comme ces orientations locales des marches n'étaient pas observées avant l'oxydation (figure 3.7), cela suggère qu'un phénomène de facettage a été induit par de migrations des atomes depuis les terrasses supérieures, où les lacunes sont laissées et réarrangées, vers les bords



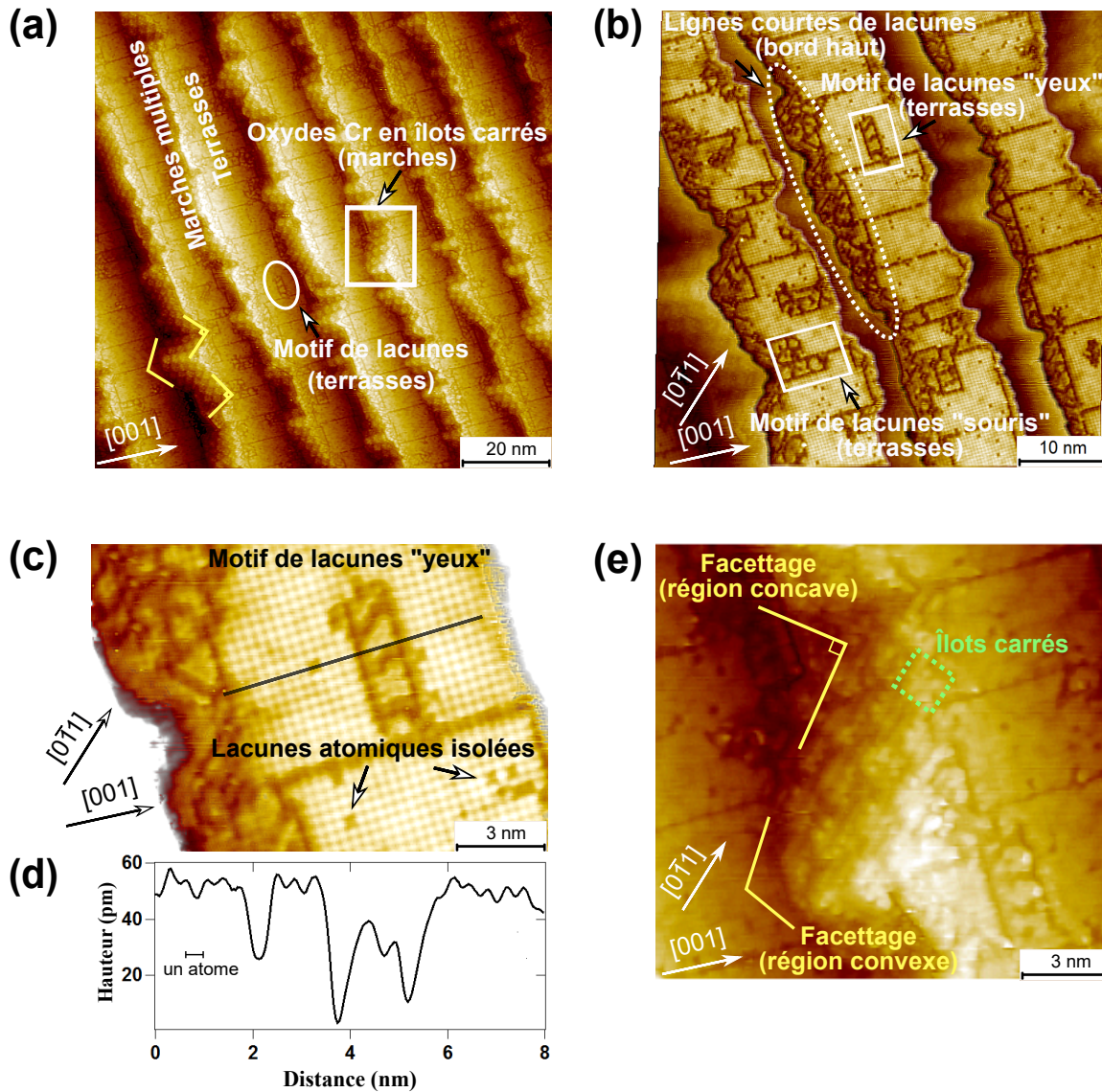


FIGURE 5.5 – Surface oxydée de Fe-18Cr-13Ni(100) après une exposition à l’oxygène de 0,96 L à 250°C. (a) Image STM de 100 nm×100 nm,  $I = 0,2$  nA,  $V = 0,7$  V. (b) Image STM avec terrasses contrastées et nivelées, 50 nm×50 nm,  $I = 0,2$  nA,  $V = -0,7$  V. (c) Structure atomique du motif marqué “yeux” dans (b),  $I = 0,2$  nA,  $V = -0,7$  V. (d) Profil de la ligne marquée dans (c). (e) Image des bords de marches multi-atomiques marqués par un rectangle dans (a),  $I = 0,2$  nA,  $V = 0,7$  V.

de chaque couche atomique aux multi-marches où les grains d’oxydes riches en Cr(III) sont formés. Les grains pourraient au tout début se former dans les régions concaves et leur formation se propager le long des bords de chaque plan atomique des marches et s’arrêter aux régions convexes où les directions de propagation se rencontreraient à la saturation locale des marches multiples. Les atomes de chrome qui alimentent préférentiellement la formation des grains d’oxydes seraient consommés au bord de chaque couche atomique des multi-marches mais également sur les terrasses, préférentiellement à proximité des multi-marches.

La figure 5.6 montre la morphologie de surface pour une exposition à l’oxygène de 2,97 L à 250°C. Le nombre de grains d’oxydes formés aux bords des marches multiples a augmenté, ce qui conduit à réduire la largeur des terrasses. Les terrasses les plus étroites

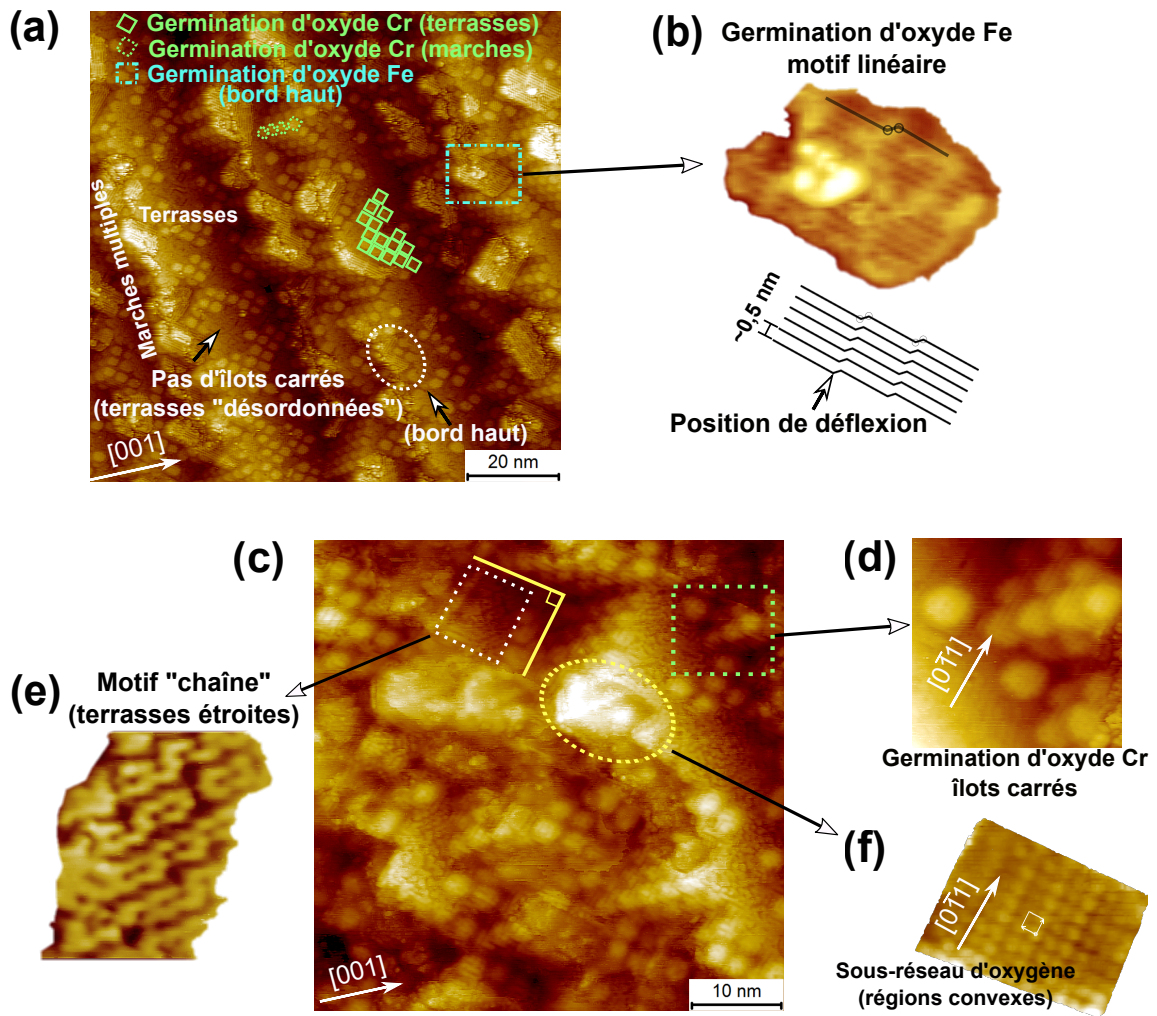


FIGURE 5.6 – Surface oxydée de Fe-18Cr-13Ni(100) après une exposition à l’oxygène de 2,91 L à 250°C. (a) Image STM de 100 nm×100 nm,  $I = 0,2$  nA,  $V = -2,0$  V. (b) Image et modèle du motif linéaire dans (a). (c) Image STM de 50 nm×50 nm,  $I = 0,2$  nA,  $V = -0,7$  V. (d) Image des îlots carrés d’oxyde en bord de marche dans (c),  $I = 0,2$  nA,  $V = -0,7$  V. (e) Image du motif de “chaîne” dans (c),  $I = 0,2$  nA,  $V = -0,7$  V. (f) Image du sous-réseau d’oxygène dans la région convexe des marches dans (c),  $I = 2,0$  nA,  $V = -0,4$  V.

sont de moins de 10 nm de large. De nouveaux îlots carrés, attribués aux grains d’oxyde riches en chrome, commencent également à se former sur les terrasses. Les grains d’oxyde de Cr(III) formés aux bords de marches et en terrasses sont respectivement marqués par un carré vert en pointillé et un carré vert continu dans la figure 5.6 (a). Les terrasses non encore oxydées mais modifiées par l’épuisement du Cr en raison de la formation de grains d’oxydes à proximité ne montrent plus la structure reconstruite, comme par exemple dans la région marquée comme terrasse “désordonnée” dans la figure 5.6 (a). Aux bords hauts de multi-marches, une structure différente apparaît localement plus claire que les terrasses “désordonnée”, comme indiqué par le carré bleu dans la figure 5.6 (a).

Les nouveaux grains d’oxyde en forme de carré observés sur les terrasses ont leurs côtés alignés le long des directions  $\langle 011 \rangle$ , comme les grains d’oxyde aux bords de marches. Ils forment un réseau carré défectueux également orienté dans les directions  $\langle 011 \rangle$  et avec un paramètre de maille de  $2,8 \pm 0,2$  nm, indiquant une auto-organisation des grains d’oxydes.

Le taux de recouvrement des terrasses est d'environ 20%. La hauteur de ces grains d'oxyde est d'environ  $0,26 \pm 0,02$  nm par rapport aux terrasses "désordonnées". Leur taille moyenne est de  $2,1 \pm 0,1$  nm, semblable à celle des grains des oxydes formés aux multi-marches et d'environ 6 fois le paramètre de réseau reconstruit ( $0,359$  nm). L'arrangement atomique à l'intérieur de ces nouveaux grains d'oxydes est orienté dans les directions  $\langle 011 \rangle$ , comme pour les grains d'oxydes aux multi-marches, avec un paramètre de maille d'environ  $0,5$  nm (figure 5.6 (d)).

Sur la terrasse "désordonnée" observée dans la figure 5.6 (a), les lignes de lacunes périodiques initiales et le motif observé après exposition de 1 L ne sont plus présents. La FFT (transformation de Fourier rapide) de ces zones locales n'indique aucune structure ordonnée et l'arrangement atomique semble donc désordonnée à la suite de nouvelles injections de lacunes destinées à alimenter la formation continue des nouveaux grains d'oxyde riches en chrome, près des bords haut de marches. Les régions, dans lesquelles les nouveaux grains d'oxyde sont formés, sont donc probablement plus appauvries en chrome. Une configuration semblable à une chaîne est localement trouvée, comme indiqué dans la figure 5.6 (c). La figure 5.6 (e) montre la structure atomique de ce motif local. La structure de la chaîne est orientée à  $10^\circ$  par rapport à la direction  $[001]$  et a une distance inter-atomique d'environ  $0,4$  nm. La distance entre les lignes en zigzag est d'environ  $0,7$  nm.

Les bords haut des multi-marches montrent localement une structure ordonnée différente de celle d'un germe d'oxyde de forme carrée. Le rectangle en pointillé dans la figure 5.6 (a) en montre un exemple. Contrairement aux grains carrés à base d'oxydes, cette structure ne se forme que dans la couche atomique d'extrême surface, près des bords des multi-marches, et non à toutes les couches atomiques des bords de marches. On l'observe également préférentiellement au niveau de la région convexe des multi-étapes, affectée au dernier site de germination d'oxydes aux multi-marches. Cette structure présente un motif de lignes observé dans au moins quatre orientations :  $45^\circ \pm 2^\circ$ ,  $80^\circ \pm 2^\circ$ ,  $110^\circ \pm 2^\circ$  and  $135^\circ \pm 3^\circ$ , par rapport à la direction  $[001]$ . La hauteur moyenne est de  $0,17 \pm 0,02$  nm par rapport à la terrasse "désordonnée", c'est-à-dire plus basse que celle des grains d'oxyde de Cr(III) de forme carrée. Une image en résolution atomique du motif de lignes est présentée dans la figure 5.6 (b). Les lignes parallèles ont une périodicité de  $0,4$  à  $0,5$  nm, déviées tous les  $2,5$  à  $4,0$  nm sur une demi-période ( $0,20$  à  $0,25$  nm) et avec la position de déviation dépendante de la taille. Cette structure de ligne est schématisée dans la figure 5.6 (b). Selon l'XPS [31], une petite quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  est formée à 3 L et la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  est inférieure à celle de  $\text{Fe}^{2+}$ . Par conséquent, cette structure locale pourrait correspondre à la germination d'un oxyde contenant Fe(II). De plus, sa morphologie est assez similaire à celle de la surface de  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  reconstruite  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  préparée par recuit sous UHV à  $250^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$  [159], et ayant un paramètre de réseau de  $0,6$  nm. Elle montre également des taches lumineuses situées entre les rangées atomiques séparées d'environ  $0,5$  nm dans les directions  $\langle 011 \rangle$ , attribuées aux sites tétraédriques du sous-réseau d'oxygène. Étant donné que  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  est très sensible à la méthode de préparation de surface, la surstructure  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  peut être convertie en  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  de  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  en chauffant sous oxygène [159], cette dernière étant la morphologie typique de  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  observée par STM [160, 161]. Ainsi, il est suggéré que la structure de ligne illustrée dans la figure 5.6 (b) soit un état intermédiaire entre les reconstructions  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  et  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  de la surface  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ .

La figure 5.6 (f) montre l'image en résolution atomique de l'apex de la région convexe des marches multiples indiquée figure 5.6 (c). Cette structure est environ  $60$  pm plus basse

que la terrasse “désordonnée”, donc plus basse que les grains d’oxyde de forme carrée et les motifs de lignes. Le réseau atomique carré est orienté à  $46^\circ \pm 2^\circ$  par rapport à [001] et le paramètre de réseau moyen est  $0,285 \pm 0,005$  nm. Ce réseau atomique est cohérent avec les sous-réseaux d’oxygène dans les oxydes de fer dont les paramètres de réseau sont compris entre 0,29 et 0,30 nm [46] et pourraient donc correspondre au sous-réseau d’oxygène des cristallites d’oxydes contenant du fer qui se développent dans les régions convexes des multi-marches oxydées.

Pour résumer les événements observés pour des expositions allant jusqu’à 3 L, le mécanisme de germination de l’oxyde de surface sur acier inoxydable est proposé comme suit. L’hétérogénéité de surface à l’échelle nanométrique est ainsi générée dès la phase de germination des oxydes par le mécanisme d’alimentation locale en Cr métallique supportant la formation préférentielle d’oxydes de Cr(III) (figure 5.7). La germination des oxydes de Cr(III) est instantanée lors d’une exposition de 1 L et a lieu préférentiellement sur les sites de coordination atomique réduite de l’alliage métallique, saturant ainsi presque les marches multiples. Il consomme localement des atomes de Cr présents à chaque bord atomique des multi-marches mais également des atomes de Cr éloignés diffusant vers les sites de germination. Cette consommation laisse des lacunes dans la couche supérieure des terrasses (figure 5.7 (a, b)). Les régions localement appauvries en Cr dans le plan atomique le plus haut se réorganisent avec la formation de motifs de lacunes. Les bords de terrasses adjacentes au bord haut des multi-marches sont préférentiellement réarrangées par rapport aux centres des terrasses, en raison de leur proximité plus proche des sites de germination initiaux des oxydes. La constitution initiale des grains d’oxydes aux bords de marches est préférentielle dans les directions  $\langle 011 \rangle$  du substrat, ce qui conduit à la formation de grains d’oxydes riches en Cr(III) de forme carrée. La propagation de la germination le long des bords de marches a lieu selon deux orientations préférentielles conduisant au facettage des multi-marches avec la formation de sommets concaves et convexes à saturation.

La germination retardée des oxydes de Cr(III) a lieu sur les terrasses, à l’écart des marches et probablement dans des sites qui ne sont pas encore ou moins appauvris en Cr (figure 5.7 c). Il est également alimenté par injection de lacunes dans les zones avoisinantes, ce qui entraîne un appauvrissement supplémentaire des terrasses non encore oxydées, en accord avec la consommation préférentielle de chrome métallique observée par XPS (section 4.2.1 [Composition de la surface oxydée](#)). La reconstruction caractérisant la surface initiale est entièrement levée avec perte d’ordre structural. Dans les régions locales où tout le chrome présent au départ est oxydé et le plus éloigné des sources restantes d’approvisionnement en Cr, c’est-à-dire aux bords de terrasses adjacentes aux sommets convexes des multi-marches, l’oxydation du fer a lieu, conduisant à la formation locale de la morphologie d’îlots d’oxydes contenant du fer (principalement du Fe(II)) et de la structure différente de celle des grains d’oxyde sous forme carrée riches en Cr(III).

## 5.2.2 Croissance 2D de la couche d’oxydes

La figure 5.8 montre la morphologie de surface après une exposition à l’oxygène de 9,24 L à 250°C. L’XPS montre que l’oxyde de Cr(III) reste l’oxyde prédominant formé à 10 L bien que le taux d’oxydation du fer augmente après 3 L. Des oxydes de fer, principalement des espèces de Fe(III), se forment à la surface externe selon les mesures angulaires réalisées section 4.2.2.2 [Profil schématique](#).

Les figures 5.8 (a, b) montrent que la succession initiale de terrasses et multi-marches est toujours observée mais qu’il n’y a plus de grains d’oxydes de forme carrée ni de



terrasses “désordonnées” non oxydées. La surface est maintenant entièrement couverte par une couche d'oxyde enrichie en Cr(III) selon les résultats XPS. Cette couche est constituée de motifs relativement compacts qui sont observés indifféremment sur les terrasses et près des bords haut et bas des multi-marches. Ces motifs forment localement un arrangement hexagonal déformé, comme indiqué dans la figure 5.8 (b). Cet arrangement, détaillé dans la figure 5.8 (c), a une direction compacte orientée presque parallèle à  $[0\bar{1}1]$ . La taille des motifs d'oxyde est d'environ  $1,6 \pm 0,2$  nm. La forme hexagonale de certains motifs suggère la croissance de grains d'oxyde enrichis en Cr(III) et adoptant, au moins localement, la structure corindon de  $\alpha\text{-Cr(III)}_2\text{O}_3$  avec le plan basal (0001) orienté parallèlement au plan (100) du substrat. La transition d'une surface couverte de grains d'oxydes de Cr(III) de forme carrée et de zones non oxydées appauvries en chrome à 3 L vers une surface entièrement couverte d'une couche de grains d'oxyde enrichis en Cr(III) à 10 L doit comporter un apport supplémentaire de chrome provenant du substrat situé sous le plan atomique de surface, ce qui suggère donc qu'un mécanisme de transport atomique à trois dimensions a été déclenché et que les grains d'oxyde résultent de la ségrégation du chrome supplémentaire dans la couche la plus en surface. La formation de grains d'oxydes 3D est corroborée par le fait que les grains d'oxydes de forme carrée ne sont plus observés aux marches multiples et que, par conséquent, des oxydations successives ont transformé plus d'un plan atomique du substrat.

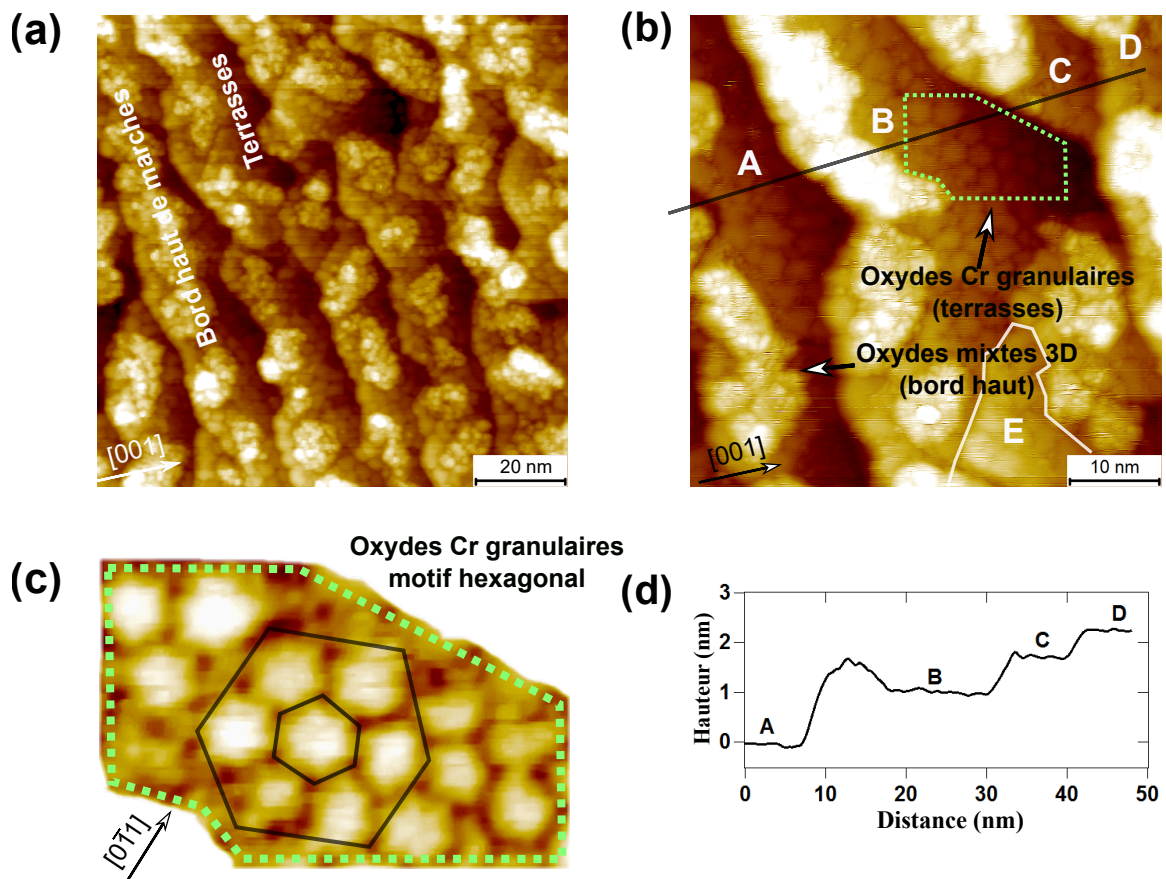


FIGURE 5.8 – Surface oxydée de Fe-18Cr-13Ni(100) après une exposition à l'oxygène de 9,24 L à 250°C. (a) Image STM de 100 nm×100 nm,  $I = 0,5$  nA,  $V = 1,0$  V. (b) Image STM de 50 nm×50 nm,  $I = 1,0$  nA,  $V = 2,0$  V. (c) Image agrandie de la couche d'oxyde granulaire recouvrant les terrasses, marquée dans (b),  $I = 1,0$  nA,  $V = 2,0$  V. (d) Profil de la ligne tracée dans (b).

Le profil de ligne tracé à travers les terrasses successives dans la figure 5.8 (b) est illustré dans la figure 5.8 (d). La différence de hauteur entre les terrasses successives B, C et D est d'environ 0,5 à 0,6 nm et celle entre les terrasses successives A et B est d'environ 1,0 à 1,2 nm, en accord avec la hauteur multi-atomique des marches initiales et indiquant que la couche d'oxyde a la même épaisseur sur ces terrasses. La terrasse B met en évidence la formation d'une nouvelle couche E d'une hauteur d'environ 0,25 nm, supérieure à la distance réticulaire de l'alliage (0,18 nm) et compatible avec la formation de multi-couches d'oxydes en surface.

La figure 5.8 montre également la croissance d'îlots d'oxyde tridimensionnels plus épais que la couche d'oxyde recouvrant les terrasses. Elle se produit principalement près des bords haut des marches. Ces îlots d'oxydes tridimensionnels se présentent sous la forme de grappes amorphes d'oxydes, comme indiqué dans la figure 5.8 (b). L'analyse du profil dans la figure 5.8 (d) montre que la hauteur des îlots d'oxyde varie de 0,2 à 0,8 nm, par rapport à leurs terrasses respectives, ce qui confirme le déclenchement de la croissance 3D d'oxyde. Ces îlots d'oxydes 3D localement plus épais suggèrent la formation plus rapide d'espèces d'oxydes enrichies en Fe(II) et Fe(III), montrant ainsi que la couche d'oxyde a une morphologie et une composition hétérogène à l'échelle nanométrique déjà au stade de saturation des oxydes 2D en surface avant la croissance des oxydes tridimensionnels.

### 5.2.3 Croissance 3D des îlots d'oxydes

La morphologie de la surface après une exposition à l'oxygène de 29,1 L à 250°C est présentée dans la figure 5.9. À ce stade du processus d'oxydation, l'XPS (section 4.2.1 [Composition de la surface oxydée](#)) a montré une prise continue d'oxygène, une augmentation rapide de la formation d'oxyde de fer, principalement d'espèces de Fe(III), et une diminution rapide de la formation d'oxyde de Cr(III) en raison de l'appauvrissement en chrome métallique dans la région interne.

Comme le montre la figure 5.9 (a, b), les terrasses du substrat sont toujours identifiées et entièrement recouvertes de grains d'oxyde. Une vue 3D de l'image (b) est présentée dans la figure 5.9 (c) et met mieux en évidence la forme des grains d'oxyde et les niveaux de hauteurs variables. La couche d'oxyde granulaire saturant les terrasses présente encore des grains presque hexagonaux, mais nous observons également des triangles ou des quadrilatères d'une longueur de 2 à 3 nm de côté. Cette couche semble également maintenant plus compacte avec la formation de grains plus petits. Ces modifications suggèrent une croissance continue des grains d'oxyde ainsi qu'une compacité accrue de la couche d'oxyde, en accord avec l'augmentation continue de la cinétique de l'oxygène observée par XPS (section 4.1 [Cinétique d'oxydation et expositions choisies](#)). Le profil sur la figure 5.9 (c) est présenté dans la figure 5.9 (d). Il présente une variation de hauteur de 0,55 à 0,60 nm entre les deux terrasses successives A et C, toujours compatible avec la hauteur multi-atomique des terrasses initiales et montrant que la couche d'oxyde de surface reste de même épaisseur sur ces deux terrasses. La nouvelle terrasse D a une hauteur de  $0,35 \pm 0,06$  nm par rapport à la terrasse C, confirmant la formation d'un oxyde tridimensionnel multi-couches. Les deux îlots d'oxydes B et E ont des hauteurs respectives de 0,3 et 1,2 nm par rapport à leurs terrasses respectives, confirmant ainsi la croissance 3D d'îlots d'oxydes localement plus épais que la couche d'oxyde granulaire saturant les terrasses.

Les figures 5.9 (b, c) montrent un îlot d'oxyde triangulaire équilatéral localement plus épais, indiqué par un triangle en pointillé sur la terrasse C, qui met en évidence la formation locale d'une structure d'oxyde cristallin 3D. Sa hauteur est d'environ 0,55

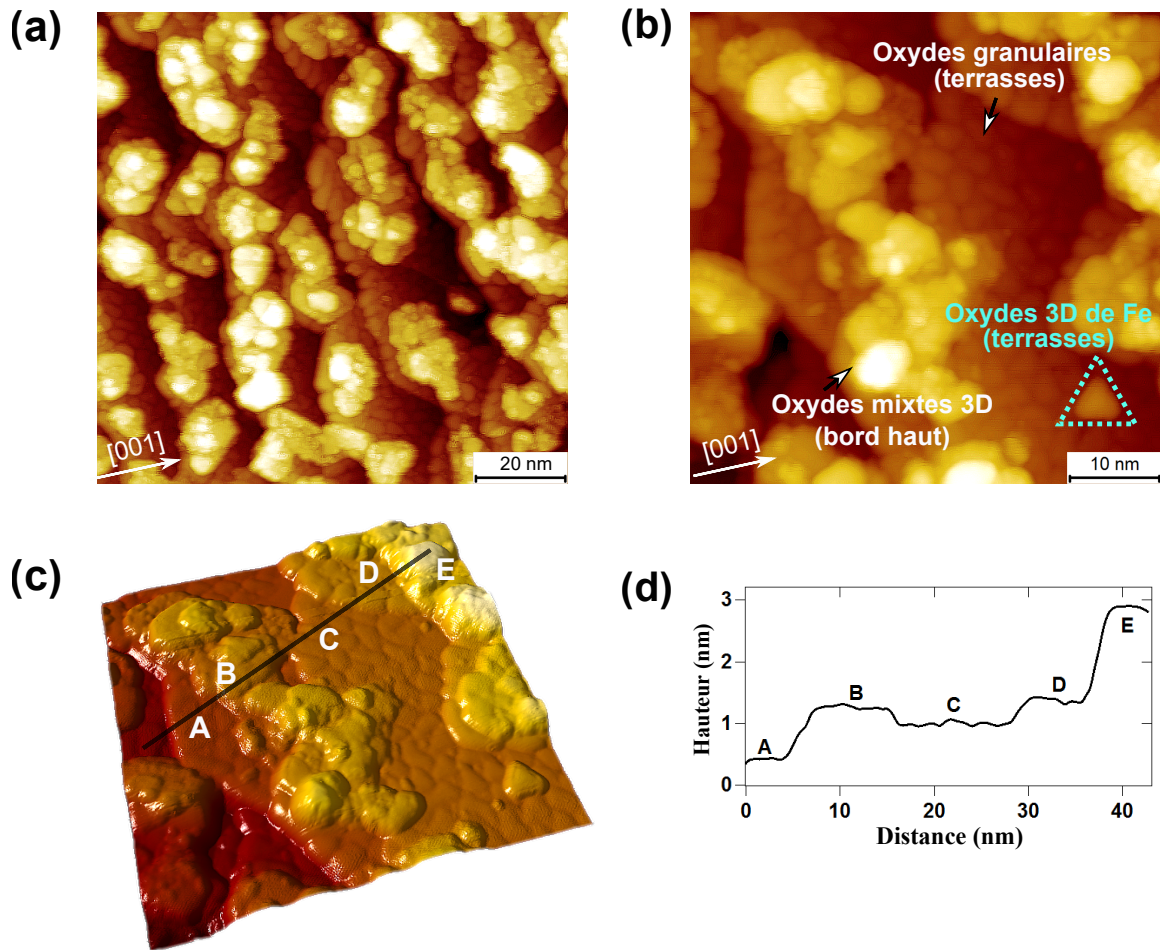


FIGURE 5.9 – Surface oxydée de Fe-18Cr-13Ni(100) après une exposition à l’oxygène de 29,1 L à 250°C. (a) Image STM de 100 nm×100 nm,  $I = 0,5$  nA,  $V = 2,0$  V. (b) Image STM de 50 nm×50 nm,  $I = 1,0$  nA,  $V = 2,5$  V. (c) Vue 3D de (b). (d) Profil le long de la ligne tracée dans (c).

nm par rapport à la terrasse C et son côté mesure d’environ 5,0 nm. Les îlots d’oxyde 3D formés près du bord haut des multi-marches, comme ceux notés B et E, continuent à augmenter en hauteur et en taille et commencent également à former une structure cristalline 3D au sommet.

Ces structures cristallines, comme le motif triangulaire sur la terrasse C, sont probablement constituées d’oxyde de fer comme l’indiquent les données XPS et pourraient correspondre à des grains orientés (111) adoptant des structures de symétrie trigonale comme celles de FeO [162], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [46, 163] ou  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [46]. Puisque  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) présente une structure hexagonale selon certaines études STM [46, 164], cette possibilité n’est pas retenue à ce stade.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est isostructural à Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et les deux structures peuvent difficilement être différenciées [46].

La figure 5.10 montre la morphologie de surface après une exposition à l’oxygène de 97,5 L à 250°C. À ce stade, l’XPS a montré une adsorption continue bien que plus lente de l’oxygène avec formation préférentielle d’espèces d’oxyde de Fe(III) (section 4.2.1 [Composition de la surface oxydée](#)). Les terrasses recouvertes par la couche superficielle de grains d’oxydes sont encore visibles, mais sont de plus en plus recouvertes d’îlots d’oxydes cristallins 3D de hauteur accrue. La couche d’oxyde granulaire saturant les terrasses est



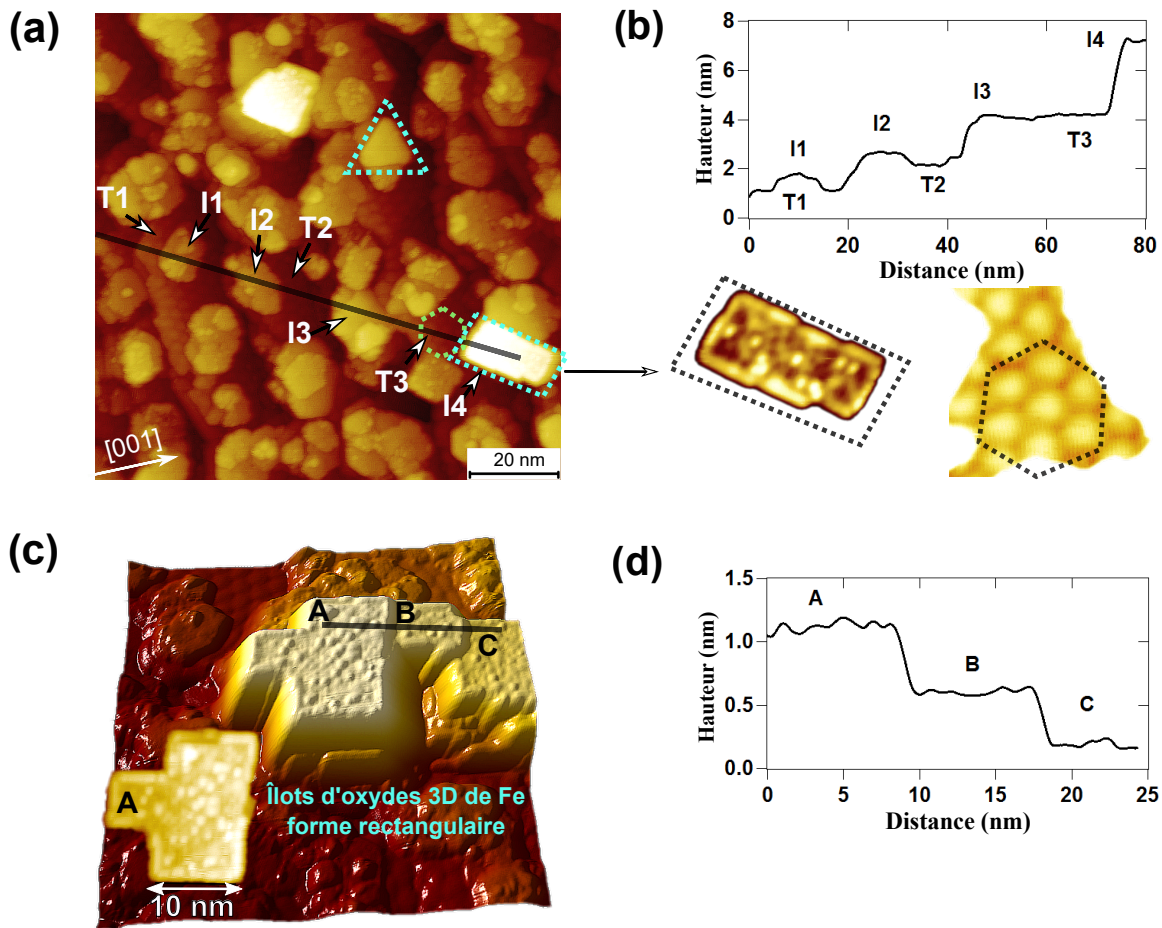


FIGURE 5.10 – Surface oxydée de Fe-18Cr-13Ni(100) après une exposition à l’oxygène de 97,5 L à 250°C. (a) Image STM de 100 nm×100 nm,  $I = 0,5$  nA,  $V = 2,5$  V. (b) Profil le long de la ligne dans (a) et motif rectangulaire/hexagonal agrandi dans (a). (c) Vue 3D des îlots rectangulaires, 50 nm×50 nm,  $I = 0,5$  nA,  $V = 2,5$  V. Vue en haut d’un îlot 3D dans l’image insérée. (d) Profil le long de la ligne tracées dans (c).

toujours observée entre les îlots d’oxyde 3D. Elle présente l’arrangement hexagonal des grains d’oxyde mis en évidence dans la figure 5.10 (b) et cohérent avec la structure du corindon  $\alpha$ -Cr(III) $_2$ O $_3$  avec le plan basal (0001) orienté parallèlement au plan (100) du substrat.

Le profil présenté dans la figure 5.10 (b) montre la hauteur accrue des îlots 3D et est mesuré sur les terrasses et les îlots le long de la ligne indiquée dans la figure 5.10 (a). L’îlot cristallin le plus clair I4 est environ 1,7 nm plus haut que la terrasse T3. D’autres îlots 3D le long de ce profil montrent une différence de hauteur de 0,5 à 1,0 nm par rapport à leurs terrasses respectives. L’îlot le plus haut dans la figure 5.10 (a) a une hauteur de 2,5 à 3,0 nm. Une exposition accrue à l’oxygène à 250°C induit non seulement une nouvelle croissance 3D des îlots d’oxydes, mais également la formation de structures cristallines, comme en témoigne la forme des îlots. Les îlots d’oxydes 3D, y compris les plus hauts, développent une morphologie rectangulaire délimitée par les rectangles en pointillés dans la figure 5.10 (a, b), tandis que d’autres développent une morphologie triangulaire, un exemple étant délimité par le triangle en pointillé dans la figure 5.10 (a, b). Pour les deux types de morphologies, au moins un côté des îlots est orienté le long de l’une des directions  $\langle 011 \rangle$  du substrat, indiquant une relation épitaxiale entre les structures des îlots d’oxyde

et le substrat. Les îlots d'oxyde triangulaires pourraient correspondre à des cristallites orientés (111) adoptant les structures de type FeO ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> décrites dans la section 4.2.1 [Composition de la surface oxydée](#).

Une image 3D d'îlots rectangulaires adjacents est présentée dans la figure 5.10 (c). Elle confirme la croissance multi-couches des îlots d'oxyde, comme en témoigne le profil présenté figure 5.10 (d). Les régions A, B et C présentent une structure de marches avec une hauteur de marche d'environ 0,5 nm. Certaines protubérances se trouvent sur le premier plan atomique des îlots rectangulaires, tel que montré dans l'îlot A dans la figure 5.10 (c), ce qui rend difficile la représentation de l'arrangement atomique de la couche extrême. Un motif linéaire (non présenté ici) ayant des caractéristiques similaires au motif montré dans la figure 5.6 (b) a été observé. Puisque, à ce stade, la croissance continue des oxydes est caractérisée par la formation d'oxydes de fer, essentiellement des espèces de Fe(III), et pratiquement pas de formation d'oxydes de chrome selon l'XPS (section 4.2.1 [Composition de la surface oxydée](#)), ces îlots rectangulaires crûs sont attribués aux oxydes de fer et pourraient correspondre à des cristallites orientés (100) adoptant une structure commune à Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Selon la littérature [165], les couches minces Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> formées sur MgO (001) ne peuvent pas être oxydées en  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De ce fait, la possibilité de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pourrait être exclue dans le cas de la croissance continue de la structure linéaire attribuée à Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(100) (voir la figure 5.6).

La figure 5.11 montre la morphologie de la surface après une exposition à l'oxygène de 191,4 L à 250°C. À ce stade, l'XPS a montré une adsorption encore plus lente de l'oxygène avec formation préférentielle d'espèces d'oxyde de Fe(III) (section 4.2.1 [Composition de la surface oxydée](#)). Comme le montre la figure 5.11 (a), la majeure partie de la structure d'origine en terrasses et multi-marches a disparu, mais la configuration hexagonale compacte de grains d'oxyde recouvrant auparavant les terrasses peut encore être observée localement, comme illustré dans la figure 5.11 (a). L'oxyde enrichi en Cr(III) initialement formé au niveau de l'interface avec l'alliage est compatible avec la structure orientée (0001) de  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). À ce stade d'oxydation, deux changements majeurs sont observés : la croissance continue d'îlots 3D rectangulaires, comme indiqué dans la figure 5.11 (a, b) et le développement de régions planes étendues de morphologie hexagonale, identifiées par des terrasses hexagonales dans la figure 5.11 (a, c, d). Les îlots rectangulaires sont multi-couches (figure 5.11 (a, b)), comme observés après des expositions plus courtes, mais ont maintenant une hauteur de plus de 3 nm par rapport aux régions plates voisines, témoignant de leur croissance 3D plus rapide. Leurs côtés sont toujours orientés dans la direction du substrat  $\langle 011 \rangle$ , et ont une longueur variant de 10 à 20 nm. La couche extrême des îlots rectangulaires n'est pas plane mais porte un angle d'inclinaison de 2° à 4° dans la direction du substrat  $[0\bar{1}1]$  par rapport au plan du substrat (001), probablement en raison de leur croissance couche par couche à la surface. Ces îlots d'oxydes cristallins 3D sont attribués à des cristallites orientés (100) adoptant une structure semblable à Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, comme après une exposition de 97,5 L.

Le développement de régions planes étendues de morphologie hexagonale est révélateur de la croissance 3D des îlots triangulaires observés après des expositions plus courtes. Dans les figures 5.11 (c) et (d), nous pouvons voir qu'un bord de ces terrasses hexagonales est orienté parallèlement à la direction  $[0\bar{1}1]$ , indiquant ainsi une orientation et une épitaxie similaires à celles des îlots d'oxyde triangulaires observés après des expositions plus courtes. La hauteur des marches entre les terrasses hexagonales successives est de 0,25 à 0,30 nm. Cette valeur est en accord avec la distance réticulaire entre les plans successifs du sous-réseau O des oxydes de fer (0,304 nm pour FeO(111) [46], 0,248 nm pour Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)

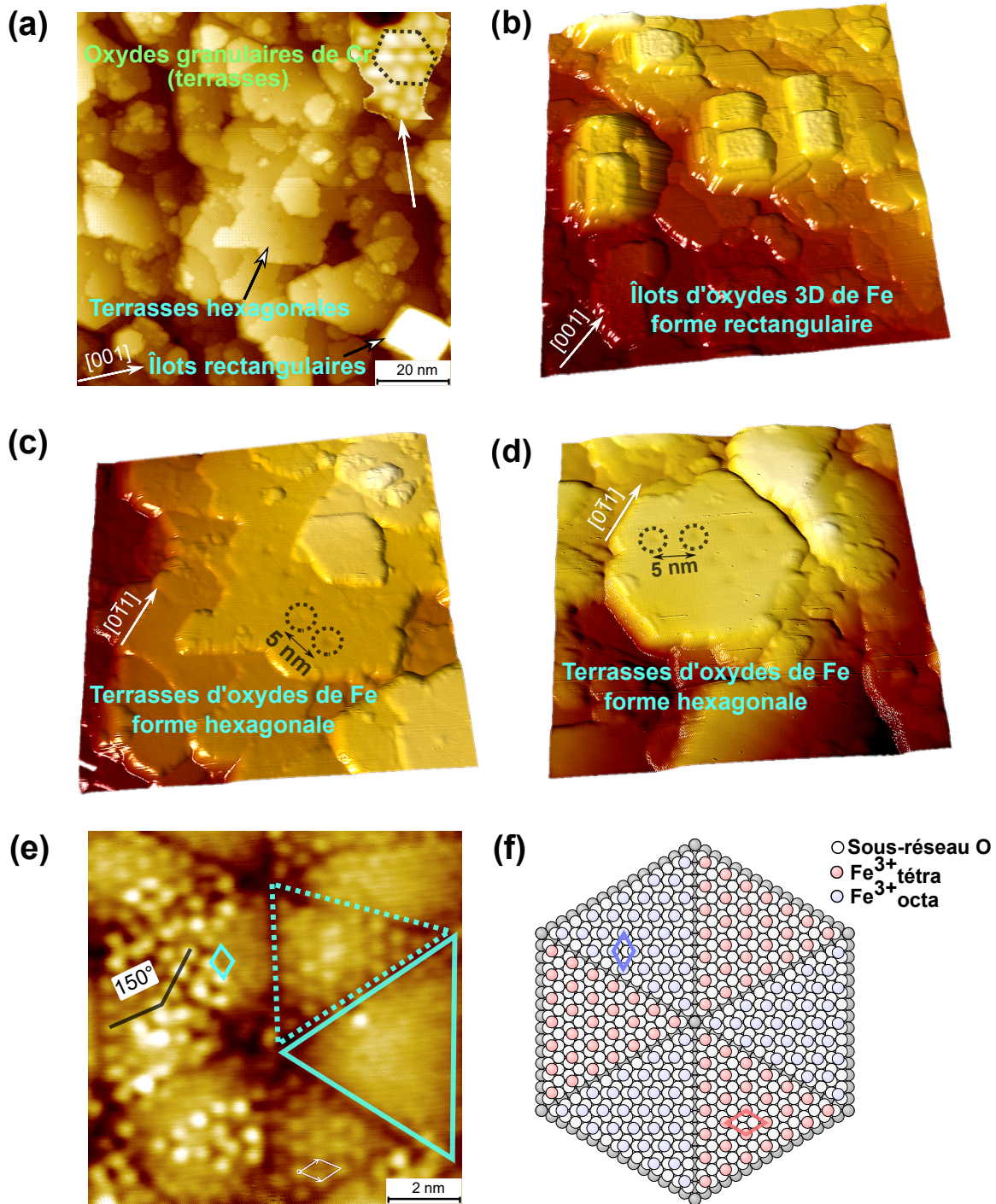


FIGURE 5.11 – Surface oxydée de Fe-18Cr-13Ni(100) après une exposition à l’oxygène de 191,4 L à 250°C. (a) Image STM de 100 nm×100 nm,  $I = 0,2$  nA,  $V = 2,0$  V. (b) Vue 3D des îlots rectangulaires,  $I = 0,5$  nA,  $V = 2,0$  V. (c) Vue 3D des “terrasses” planes, 50 nm×50 nm,  $I = 0,5$  nA,  $V = 2,5$  V. (d) Vue 3D des îlots hexagonaux, 50 nm×50 nm,  $I = 0,5$  nA,  $V = 2,5$  V. (e) Structure atomique du motif hexagonal présenté dans (c) et (d), 10 nm×10 nm,  $I = 0,2$  nA,  $V = -2,0$  V. (f) Modèle de structure atomique du motif hexagonal dans (e). Les cellules unités de forme  $\diamond$  indiquent la maille d’une surstructure  $(2 \times 2)$  de  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  et la maille d’une surstructure  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ , respectivement.

[46], 0,229 nm pour  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) [46]), montrant, quel que soit l'oxyde développé, un mécanisme de croissance par plan par plan. Les figures 5.11 (a) et (b) montrent également que le niveau de surface des terrasses hexagonales est systématiquement inférieur à celui des cristallites rectangulaires, indiquant une croissance 3D plus lente. Les figures 5.11 (c) et (d) montrent également la présence de taches sombres réparties le long des directions préférentielles des bords de la terrasse à une distance de  $4,7 \pm 0,3$  nm. La structure atomique mesurée sur les terrasses incluant ces taches sombres est présentée dans la figure 5.11 (e). Elle consiste en des hexagones alternant deux types de structures dans des domaines triangulaires indiqués par des lignes pointillées et continues. Les taches sombres correspondent à l'absence d'atomes aux centres joignant 6 domaines. Ce motif hexagonal est similaire à celui observé par STM pour les films épitaxiaux de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) développés sur Pt (111) par dépôt de fer puis oxydation par oxygène gazeux [166] et pour un minéral Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [167]. Ils sont interprétés comme une surstructure à 2 phases de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) et FeO(111) alternant dans les 6 domaines. Dans le présent travail, les triangles en pointillés représentent un réseau hexagonal avec un paramètre de maille unitaire de  $0,60 \pm 0,05$  nm correspondant à une surstructure (2×2) par rapport aux plans hexagonaux compacts du sous-réseau O en oxydes de fer. Il est compatible avec les plans d'atomes de fer de coordination tétraédrique dans la structure Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111), et ayant un paramètre de réseau de  $0,590 \pm 0,004$  nm [168]. Les triangles présente un réseau hexagonal tourné de 30° et un paramètre de maille unitaire de  $0,52 \pm 0,03$  nm. Ce paramètre correspond à une surstructure  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  par rapport aux plans hexagonaux compacts du sous-réseau d'oxygène. Il pourrait être associé au sous-réseau de fer de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), dont le paramètre de réseau en volume est 0,50 nm [164, 169, 170]. La modélisation de la structure atomique observée à la figure 5.11 (e) est présentée figure 5.11 (f). La figure 5.11 (e) montre également que les deux types de domaines se trouvent au même niveau topographique, mais que certaines protubérances atomiques dans les triangles en pointillés apparaissent 30 à 40 pm plus haut. Ces protubérances pourraient être les atomes d'oxygène au-dessus des atomes terminaux de fer.

### 5.3 Conclusion sur l'oxydation initiale étudiée par STM

Les résultats obtenus à 250°C montrent que la germination initiale de l'oxyde riche en Cr(III) se produit préférentiellement au bord des marches et consomme du chrome métallique présent localement mais diffusant également depuis les terrasses. Cela conduit à une saturation locale des marches multi-atomiques par les grains des oxydes et à un réarrangement atomique de la surface extrême des terrasses initiales avec formation de motifs de lacunes. Les bords des terrasses sont de préférence altérés en raison de leur proximité avec les sites de germination. Les marches multiples sont facettées dans deux directions principales du fait de la propagation de la réaction de germination le long des bords de marches.

Des expositions prolongées à l'oxygène entraînent également la germination de l'oxyde riches en Cr(III) sur les terrasses, dans des sites éloignés des bords de marches et non encore totalement appauvris en chrome métallique. Cette germination retardée est également alimentée par la diffusion du chrome et laisse des lacunes dans les zones proches. Cela conduit à une couverture partielle des terrasses par des grains d'oxyde riches en Cr(III) et à un appauvrissement supplémentaire du chrome dans le premier plan de surface des

terrasses non encore oxydées où la structure de surface initiale perd son organisation initiale. L'oxydation initiale du fer a lieu aux bords des terrasses près du bord haut des marches, ce qui conduit à la formation locale de grains d'oxydes à prédominance de Fe(II) dont la morphologie et la structure sont différentes de celles des grains des oxydes riches en Cr(III).

Lorsque le chrome métallique présent initialement dans le premier plan atomique de la surface de l'alliage est entièrement consommé par la germination d'oxydes, un mécanisme 3D impliquant le transport atomique et donc la ségrégation depuis les plans situés sous la surface vers le premier plan atomique est déclenché. La germination de l'oxyde riche en Cr(III) reste préférentielle et se produit uniformément sur les terrasses aux sites de ségrégation du chrome, ce qui entraîne la saturation de la surface initiale par une couche de grains d'oxyde riche en Cr(III) de dimensions nanométriques, relativement bien compacte et multi-couches au moins localement. Une croissance 3D localement plus rapide d'oxyde enrichi en fer commence principalement à proximité des bords haut des marches, avec formation d'îlots d'oxydes enrichis en espèces Fe(III) et Fe(II) en raison de l'appauvrissement local en chrome.

Avec l'augmentation de la prise d'oxygène en surface, la croissance de l'oxyde 3D devient le mécanisme d'oxydation dominant. La couche d'oxyde nanogranulaire enrichie en Cr(III) développe progressivement une structure hexagonale plus compacte et mieux ordonnée grâce à une ségrégation supplémentaire du chrome du substrat. De manière concomitante, les îlots enrichis en fer augmentent en hauteur (c'est-à-dire en épaisseur) et développent des morphologies compatibles avec la formation de structures d'oxyde de fer orientées (100). Sur les sites d'appauvrissement en chrome dans la phase métallique modifiée en-dessous de la couche d'oxyde enrichie en Cr(III), une oxydation continue entraîne le transport du fer jusqu'à la surface la plus haute et la germination d'îlots de forme triangulaire qui se développent ensuite avec l'exposition en recouvrant la surface par des morphologies compatibles avec les structures d'oxyde de fer orientées (111) ou (0001). Les îlots d'oxydes enrichis en fer initialement formés directement à la surface de l'alliage augmentent plus rapidement en épaisseur, développant encore des morphologies de protubérances compatibles avec des structures d'oxyde de fer orientées (100).

Ces données montrent que l'hétérogénéité nanométrique de l'oxyde formé en surface sur l'acier inoxydable résulte du mécanisme d'alimentation locale en chrome métallique pour la formation préférentielle d'oxyde de Cr(III), tout d'abord par diffusion dans la première couche à la surface en phase de germination, puis par ségrégation des plans atomiques en dessous au début de la phase de croissance 3D. Après l'appauvrissement en chrome dans les couches métalliques situées sous l'oxyde de surface, l'hétérogénéité de la croissance 3D de l'oxyde de fer est liée aux propriétés de barrière de transport de l'oxyde de Cr(III) formé à la saturation du recouvrement de la surface.

---

---

## CHAPITRE 6

---

# PASSIVATION ÉLECTROCHIMIQUE ET EFFETS DE LA PRÉ-OXYDATION

### Rappel des objectifs du chapitre :

- Comprendre le rôle des conditions d'exposition, particulièrement en présence de  $H_2O$  ;
- Étudier l'influence des surfaces pré-oxydées sur la passivation.

### Résumé :

Les variations de composition et les altérations morphologiques de surfaces exposées à température ambiante à différents environnements gazeux et aqueux ont été étudiées par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et microscopie à effet tunnel (STM) sur un monocristal d'acier inoxydable austénitique orienté (100), en partant de la surface initiale non-oxydée et de la surface pré-oxydée dans l'ultra-haut vide (UHV).

Les résultats révèlent que la couche d'oxydes enrichie en Cr formée par pré-oxydation gêne/retarde les oxydations successives de fer au contact de l'eau et conduit à une morphologie plus homogène et compacte du film d'oxyde. L'exposition en milieu 0,05 M  $H_2SO_4$  à OCP (open circuit potential) dissout les espèces de fer, conduisant à l'enrichissement en Cr sous la forme d'hydroxydes. La passivation par polarisation anodique favorise la formation d'oxydes de chrome par déshydroxylation. La présence de  $H_2O$  sous forme vapeur ou liquide produit des surfaces oxydées ayant presque la même composition chimique.

## 6.1 Passivation électrochimique en milieu acide sulfurique

La figure 6.1 montre les courbes potention-dynamiques obtenues dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M après maintien à OCP pendant 30 minutes partant d'une surface non oxydée et d'une surface pré-oxydée à saturation de 100 L à RT (température ambiante) de notre acier inoxydable monocristallin (noté *304sg*) et d'un film formé à l'air sur un acier inoxydable polycristallin de même composition (noté *304pl*). Pour le monocristal, la surface pré-oxydée sous UHV (courbe rouge) et la surface non pré-oxydée (courbe bleue) ont le même potentiel de corrosion  $E_c = -0,92$  V, mais les réactions cathodiques et anodiques sont toutes deux plus importantes sur la surface non pré-oxydée, indiquant que cette dernière est plus réactive. Une nette différence subsiste dans le domaine passif où la surface pré-oxydée sous UHV présente une plus faible densité de courant résiduelle. L'entrée dans le domaine transpassif est retardée sur la surface pré-oxydée sous UHV indiquant également un effet bénéfique de la pré-oxydation sur la stabilité du film passif formé en milieu acide. Ainsi la surface pré-oxydée sous UHV est plus protectrice que celle non pré-oxydée sous UHV, mais pré-oxydée dans la BG (boîte à gants). Le film passif reste aussi plus stable dans le domaine transpassif sur la surface pré-oxydée sous UHV.

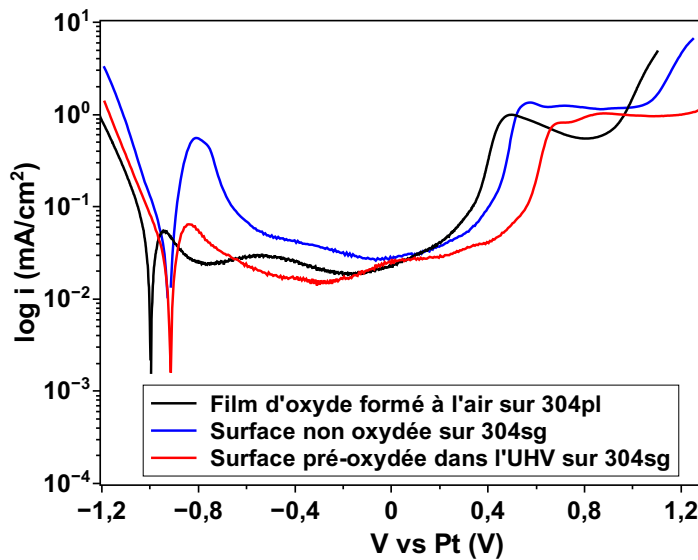


FIGURE 6.1 – Courbes de polarisation potention-dynamique d'un échantillon polycristallin 304 couvert d'un film d'oxyde natif formé à l'air (*304pl*), d'un échantillon monocristallin Fe-18Cr-13Ni(100) ayant une surface non pré-oxydée et exposée dans la boîte à gants et une surface pré-oxydée sous UHV à RT (*304sg*), réalisées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M à température ambiante après 30 minutes à OCP. La vitesse de balayage est de 5 mV/sec.

La surface polycristalline couverte d'un film d'oxyde natif formé à l'air (courbe noire) présente un potentiel de corrosion de  $-0,99$  V, inférieur à celui de la surface monocristalline, très probablement du fait de la plus grande réactivité vis-à-vis de la dissolution des défauts microstructuraux (joints de grains). Par contre, le courant au sommet du pic de passivation et le courant passif sont presque identiques à ceux observés sur la surface pré-oxydée sous UHV, indiquant la formation de films d'oxyde comparable. On note toutefois que dans le domaine transpassif la stabilité du film passif est moindre sur la surface polycristalline que sur la surface monocristalline pré-oxydée sous UHV.

## 6.2 Surfaces pré-oxydées et passivées étudiées par XPS

Les analyses XPS ont été effectuées sur des films d'oxydes formés sous UHV, dans la boîte à gants et dans l'air et sur des films passifs préparés électrochimiquement en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans la boîte à gants. Les résultats de décomposition des spectres Fe 2p, Cr 2p et Ni  $2p_{3/2}$  sont présentés dans la figure 6.2. La variation du niveau de cœur de l'oxygène O 1s est présentée figure 6.3 et figure 6.4. La figure 6.2 (I) présente les spectres Fe 2p, Cr 2p et Ni  $2p_{3/2}$  pour la surface initiale non oxydée, dont les formes sont considérées comme les références pour la composante métallique des spectres des surfaces oxydées. Les surfaces exposées dans la BG pendant 5 et 30 minutes, partant de la surface initiale non oxydée, sont respectivement présentés dans les figures 6.2 (II) et (III). Ces surfaces ont ensuite été exposées dans l'électrolyte à OCP pendant 30 minutes (figure 6.2 (IV)).

La figure 6.2 (V) présente les spectres de la surface pré-oxydée par exposition de 100 L à l'oxygène gazeux sous UHV. La surface pré-oxydée est saturée en oxygène à partir de 10 L (section 4.1 Cinétique d'oxydation et expositions choisies). Cette surface pré-oxydée a été exposée à l'air pendant 10 minutes (figure 6.2 (VI)), afin d'être comparée à la surface non pré-oxydée et exposée dans la BG (figures 6.2 and 6.2 (II) et (III)). Ensuite, les surfaces pré-oxydées ont été exposées dans de l'eau ultra-pure et dans l'électrolyte à OCP pendant 30 minutes (respectivement, figures 6.2 and 6.2 (VII) et (VIII)), puis polarisées dans l'électrolyte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $-0,1$  V pendant 30 minutes (figure 6.2 (IX)).

Les paramètres de décomposition utilisés sont listés dans le tableau 6.1. Ils sont différents de ceux présents dans le tableau 2.2 du fait du changement d'environnement qui induit différents déplacements chimiques et largeurs à mi-hauteur. Ces paramètres sont fixés pour tous les spectres analysés dans ce chapitre. Seule l'intensité des pics est ajustée pour optimiser la reconstruction des spectres. Après oxydation/passivation, la surface contient les espèces  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ , cette dernière en quantité infime. Il est à noter qu'une nouvelle composante  $\text{Cr}^{3+}$  est observée après traitement à OCP dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (figure 6.2 (IV) (VIII) et (IX)). Cette composante  $\text{Cr}^{3+}$  est décalée de  $+0,7$  eV par rapport à celle observée sans traitement en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ce déplacement chimique est en accord avec l'énergie de liaison des hydroxydes de  $\text{Cr}^{3+}$  rapportée dans la littérature [20, 171, 172]. D'autre part, la co-ségrégation de Cr et N qui induit la formation de Cr-N à la surface initiale est confirmée avant (figure 6.2 (I)) et après pré-oxydation (figure 6.2 (V), (VI) et (VII)). Ainsi, les espèces Cr-N,  $\text{Cr}^{3+}$  oxyde, et  $\text{Cr}^{3+}$  hydroxyde ont été identifiées. Au contraire, les spectres du fer ne montrent aucun déplacement chimique évident en raison de la superposition des différentes composantes. Ainsi, les états des  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ont pu être identifiés, mais aucune information supplémentaire sur la variation de leur environnement chimique, tels que des formes oxyde ou hydroxyde n'ont été identifiées. L'état principal du fer est  $\text{Fe}^{3+}$ .  $\text{Fe}^{2+}$  est seulement formé après oxydation sous UHV (figure 6.2 (V)).  $\text{Ni}^{2+}$  n'est pas observé après oxydation sous UHV (figure 6.2 (V)), mais apparaît en quantité infime sous la forme d'espèces oxyde et hydroxyde après exposition hors UHV, c'est-à-dire au contact de l'eau sous forme vapeur en BG et à l'air.

Les spectres O 1s (figures 6.3 et 6.4) montrent la présence de composantes oxydes ( $\text{O}^{2-}$ ), hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) et eau/oxygène absorbées ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et leurs variations pour différentes préparations de surface. Pour les films d'oxyde formés sans contact avec l'électrolyte (figure 6.3), les espèces principales sont les ligands oxydes ( $\text{O}^{2-}$ ), tandis que les ligands hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) dominent pour les films passifs formés au contact de l'électrolyte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,



TABLEAU 6.1 – Paramètres utilisés pour la reconstruction des spectres XPS.

Niveau de cœur	État	BE ( $\pm 0,1$ eV)	FWHM ( $\pm 0,1$ eV)
Fe 2p <sub>3/2</sub>	Fe <sup>0</sup>	706,8	0,8
	Fe <sup>2+</sup>	708,5	1,5
	Fe <sup>3+</sup>	710,5	3,1
	Fe <sup>2+</sup> satellite	713,0	4,0
	Fe <sup>3+</sup> satellite	716,2	4,3
Fe 2p <sub>1/2</sub>	Fe <sup>0</sup>	719,9	1,6
	Fe <sup>2+</sup>	721,5	2,3
	Fe <sup>3+</sup>	723,8	3,6
	Fe <sup>2+</sup> satellite	726,5	4,0
	Fe <sup>3+</sup> satellite	729,9	4,3
Cr 2p <sub>3/2</sub>	Cr <sup>0</sup>	573,8	1,1
	Cr <sup>3+</sup> (Cr-N)	575,6	1,0
	Cr <sup>3+</sup> (oxyde)	576,4	2,0
	Cr <sup>3+</sup> (hydroxyde)	577,1	2,1
	Cr <sup>3+</sup> satellite	588,3	3,5
Cr 2p <sub>1/2</sub>	Cr <sup>0</sup>	583,2	1,6
	Cr <sup>3+</sup> (Cr-N)	585,1	1,8
	Cr <sup>3+</sup> (oxyde)	586,0	2,2
	Cr <sup>3+</sup> (hydroxyde)	586,7	2,2
	Cr <sup>3+</sup> satellite	597,3	4,8
Ni 2p <sub>3/2</sub>	Ni <sup>0</sup>	852,8	0,9
	Ni <sup>2+</sup> (oxyde)	855,2	1,5
	Ni <sup>2+</sup> (hydroxyde)	856,2	1,7

sans polarisation anodique, et une situation intéressante est observée après polarisation anodique (figure 6.4).

Les concentrations atomiques relatives de Fe, Cr et Ni et de leurs différentes composantes sont présentées dans les tableaux 6.2 et 6.3. Elles ont été obtenues à partir des intensités mesurées converties en concentrations atomiques en considérant le facteur de transmission et la section efficace et en supposant que la répartition des métaux et oxydes est homogène. L'incertitude est de 1%.

### 6.2.1 Partant de la surface non pré-oxydée sous UHV

Lorsque la surface non pré-oxydée est exposée à l'environnement de la BG (gaz Ar, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O résiduels, [O<sub>2</sub>] d'environ 350 ppm et [H<sub>2</sub>O] d'environ 150 ppm en présence de l'électrolyte), les spectres obtenus après 5 minutes (63%Fe-27%Cr-10%Ni) (figure 6.2 (II)) et 30 minutes (62%Fe-28%Cr-10%Ni) (figure 6.2 (III)) montrent une forme et une composition similaires qui évolue peu ensuite, signifiant que la surface est modifiée dès 5 minutes d'exposition. Les proportions de chaque élément sont assez proches (tableau 6.2), seule leurs proportions à l'état métallique ou à l'état oxydé variant par rapport à l'état initial. Les surfaces initiales et les surfaces exposées en BG sont enrichies en Cr et ont des concentrations en Ni et en Fe inférieures aux compositions nominales (69%Fe-18%Cr-13%Ni). Après exposition en BG, le film d'oxyde est constitué de 2/3 d'oxydes de fer et de 1/3 d'oxydes de chrome (tableau 6.3). Aucun nitrure de chrome n'est détecté après oxydation.

La composition de la surface non pré-oxydée et exposée en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à OCP (figure 6.2 (IV)) est de 43%Fe-43%Cr-14%Ni, avec 74%Fe<sup>0</sup>-26%Fe<sup>2+,3+</sup> pour les composantes fer et 32%Cr<sup>0</sup>-19%Cr<sup>3+(ox)</sup>-49%Cr<sup>3+(hydrox)</sup> pour les composantes chrome (tableau 6.2).

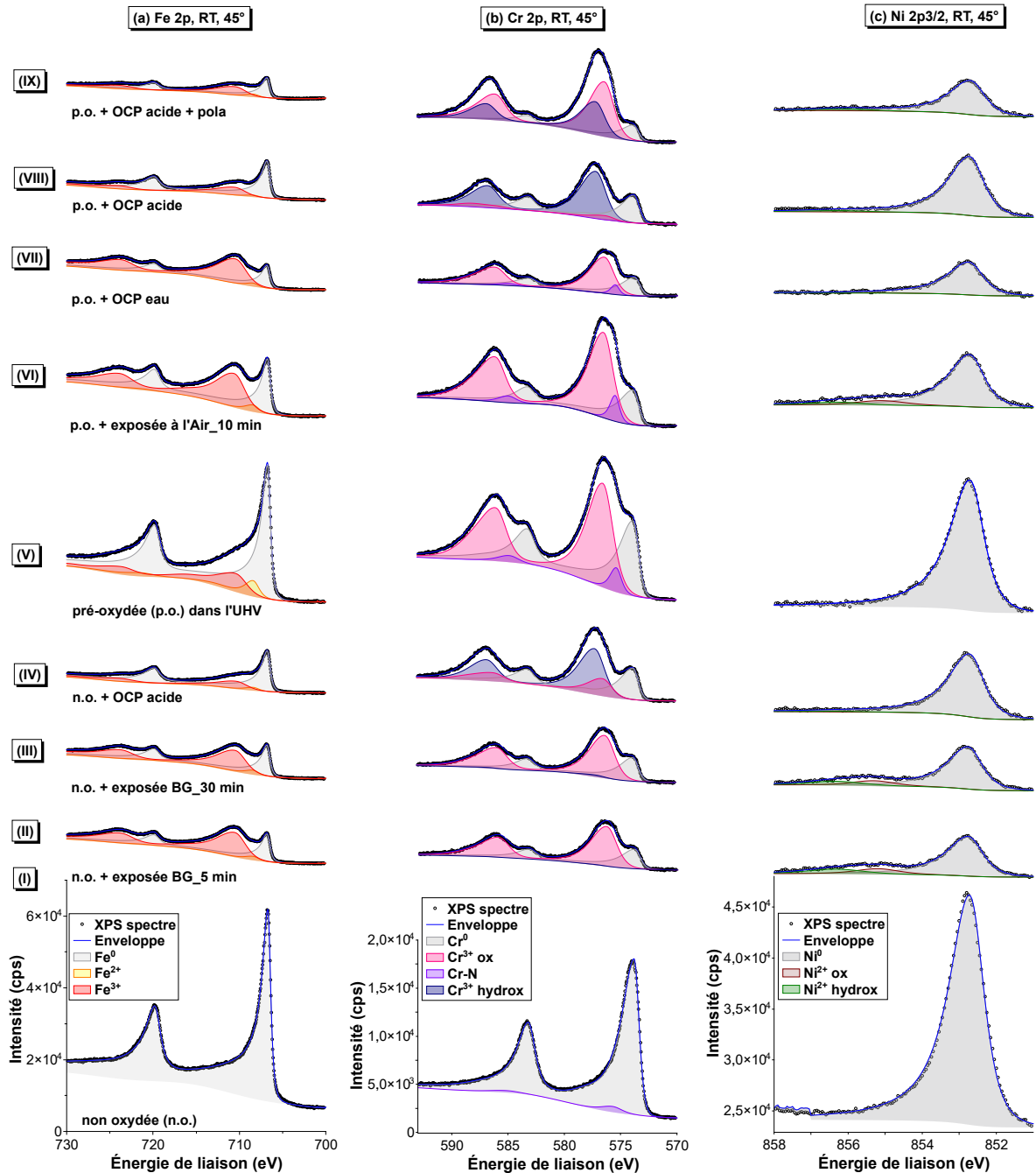


FIGURE 6.2 – Reconstruction des spectres XPS des régions (a) Fe 2p, (b) Cr 2p, (c) Ni 2p<sub>3/2</sub> de la surface Fe-18Cr-13Ni (100) pour différentes conditions de traitements sous ultra-haut vide (UHV), en boîte à gants (BG) et dans l'électrolyte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M à potentiel de circuit ouvert (OCP) et dans le domaine passif à -0,1 V(Pt) (pola). Les composantes de Fe et de Cr sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée ; l'enveloppe indique la somme de toutes les composantes ; les points représentent les spectres mesurés. L'angle d'émission est 45°. "n.o."=non oxydé, "p.o."=pré-oxydé.

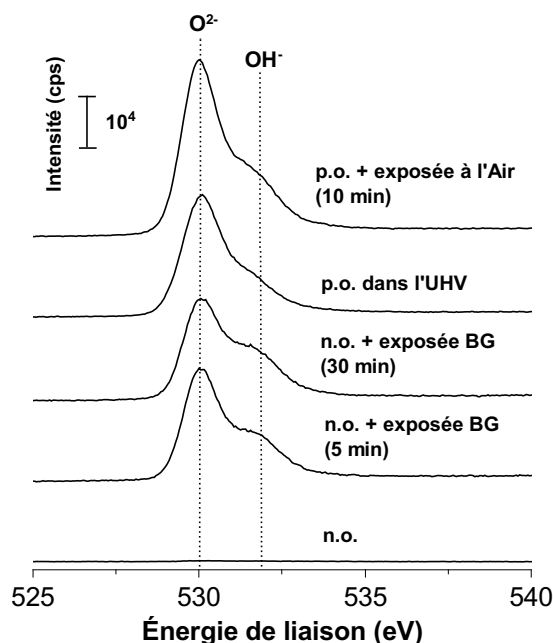


FIGURE 6.3 – Variation des spectres XPS de la région O 1s, à partir de la surface initiale non oxydée jusqu’au film d’oxyde formé dans l’air. “n.o.”=non oxydé, “p.o.”=pré-oxydé. Les énergies de liaison pour  $O^{2-}$  et  $OH^{-}$  sont 530,1 eV et 531,5 eV, respectivement.

Le film passif est composé de 72% (hydr)oxydes de chrome  $Cr^{3+}$ . Ce fort enrichissement en  $Cr^{3+}$  est attribué à la dissolution préférentielle en milieu acide des espèces  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . Le film formé à OCP (figure 6.2 (a) (IV)) dans  $H_2SO_4$  contient en effet moins d’espèces d’(hydr)oxydes de fer que le film formé en BG (figure 6.2 (a) (II) et (III)) (tableau 6.3). Comme indiqué précédemment, aucun déplacement chimique des oxydes de fer n’a été observé du fait que les énergies de liaison des oxydes sont trop proches de celles des hydroxydes de fer [16, 17, 52, 171, 172].  $Fe^{2+,3+}$  est donc sous forme d’oxydes ou d’hydroxydes, la présence de ligands  $OH^{-}$  étant majoritaire selon les spectres O 1s (figure 6.4). Par rapport aux surfaces exposées en BG, 50% du chrome est sous forme d’hydroxyde  $Cr^{3+}$  dans le film passif (tableau 6.2) et la proportion de  $Fe^{3+}$  diminue de moitié (tableau 6.3). Ces modifications signifient que les hydroxydes de chrome se sont préférentiellement formés et que les (hydr)oxydes de fer ont été dissous dans l’électrolyte. En raison de la consommation de chrome et de la dissolution du fer, la proportion de nickel métallique sous la couche d’(hydr)oxyde a légèrement augmenté (tableau 6.3). L’augmentation de quelque % de la proportion de Cr métallique est en accord avec la consommation préférentielle de Fe. Une diminution de l’épaisseur du film d’oxyde du fait de sa dissolution à OCP ne peut être exclue.

### 6.2.2 Partant de la surface pré-oxydée sous UHV

La surface pré-oxydée par exposition de 100 L à l’oxygène gazeux sous UHV (figure 6.2 (V)) contient moins de composantes fer (58%) et plus de composantes de chrome (34%) que la surface non pré-oxydée exposée en BG (62–63% pour le fer et 27–28% pour le chrome) (figure 6.2 (II) et (III), et tableau 6.2). La formation des oxydes de chrome est privilégiée sous UHV et conduit à un enrichissement plus marqué avec 62% de  $Cr^{3+}$  dans l’oxyde

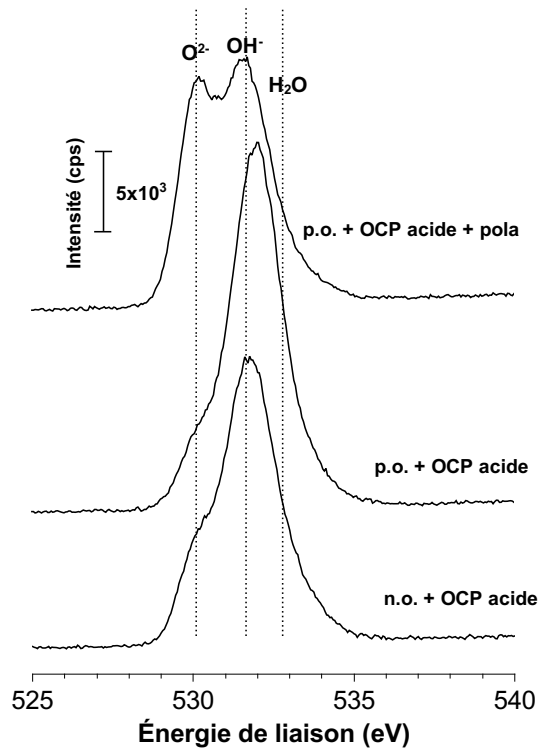


FIGURE 6.4 – Variation des spectres XPS de la région O 1s pour les films passifs formés dans 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . “n.o.”=non oxydé, “p.o.”=pré-oxydé. Les énergies de liaison pour  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (adsorption) sont 530,1 eV, 531,5 eV et 533,5 eV, respectivement.

formé sous UHV contre 34% dans l’oxyde formé en BG (tableau 6.3). Comme les surfaces exposées en BG (tableau 6.3), la surface pré-oxydée conserve un très faible enrichissement en chrome sous forme métallique. Toutefois, l’environnement de la BG contenant un résiduel  $\text{H}_2\text{O}$  beaucoup plus important augmente l’oxydation du fer entraînant ainsi la formation de plus d’(hydr)oxydes de fer sur la surface exposée en BG. Du fait de la formation des oxydes de chrome/fer au-dessus du nickel métallique, le signal du nickel métallique est atténué par rapport à celui de la surface initiale (8% vs 14%) (tableau 6.2) plus fortement que sur la surface exposée en BG (10%). Le nitrure de chrome (2%) a également été observé.

Lorsque la surface pré-oxydée sous UHV est exposée à l’air pendant 10 min (figure 6.2 (VI)), le chrome continue à s’oxyder et le fer s’oxyde plus rapidement (tableau 6.2) par rapport à la surface pré-oxydée. Le nickel s’oxyde très faiblement en  $\text{Ni}^{2+}$  (~1%) alors que sous UHV (section 4.2 Surface oxydée) aucun oxyde de Ni ne se forme en surface. Le contact avec la vapeur d’eau contenue dans l’air augmente principalement l’oxydation du fer comme pour l’oxydation en BG (tableau 6.3). La composition de la surface exposée à l’air est calculée comme 61% $\text{Fe}^0$ -32% $\text{Cr}$ -7% $\text{Ni}$ , avec 52% $\text{Fe}^0$ -48% $\text{Fe}^{2+,3+}$  pour les composantes fer et 25% $\text{Cr}^0$ -9% $\text{Cr}^{3+}$ (Cr-N)-66% $\text{Cr}^{3+}$ (ox) pour les composantes chrome. En comparaison avec la surface exposée dans la BG (5 min, figure 6.2 (II)), qui a une composition de 63% $\text{Fe}^0$ -27% $\text{Cr}$ -10% $\text{Ni}$ , avec 44% $\text{Fe}^0$ -56% $\text{Fe}^{2+,3+}$  pour les composantes du fer et 33% $\text{Cr}^0$ -67% $\text{Cr}^{3+}$ (ox) pour les composantes du chrome, la surface pré-oxydée et exposée à l’air a une composition assez similaire. Toutefois, l’enrichissement en  $\text{Cr}^{3+}$  de l’oxyde apparait plus marqué sur la surface pré-oxydée sous UHV et exposée à l’air (44% vs 33%) sans doute du fait du fort enrichissement (62%) apporté par la pré-oxydation sous UHV (tableau 6.3). De plus, la surface pré-oxydée et exposée à l’air contient plus de fer métallique que la

surface exposée en BG, ce qui suggère que le film pré-formé sous UHV gêne efficacement l'oxydation du fer lors de l'exposition à l'air.

Ainsi, l'analyse comparative des données obtenues par exposition de la surface non oxydée par contact direct avec  $O_2$  et  $H_2O$  en BG ou par pré-oxydation de la surface initiale sous UHV au contact de  $O_2$  puis exposition à l'air au contact de  $O_2$  et  $H_2O$ , nous permet de conclure à un enrichissement plus marqué en  $Cr^{3+}$  de l'oxyde formé par pré-oxydation au contact de  $O_2$ , à l'atténuation moins marquée de cet enrichissement au contact de  $H_2O$ . La persistance de nitrure de chrome pré-formé sous UHV est en accord avec le caractère protecteur apporté par la pré-oxydation de la surface sous UHV.

La surface pré-oxydée exposée à l'eau liquide (figure 6.2 (VII)) présente des spectres assez similaires à ceux de la surface non oxydée exposée en BG (figure 6.2 (II) et (III)). La composition est calculée comme 65%Fe-26%Cr-9%Ni, avec 40%Fe<sup>0</sup>-60%Fe<sup>2+,3+</sup> pour les composantes fer et 27%Cr<sup>0</sup>-8%Cr<sup>3+</sup>(Cr-N)-65%Cr<sup>3+</sup>(ox) pour les composantes chrome. L'enrichissement en  $Cr^{3+}$  dans l'oxyde a diminué (33%) par rapport à la surface pré-oxydée (62%) et exposée à l'air (44%) du fait de l'oxydation préférentielle du fer corroboré par la diminution du fer métallique (tableau 6.3). Le nitrure de chrome est encore observé et la proportion d'oxydes de chrome reste au même niveau (65% dans les composantes chrome) (tableau 6.2). Aucun hydroxyde de chrome n'a été observé. Ces observations suggèrent que la réaction dominante est l'oxydation du fer et que la migration du fer à la surface de la couche d'oxyde pré-formée est plus rapide que celle du chrome.

Après passivation de la surface pré-oxydée sous UHV pendant 30 minutes à OCP en milieu  $H_2SO_4$  (figure 6.2 (VIII)), les spectres sont similaires à ceux de la surface pré-oxydée en BG et passivée dans les mêmes conditions (figure 6.2 (IV)). La composition est modifiée : 45%Fe-40%Cr-15%Ni, avec 76%Fe<sup>0</sup>-24%Fe<sup>2+,3+</sup> pour les composantes fer et 33%Cr<sup>0</sup>-4%Cr<sup>3+</sup>(ox)-63%Cr<sup>3+</sup>(hydrox) pour les composantes chrome. Par rapport à la surface pré-oxydée sous UHV puis exposée à l'air et à l'électrolyte, le film contient moins (hydr)oxydes de fer (tableau 6.3) qui sont dissous, et les espèces prédominantes de  $Cr^{3+}$  deviennent les hydroxydes (tableau 6.2). La couche d'oxyde enrichie en  $Cr^{3+}$  du film formé sous UHV qui se trouvait à proximité du premier plan atomique de la surface métallique pourrait contribuer à cette transformation d'oxydes de chrome en hydroxydes de chrome, du fait de la dissolution préférentielle du fer oxydé. Toutefois l'enrichissement en  $Cr^{3+}$  de l'oxyde (71%) est similaire à celui (72%) obtenu sur la surface pré-oxydée en BG et exposée à OCP (tableau 6.3). Dans la phase métallique sous l'oxyde, les proportions de chrome et nickel augmentent après exposition à OCP de fait de la consommation et dissolution préférentielle du fer, comme observé sur la surface pré-oxydée en BG.

La composition de la surface passivée en milieu  $H_2SO_4$  pendant 30 minutes à  $-0,1$  V (figure 6.2 (IX)) est calculée comme : 35%Fe-52%Cr-13%Ni, avec 60%Fe<sup>0</sup>-40%Fe<sup>2+,3+</sup> pour les composantes du fer et 15%Cr<sup>0</sup>-52%Cr<sup>3+</sup>(ox)-33%Cr<sup>3+</sup>(hydrox) pour les composantes du chrome. Par rapport à la surface exposée à OCP, l'enrichissement en  $Cr^{3+}$  des oxydes augmente très peu (74%) (tableau 6.3), avec toutefois la formation d'espèces oxydes qui redevient majoritaire (tableau 6.2). Cet effet de déshydroxylation induit par polarisation anodique confirme des études précédentes [20, 31]. Dans la phase métallique sous l'oxyde, on note la consommation préférentielle de fer (tableau 6.3) dont les oxydes se dissolvent préférentiellement. Une quantité infime de nickel oxydé ( $Ni^{2+}$ ) est détectée dans l'oxyde après polarisation anodique (tableau 6.2).

TABLEAU 6.2 – Concentrations atomiques relatives des composantes de Fe, Cr et Ni après différentes préparations de surface. Fe% + Cr% + Ni% = 100%, avec l'incertitude de 1%. "n.o." = non oxydé, "p.o." = pré-oxydé, "pola" = polarisation.

N°.	Conditions	Concentration relative (%at.)												
		Fe 2p <sub>3/2</sub>	Fe <sup>0</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Cr <sup>0</sup>	Cr-N	Cr <sup>3+</sup> ox	Cr <sup>3+</sup> hydrox	Ni 2p <sub>3/2</sub>	Ni <sup>0</sup>	Ni <sup>2+</sup> ox	Ni <sup>2+</sup> hydro
(I)	n.o.	59	59	0	0	27	25	2	0	0	14	14	0	0
(II)	n.o.+BG 5min	63	28	3	32	27	9	0	18	0	10	8	1	1
(III)	n.o.+BG 30min	62	29	3	30	28	9	0	18	1	10	8	1	1
(IV)	n.o.+OCP acide	43	32	2	9	43	14	0	8	21	14	14	0	0
(V)	p.o.	58	45	4	9	34	13	2	19	0	8	8	0	0
(VI)	p.o.+air 10min	61	32	2	27	32	8	3	21	0	7	6	1	0
(VII)	p.o.+OCP H <sub>2</sub> O	65	26	2	37	26	7	2	17	0	9	9	0	0
(VIII)	p.o.+OCP acide	45	34	1	10	40	13	0	2	25	15	15	0	0
(IX)	p.o.+pola acide	35	21	2	12	52	8	0	27	17	13	12	0	1

TABLEAU 6.3 – Concentrations atomiques relatives des métaux et oxydes de Fe, Cr et Ni après différentes préparations de surface. Métaux% + Oxydes% = 100%,  $\text{Fe}^0\% + \text{Cr}^0\% + \text{Ni}^0\% = 100\%$  dans les métaux et  $\text{Fe}^{2+,3+}\% + \text{Cr}^{3+}\% + \text{Ni}^{2+}\% = 100\%$  dans les oxydes, avec l'incertitude de 1%. “n.o.” = non oxydé, “p.o.” = pré-oxydé, “pola” = polarisation.

N°.	Conditions	Concentration relative (%at.)							
		Métaux	Fe <sup>0</sup>	Cr <sup>0</sup>	Ni <sup>0</sup>	Oxydes	Fe <sup>2+,3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
(I)	n.o.	<b>98</b>	60	26	24	<b>2</b>	0	100	0
(II)	n.o.+BG 5min	<b>45</b>	62	20	18	<b>55</b>	64	33	3
(III)	n.o.+BG 30min	<b>46</b>	63	20	17	<b>54</b>	61	35	4
(IV)	n.o.+OCP acide	<b>60</b>	54	23	23	<b>40</b>	28	72	0
(V)	p.o.	<b>66</b>	68	20	12	<b>34</b>	38	62	0
(VI)	p.o.+air 10min	<b>46</b>	70	17	13	<b>54</b>	54	44	2
(VII)	p.o.+OCP H <sub>2</sub> O	<b>42</b>	62	17	21	<b>58</b>	67	33	0
(VIII)	p.o.+OCP acide	<b>62</b>	55	21	24	<b>38</b>	29	71	0
(IX)	p.o.+pola acide	<b>41</b>	51	20	29	<b>59</b>	24	74	2

### 6.2.3 Modèle de films d'oxyde

Comme présenté dans la section 1.5 Passivation de l'acier inoxydable de l'état de l'art, deux types de modèle de film d'oxyde [5, 6, 20, 67–72, 105] ont été proposés dans la littérature pour décrire la composition et calculer l'épaisseur des films d'oxyde formés sur l'acier inoxydable : le modèle bi-couche et le modèle mono-couche. À partir de nos résultats XPS, nous avons également testé ces deux modèles. Le modèle bi-couche du film d'oxyde est constitué d'une couche externe d'oxyde mixte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  couvrant une couche interne d'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , en supposant que chaque couche est homogène et que les interfaces (couche externe/couche interne, couche interne/métal) sont abruptes. Le profil schématique du modèle bi-couche est présenté dans la figure 6.5 ; notons que l'alliage sous-jacent de la surface est modifié du fait de la formation d'oxyde. Le modèle mono-couche du film d'oxyde est constitué d'une seule couche de mélange d'oxydes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , supposant une couche homogène et une interface oxyde/métal abrupte. Le profil schématique du modèle mono-couche est présenté dans la figure 6.6 ; notons également l'alliage modifié sous-jacent de la surface.

La méthode de calculs des épaisseurs et des concentrations du film d'oxyde est présentée dans la section 4.2.2.1 Calculs des épaisseurs et concentrations du film d'oxyde.

#### 6.2.3.1 Modèle bi-couche

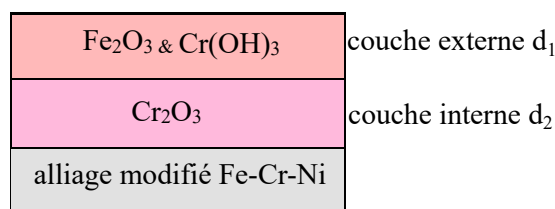


FIGURE 6.5 – Modèle de films d'oxydes en deux couches. La couche externe contient l'hydroxyde de chrome  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La couche interne contient l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Les résultats des calculs d'épaisseur et de composition relative des films d'oxydes obtenus avec le modèle bi-couche sont présentées dans le tableau 6.4. L'épaisseur totale de

TABLEAU 6.4 – Épaisseur et composition des films d’oxyde formés après différentes préparations calculées à partir du modèle bi-couche. “n.o.” = non oxydé, “p.o.” = pré-oxydé, “pola” = polarisation.

N°.	Conditions	Épaisseur (nm)			Concentration relative (%at.)				
		Totale	couche interne $d_1$	couche externe $d_2$	couche externe		alliage modifié		
					Cr	Fe	Cr	Fe	Ni
(I)	n.o.	/	/	/	/	/	17	76	7
(II)	n.o.+BG 5min	<b>1,8</b>	0,7	1,1	1	99	13	74	12
(III)	n.o.+BG 30min	<b>1,7</b>	0,7	1,0	2	98	15	75	10
(IV)	n.o.+OCP acide	<b>1,1</b>	0,2	0,9	57	43	15	75	10
(V)	p.o.	<b>2,4</b>	1,5	0,9	0	100	21	47	32
(VI)	p.o.+air 10min	<b>1,6</b>	0,8	0,8	0	100	13	79	8
(VII)	p.o.+OCP H <sub>2</sub> O	<b>2,0</b>	1,2	0,8	1	99	15	75	10
(VIII)	p.o.+OCP acide	<b>1,2</b>	0,1	1,0	61	39	15	75	10
(IX)	p.o.+pola acide	<b>2,2</b>	1,4	0,8	40	60	15	73	12

la couche d’oxyde varie de 1,1 nm à 2,4 nm, ce qui est en accord avec l’épaisseur typique de 1–3 nm à température ambiante [7, 16, 20, 60, 102]. Les surfaces exposées en BG après 5 minutes et 30 minutes ont presque la même épaisseur (1,7 nm contre 1,8 nm) et la même concentration relative, confirmant que le temps d’exposition en BG n’a aucun effet sur la composition de la surface au moins à partir de 5 minutes (section 6.2 Surfaces pré-oxydées et passivées étudiées par XPS). L’oxyde de fer s’est formé dans la couche externe (99% et 98% pour 5 et 30 minutes, respectivement) au contact de H<sub>2</sub>O. Puis la passivation dans le milieu acide à OCP diminue l’épaisseur totale du film d’oxyde à 1,1 nm et enrichit la couche externe en Cr à 57% du fait de la dissolution préférentielle de fer. Sachant que les (hydr)oxydes de fer sont supposés être présents dans la couche externe, la dissolution d’espèces de fer devrait conduire à la diminution de l’épaisseur de la couche externe  $d_1$ . Hors la diminution de la couche interne  $d_2$  est observée (de 0,7 nm à 0,2 nm). Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, situé dans la couche interne, est plus stable et plus difficile à dissoudre au contact avec l’électrolyte et les oxydes Cr<sup>3+</sup> se transforment en hydroxydes Cr<sup>3+</sup>. Cette incohérence entre la diminution d’épaisseur de la couche interne et la dissolution apparue dans la couche externe montre que ce modèle bi-couche est mal adapté dans cette situation.

L’épaisseur calculée de 2,4 nm pour la surface pré-oxydée à partir du modèle bi-couche est plus grande que celle calculée (1,7 nm pour la surface saturée) à partir du modèle plus stratifié (figure 4.8). De plus, la concentration de Ni dans l’alliage modifié atteint 32% en raison de la consommation importante du fer sous l’oxyde. Ceci est en désaccord marqué avec les résultats dans la section 6.2 Surfaces pré-oxydées et passivées étudiées par XPS et la section 4.2.1 Composition de la surface oxydée qui donnent des valeurs du 68% et 74% de fer métallique pour la surface saturée (figure 6.2 (a) (V) et figure 4.4 (a)). Cette concentration de l’alliage modifié ne semble pas raisonnable du fait de ce modèle bi-couche mal adapté à cette situation.

Partant de la surface pré-oxydée, la surface exposée à l’air (tableau 6.4 (V)) et à l’eau (tableau 6.4 (VI)) a une épaisseur et une composition similaires à celles de la surface non-oxydée après exposition en BG (tableau 6.4 (II) et (III)). Après passivation dans l’électrolyte, l’épaisseur de la couche interne diminue jusqu’à 0,1 nm et cette diminution semble également incohérente avec la dissolution d’espèces de fer dans la couche externe. Après polarisation dans l’électrolyte, l’épaisseur de la couche interne augmente à 1,4 nm du fait de la deshydroxylation des hydroxydes Cr<sup>3+</sup>.



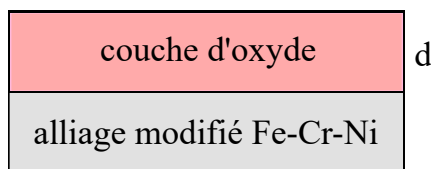


FIGURE 6.6 – Modèle de film d’oxyde en mono-couche. La couche d’oxyde contient l’hydroxyde de chrome  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , l’oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et l’oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , en supposant que cette couche est homogène.

TABLEAU 6.5 – Épaisseur et composition des films d’oxyde formés après différentes préparations à partir du modèle en mono-couche. “n.o.” = non oxydé, “p.o.” = pré-oxydé, “pola” = polarisation.

N°.	Conditions	Épaisseur $d$ (nm)	Concentration relative (%at.)				
			couche d’oxyde		alliage modifié		
			Cr	Fe	Cr	Fe	Ni
(I)	n.o.	/	/	/	17	76	7
(II)	n.o.+BG 5min	<b>1,4</b>	32	68	14	75	11
(III)	n.o.+BG 30min	<b>1,3</b>	37	63	15	75	10
(IV)	n.o.+OCP acide	<b>0,8</b>	64	36	16	75	9
(V)	p.o.	<b>0,7</b>	53	47	13	81	6
(VI)	p.o.+air 10min	<b>1,2</b>	43	57	14	79	7
(VII)	p.o.+OCP $\text{H}_2\text{O}$	<b>1,5</b>	31	69	16	75	9
(VIII)	p.o.+OCP acide	<b>0,8</b>	64	36	15	75	10
(IX)	p.o.+pola acide	<b>1,6</b>	72	28	15	73	12

Par conséquent, le modèle bi-couche constitué d’une couche externe d’oxyde mixte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  couvrant une couche interne d’oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  apparaît mal adapté d’après les analyses d’épaisseur et de concentrations. Deux raisons pourraient expliquer les incohérences observées : les composantes de fer ne sont pas suffisamment bien identifiées (sous forme d’oxydes ou d’hydroxydes) ; la répartition des espèces en profondeur mal décrite, par exemple, les hydroxydes de chrome formés à OCP ne sont pas situés uniquement localisés dans la couche externe.

### 6.2.3.2 Modèle mono-couche

Les résultats des calculs d’épaisseur et de composition relative obtenues avec le modèle en mono-couche sont présentés dans le tableau 6.5. L’épaisseur  $d$  de la couche d’oxyde varie de 0,7 nm à 1,5 nm. La variation d’épaisseur et de composition est cohérente avec notre discussion dans la section 6.2 Surfaces pré-oxydées et passivées étudiées par XPS. On note que la dissolution de fer oxydé résulte en une diminution d’épaisseur et en enrichissement en Cr (tableau 6.5 (IV) et (VIII)). Au contact avec l’électrolyte, la pré-oxydation n’a aucun effet sur l’épaisseur et la composition de la surface parce qu’elles sont presque identiques pour la surface non-oxydée et exposée à l’électrolyte à OCP (tableau 6.5 (IV)) et la surface pré-oxydée et exposée à l’électrolyte à OCP (tableau 6.5 (VIII)). La couche d’oxyde est enrichie en Cr (tableau 6.5 (V)) après pré-oxydation sous UHV. Ceci engendre une concentration relative du chrome de la surface pré-oxydée et exposée à l’air plus élevée que celle de la surface non-oxydée et exposée en BG (tableau 6.5 (II) et (III)). De même, la polarisation en milieu acide favorise la deshydroxylation de  $\text{Cr}^{3+}$  hydroxydes et augmente l’épaisseur de la couche d’oxyde. Généralement, la composition de l’alliage modifié est plus

raisonnable par rapport à celle du modèle bi-couche et en accord avec notre discussion dans la section [6.2 Surfaces pré-oxydées et passivées étudiées par XPS](#). Comparé avec le modèle bi-couche, le modèle mono-couche semble mieux adapté à notre étude et est cohérent avec l'analyse présentée dans la section [6.2](#).

L'enrichissement en chrome dans le film passif en raison de la dissolution préférentielle du fer dans les électrolytes est en accord avec les résultats de nombreux travaux [[5](#), [20](#), [103–105](#), [108–114](#), [114–116](#), [116–120](#)]. L'oxydation préférentielle du fer et du chrome enrichit légèrement la surface en nickel métallique [[20](#), [122](#)].

#### 6.2.4 Discussion sur les résultats XPS

Les résultats XPS présentés ci-dessus montrent que le film formé en BG en partant de la surface non oxydée, le film formé à l'air en partant de la surface pré-oxydée et le film formé à OCP dans l'eau en partant de la surface pré-oxydée, présentent des spectres similaires. Ils contiennent plus d'oxydes de fer et sont donc moins enrichis en  $\text{Cr}^{3+}$  en raison de l'oxydation exacerbée du fer en présence d'eau sous forme vapeur ou liquide. Le  $\text{Cr}^{3+}$  est présent sous forme oxyde et le fer oxydé (essentiellement  $\text{Fe}^{3+}$ ) sous forme oxyde, hydroxyde ou oxyhydroxyde qui n'ont pu être différenciés. La quantification des données indique qu'il n'y a pas de différence prononcée de composition des films malgré leurs préparations en BG, dans l'air ou dans l'eau liquide ultra-pure. L'effet marqué de la pré-oxydation de la surface sous UHV sur l'enrichissement en  $\text{Cr}^{3+}$  ne subsiste pas au contact de l'eau liquide. La surface non pré-oxydée et la surface pré-oxydée sous UHV pourraient être saturées trop rapidement au contact de  $\text{H}_2\text{O}$  (dans la BG, à l'air et dans l'eau ultra-pure). Les conditions d'exposition à  $\text{H}_2\text{O}$  sont trop éloignées des stades initiaux d'interaction pour appréhender précisément l'effet de la pré-oxydation de la surface. Seul le nitrure de chrome formé par co-ségrégation lors de la préparation de la surface initiale subsiste après exposition à l'air et à l'eau de la surface pré-oxydée sous UHV alors qu'il est décomposé après oxydation en BG de la surface non pré-oxydée. Ainsi le film formé sous UHV protégerait cette espèce de la décomposition induite par l'exposition à l'eau et  $\text{O}_2$ .

Les résultats présentés section [4.2 Surface oxydée](#) ont montré que les oxydes de chrome se forment préférentiellement en extrême surface et empêchent/retardent l'oxydation du fer en-dessous de la couche enrichie en Cr. Pour l'oxydation contrôlée sous UHV, la couche d'oxyde enrichie en oxydes de chrome est formée d'abord, puis la croissance des oxydes dépend de la diffusion du fer à travers la couche d'oxyde enrichie en Cr. Afin d'élucider en détail l'effet de l'eau sur ce processus de réaction, les étapes initiales de l'exposition à  $\text{H}_2\text{O}$  d'une surface d'acier inoxydable métallique ou pré-oxydée de façons contrôlée doivent être approfondies dans le futur.

Les résultats XPS montrent également l'enrichissement en  $\text{Cr}^{3+}$  après immersion en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  du fait de la formation des espèces (hydr)oxydes de  $\text{Fe}^{3+}$  et leur dissolution préférentielle et la transformation d'oxydes de  $\text{Cr}^{3+}$  en hydroxydes de  $\text{Cr}^{3+}$ . La polarisation anodique de la surface augmente l'enrichissement en chrome et en particulier la formation d'oxydes de chrome par déshydroxylation des espèces hydroxydes. L'effet de la pré-oxydation sous UHV est peu marqué sur les modifications induite par immersion en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en accord avec l'absence d'effet marqué observé après exposition à la vapeur d'eau et à l'eau liquide. Les différences de comportement électrochimique mises en évidence par les courbes de polarisation ne semble pas ainsi résulter de différences de composition des surfaces oxydées et exposées en milieu acide à OCP mais pourrait résulter de différences de morphologies et/ou de nanostructures.

### 6.3 Surfaces pré-oxydées et passivées étudiées par STM

La topographie des différentes surfaces préparées a été étudiée par STM sous UHV. La surface non oxydée préparée par plusieurs cycles de préparation présente deux types de régions différentes : des régions de terrasses étroites et marches multiples (où des dislocations vis sont accumulées) (figure 6.7 (a)) et des régions de terrasses étendues présentant beaucoup moins de dislocations vis (figure 6.7 (b)). L'étude de la reconstruction de cette surface initiale est détaillée à la section 3.2 Mesures morphologiques et structurales. Le recuit génère la formation de structures ordonnées du premier plan atomique sur les terrasses [173]. Des îlots de forme orthogonale sont observés sur les terrasses étroites (figure 6.7 (a)) et les terrasses étendues (figure 6.7 (b)) à une hauteur apparente variant de 30 pm à 100 pm. La taille de ces îlots est comprise entre  $\sim 10$  nm et  $\sim 200$  nm. Ces îlots sont ordonnés avec la formation d'une structure auto-organisée discutée à la section 3.2 Mesures morphologiques et structurales.

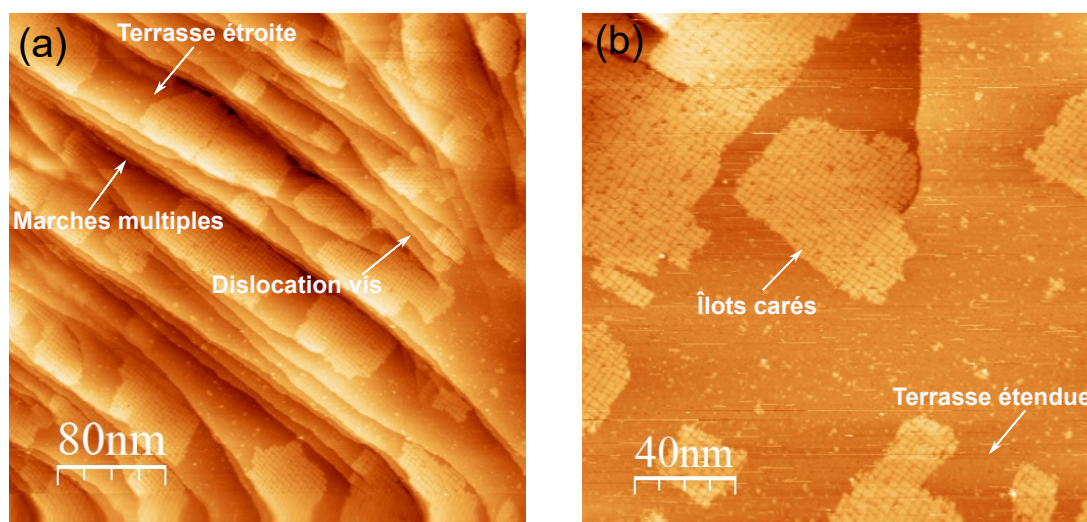


FIGURE 6.7 – Surface non oxydée de Fe-18Cr-13Ni(100). (a) Image STM de 1000 nm  $\times$  1000 nm,  $I = 0,2$  nA,  $V = 2,0$  V. (b) Image STM de 500 nm  $\times$  500 nm,  $I = 0,5$  nA,  $V = 2,0$  V.

Les données XPS (sections 3.1.2 Ségrégation de l'azote et 4.2.1 Composition de la surface oxydée) montrent la ségrégation de l'azote et la formation de nitrure de chrome lors de la préparation de la surface initiale. Après oxydation, ces nitrures sont localisés à l'interface sous la couche d'oxyde formé et ont un effet peu remarquable sur la morphologie de la couche d'oxyde. En conséquence, nous ne discutons pas ci-dessous l'effet de ces nitrures sur la topographie des surfaces oxydées et passivées étudiées par STM.

Après exposition dans la BG pendant 5 minutes de la surface non pré-oxydée sous UHV, les dislocations présentes sur la surface initiale sont toujours observées ainsi que les marches multiples et les terrasses étendues (figure 6.8 (a)). Des îlots plus sombres (différence de hauteur apparente de 60 pm) apparaissent sur les terrasses, en particulier à l'extrémité des dislocations vis (figure 6.8 (b)). Ces îlots pourraient être associés aux îlots auto-organisés sur la surface initiale, également observés, pour certains à l'extrémité de dislocation vis. Le film d'oxyde formé dans la BG présente une morphologie granulaire qui semble homogène à l'intérieur et hors des îlots sombres et totalement couvrante. La taille des grains d'oxyde est estimée à 3 nm.

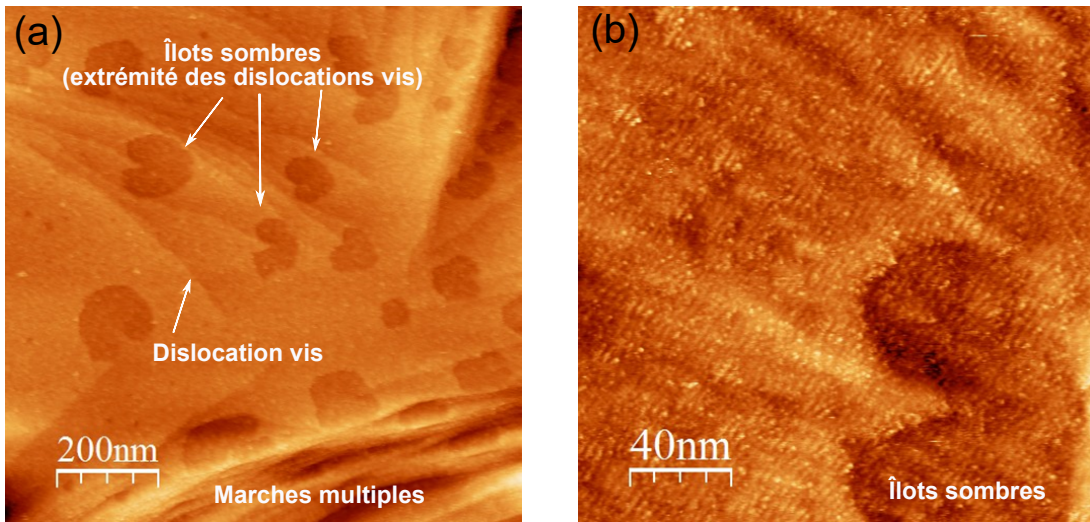


FIGURE 6.8 – Surface non pré-oxydée sous UHV après exposition dans la boîte à gants pendant 5 minutes. (a) Image STM de  $1000\text{ nm}\times 1000\text{ nm}$ ,  $I = 0,2\text{ nA}$ ,  $V = 2,0\text{ V}$ . (b) Image STM de  $1000\text{ nm}\times 1000\text{ nm}$ ,  $I = 0,5\text{ nA}$ ,  $V = 2,0\text{ V}$ .

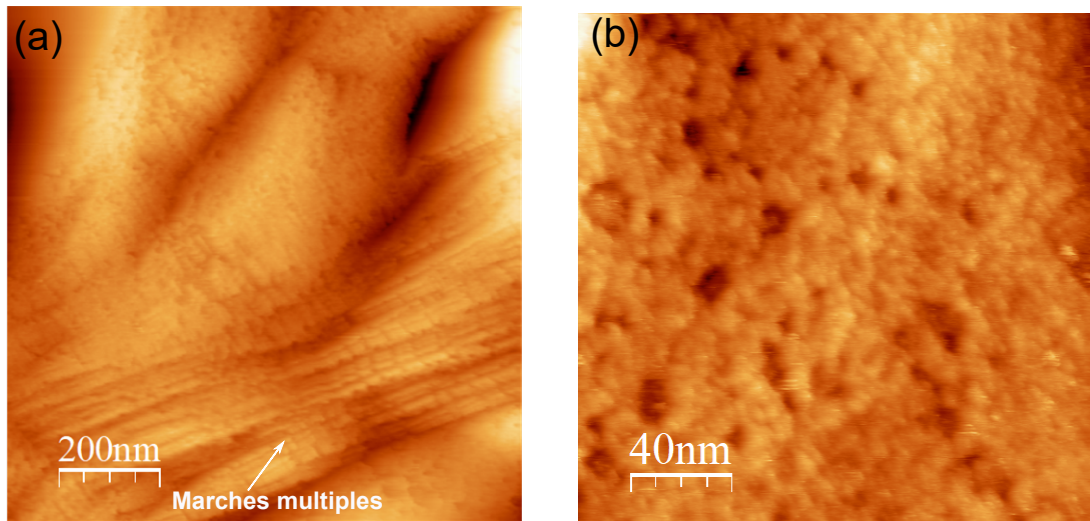


FIGURE 6.9 – Surface non pré-oxydée sous UHV exposée dans la boîte à gants pendant 5 minutes puis dans l'eau ultra-pure. (a) Image STM de  $1000\text{ nm}\times 1000\text{ nm}$ . (b) Image STM de  $200\text{ nm}\times 200\text{ nm}$ .  $I = 0,5\text{ nA}$ ,  $V = 0,5\text{ V}$ .

Après exposition dans l'eau ultra-pure, les terrasses et multi-marches restent observables mais sont moins bien définies (figure 6.9 (a)). La surface est entièrement recouverte par un film de morphologie granulaire. Cette morphologie est rugueuse et poreuse, au moins dans sa partie externe. La taille des grains d'oxyde est d'environ 10 nm. Aucune des structures ordonnées présentes sur la surface non oxydée n'est observée. Après immersion de cette surface dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M pendant 30 minutes à OCP, des terrasses et multi-marches redeviennent mieux définies (figure 6.10). La morphologie de la couche d'oxyde est plus homogène et moins poreuse (plus compacte) (figure 6.10 (b)). La taille des grains d'oxyde est estimée à 5 nm. Le film formé à OCP en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (figure 6.2 (a) (IV)) contient moins d'espèces d'(hydr)oxydes de fer que le film formé en BG (figure 6.2 (a) (II) et (III)) ou exposé à l'eau ultra-pure (figure 6.2 (a) (VII) et tableau 6.2). Ainsi, après immersion à OCP en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (figure 6.10), la morphologie de la couche d'oxyde serait devenue

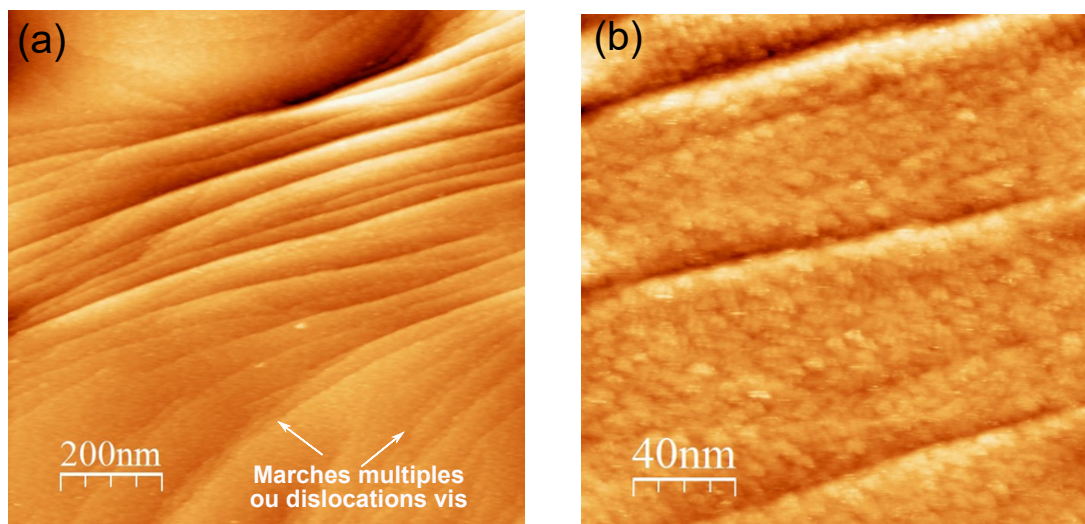


FIGURE 6.10 – Surface non pré-oxydée sous UHV exposée en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M pendant 30 minutes à OCP. (a) Image STM de 1000 nm $\times$ 1000 nm. (b) Image STM de 200 nm $\times$ 200 nm.  $I = 0,5$  nA,  $V = 0,5$  V.

plus homogène en raison de la dissolution des (hydr)oxydes de fer, qui formeraient la couche nanoporeuse d'extrême surface observée par STM.

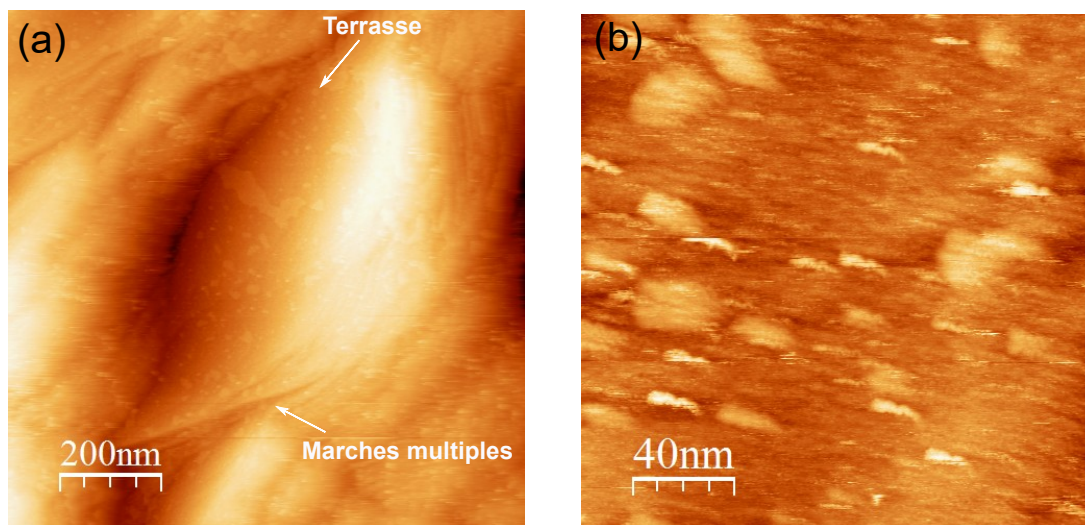


FIGURE 6.11 – Surface pré-oxydée sous UHV exposée dans l'eau. (a) Image STM de 1000 nm $\times$ 1000 nm. (b) Image STM de 200 nm $\times$ 200 nm.  $I = 0,5$  nA,  $V = 0,5$  V.

La surface pré-oxydée sous UHV, puis immergée dans l'eau ultra-pure présente une morphologie avec des multi-marches moins bien définies (figure 6.11 (a)), comme dans le cas de la surface non pré-oxydée également exposée à l'eau. Des îlots protubérants sont observés sur les terrasses, toutefois en moins grand nombre que sur la surface non pré-oxydée sous UHV et exposée à l'eau (figure 6.11 (b)). Après immersion en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , cette surface pré-oxydée dans l'UHV présente de nouveau une morphologie plus homogène (figure 6.12 (a)) avec des terrasses et multi-marches mieux définies comme la surface non pré-oxydée (figure 6.10 (a)). Les grains d'oxydes ont une taille ( $\sim 2$  nm) (figure 6.12 (b)) inférieure à celle ( $\sim 5$  nm) sur la surface non pré-oxydée (figure 6.10 (b)). Après polarisation anodique à  $-0,1$  V, la surface pré-oxydée sous UHV présente une

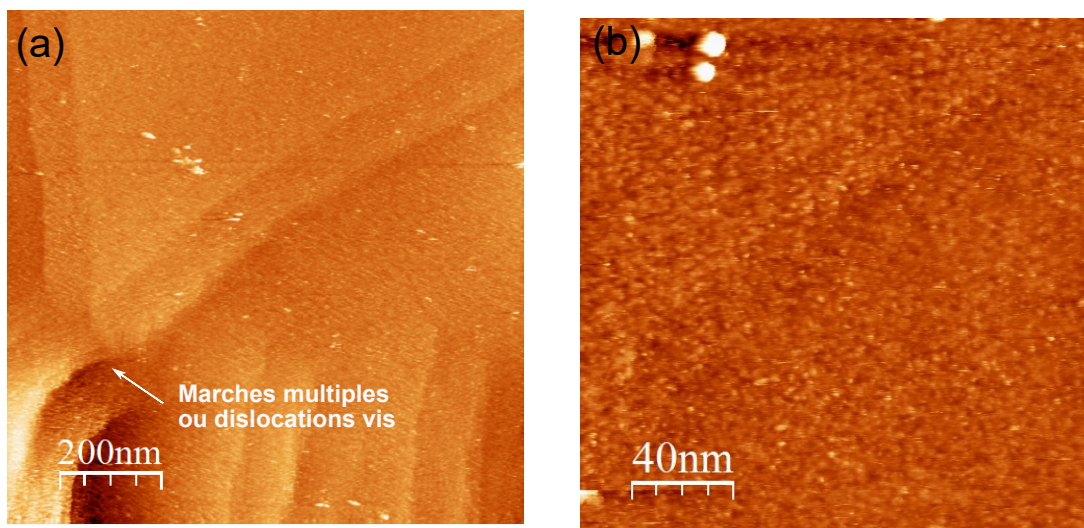


FIGURE 6.12 – Surface pré-oxydée sous UHV exposée en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M pendant 30 minutes de passivation. (a) Image STM de  $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$ . (b) Image STM de  $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ .  $I = 0,5 \text{ nA}$ ,  $V = 0,5 \text{ V}$ .

morphologie tout aussi homogène (figure 6.13 (b)) avec toutefois des multi-marches et terrasses moins bien définies. La taille des grains d'oxyde est estimée à 3 nm, légèrement supérieure à celle avant polarisation (figure 6.12 (b)). Cette variation pourrait résulter de la déshydroxylation des espèces  $\text{Cr}^{3+}$  d'après les résultats XPS.

Le film d'oxyde formé dans l'eau à partir de la surface pré-oxydée sous UHV présente des spectres similaires (figure 6.2 (VII)) et une composition (tableau 6.2) proche de celle d'un film d'oxyde formé sur la surface non pré-oxydée (figure 6.2 (II) (III)). Sa morphologie présente des îlots protubérants (figure 6.11) moins nombreux que la morphologie poreuse générée sur la surface non pré-oxydée (figure 6.9). Un film d'oxyde enrichi en Cr étant formé par pré-oxydation sous UHV, l'oxydation du fer générée au contact de l'eau, qui forme la couche nanoporeuse d'(hydr)oxydes de fer en externe surface (figure 6.9) et dissoute au contact du milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (figure 6.10), serait ralentie par cette couche barrière d'oxyde enrichi en Cr. Après passivation de la surface pré-oxydée (figure 6.12 et figure 6.13), la surface est recouverte de grains d'(hydr)oxydes plus petits (environ 3 nm) par rapport à celle formé à partir d'une surface non pré-oxydée (environ 5 nm) (figure 6.10 (b)). Cette différence morphologique suggère que le film d'oxyde, dont la composition est sensiblement voisine, peut former une barrière plus compacte à l'origine de la meilleure protection observée par mesure électrochimique.

On peut donc conclure que la pré-oxydation, au cours de laquelle la couche d'oxyde enrichie en Cr est formée au voisinage de l'extrême surface, empêche ou retarde la réaction du fer avec  $\text{H}_2\text{O}$  et augmente la teneur en hydroxyde de chrome au contact du milieu acide. Cette pré-oxydation contribue à former également une morphologie plus homogène et compacte au contact du milieu acide après dissolution des espèces oxydées de fer et qui persisterait après déshydroxylation du chrome sous l'effet de la polarisation anodique.

En conséquence, le mécanisme de transformation de la surface non oxydée en film passif formé en électrolyte acide est proposé comme suit : premièrement, une couche d'oxyde enrichie en Cr est formée à la surface, comme sur la surface pré-oxydée sous UHV ; deuxièmement, le fer métallique s'oxyde préférentiellement au contact de  $\text{H}_2\text{O}$ , quel que soit l'environnement contenant  $\text{H}_2\text{O}$  (BG, air ou eau liquide ultra-pure), ce qui génère la même

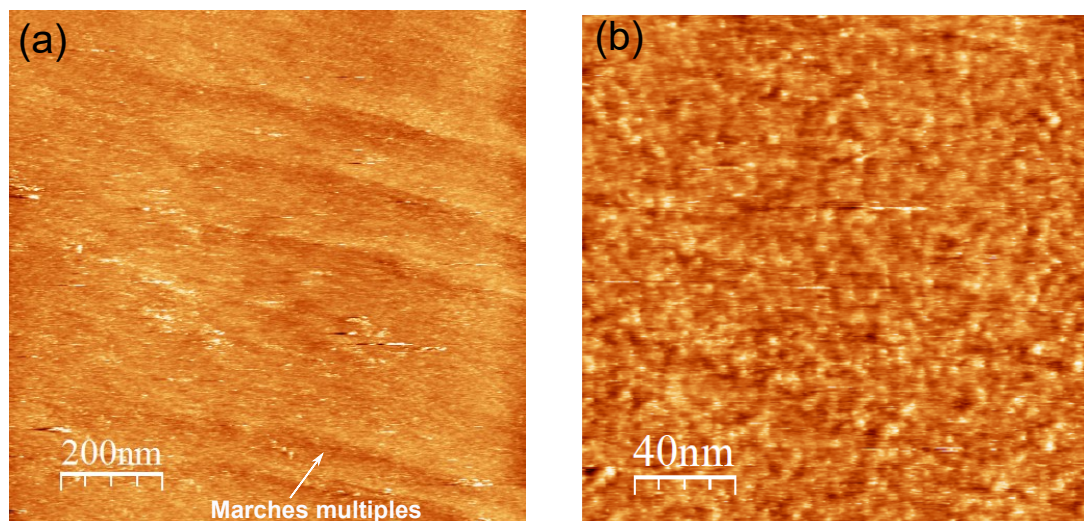


FIGURE 6.13 – Surface pré-oxydée sous UHV polarisée pendant 30 minutes à  $-0,1$  V en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M. (a) Image STM de  $1000\text{ nm}\times 1000\text{ nm}$ . (b) Image STM de  $200\text{ nm}\times 200\text{ nm}$ .  $I = 0,5\text{ nA}$ ,  $V = 0,5\text{ V}$ .

composition à saturation ; troisièmement, dans un environnement agressif (ici  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M), la dissolution des espèces (hydr)oxydes de fer et la transformation des espèces  $\text{Cr}^{3+}(\text{ox})$  en  $\text{Cr}^{3+}(\text{hydrox})$  ont lieu à OCP, cette dernière enrichissant le film en Cr et augmentant son rôle protecteur ; quatrièmement, une polarisation anodique provoque à la déshydroxylation du chrome en  $\text{Cr}^{3+}(\text{ox})$  et augmente légèrement son enrichissement. Le contact avec  $\text{H}_2\text{O}$  crée une morphologie de surface rugueuse et poreuse du fait de la formation des espèces (hydr)oxydes de fer. Après immersion dans l'électrolyte, la dissolution des (hydr)oxydes de fer génère une morphologie plus homogène qui présente des plus petits grains d'oxydes recouvrant totalement la surface, favorisant sa densification.

## 6.4 Conclusion sur la passivation électrochimique

La composition, la morphologie et l'effet de la pré-oxydation de la surface monocristalline modèle d'un acier inoxydable austénitique Fe-Cr-Ni générés par exposition dans différents environnements ont été étudiées par XPS et STM, afin de mieux comprendre le rôle des conditions d'exposition et l'influence de la pré-oxydation sur la passivation (à température ambiante). La surface de l'échantillon a été contrôlée sous UHV et en boîte à gants directement connectée aux systèmes UHV, sous oxygène gazeux pur, dans l'environnement de la boîte à gants, à l'air, dans l'eau ultra-pure et dans un électrolyte acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M). À partir de la surface initiale non oxydée sous UHV, qui est propre à l'échelle atomique, la surface saturée à l'oxygène gazeux forme une couche d'oxyde enrichie en Cr qui empêche/retarde les réactions ultérieures (en particulier la réaction du fer) au contact de  $\text{H}_2\text{O}$ . Sans cette couche protectrice, la surface réagit rapidement avec  $\text{H}_2\text{O}$  et crée une morphologie rugueuse et poreuse par formation d'espèces d'(hydr)oxydes de fer. Les différents environnements contenant  $\text{H}_2\text{O}$  (boîte à gants, air, eau ultra-pure) ne montrent pas d'influence notable sur la composition de la surface après saturation à  $\text{H}_2\text{O}$ .

Le contact avec le milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dissout les espèces de fer et crée une morphologie plus homogène, totalement couvrante et constituée de grains d'(hydr)oxydes plus petits. La polarisation anodique augmente la formation d'oxydes de chrome, ce qui donne une

couche d'oxyde légèrement plus enrichie en  $\text{Cr}^{3+}$ . La pré-oxydation permet la formation d'une couche d'oxyde enrichie en Cr qui bloque/retarde la formation d'(hydr)oxydes de fer au contact de l'eau et diminue la taille des grains d'oxyde après dissolution des espèces (hydr)oxydes de fer en milieu acide, conduisant à la formation d'une couche homogène qui serait plus compacte à l'échelle nanométrique. Cette pré-oxydation renforce le caractère protecteur du film d'oxydes dans les domaines actifs et passifs.





---

# CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

La composition chimique, les altérations topographiques et structurales de la surface de l'acier inoxydable austénitique monocristallin Fe-18Cr-13Ni(100) aux étapes initiales d'oxydation (expositions entre 0–400 L) à la température ambiante, à 150°C et à 250°C ont été étudiées, par XPS, STM et LEED. Ces oxydations initiales ont été réalisées dans la plate-forme UHV afin de contrôler précisément la pression d'oxygène ( $10^{-9}$  à  $10^{-7}$  mbar) et le temps d'exposition à l'oxygène (< 10 minutes). De plus, les propriétés électrochimiques des surfaces pré-oxydées ont été étudiées en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M à température ambiante afin de comprendre l'influence de la pré-oxydation sur les propriétés de passivation. La morphologie des films passifs a été observée par STM. Nos résultats révèlent les mécanismes d'oxydations initiales, l'hétérogénéité générée par le chrome et le rôle de la pré-oxydation sur la passivation.

## ***Surface avant oxydation***

Les résultats XPS montrent que la composition moyenne de la surface initiale avant oxydation (appelée également surface recuite ou non-oxydée) est 54%Fe-29%Cr-8%Ni-9%N (concentration atomique), ce qui indique la co-ségrégation du chrome avec l'azote en surface après le recuit à 700°C. La surface recuite est enrichie en chrome par rapport à la composition nominale en volume 59%Fe-18%Cr-13%Ni.

À l'aide du suivi, par XPS *in situ* en temps réel, de la variation de la quantité d'azote en surface en fonction du temps de recuit, nous avons montré que la ségrégation d'azote débute à 400°C, augmente significativement au-dessus de 500°C et atteint une saturation à 680°C. La cinétique de ségrégation montre que la présence d'azote en surface est inévitable après recuit à 700°C. Les résultats de la décomposition des spectres XPS montrent que les composantes de l'azote sont le nitrure de chrome tridimensionnel de volume en majorité, le nitrure de chrome bidimensionnel de surface en minorité, l'azote interstitiel de volume et les impuretés azotées. L'énergie d'activation de la ségrégation de l'azote a été déterminée comme  $72 \pm 5$  kJ/mol.

La surface initiale observée par STM présente des terrasses (largeur de 10–20 nm) et des multi-marches atomiques (hauteur de 3–6 plans atomiques). La surface est reconstruite ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )R45° avec de lignes des lacunes superficielles auto-organisées le long de la direction [100] sur les terrasses avec une périodicité de 7,6 nm. Une ligne de lacunes est constituée de 2 rangées atomiques manquantes. Une explication de la présence de ces lignes de lacunes est la minimisation des contraintes résiduelles en surface. Le nitrure de chrome ségrégué s'accumule dans des zones d'environ 1–2 nm de largeur au bord de marches. Ces

dernières présentent un contraste chimique différent de celui des atomes au centre des terrasses.

Un échantillon de la même composition chimique que Fe-18Cr-13Ni ayant une désorientation réduite ( $< 0,05^\circ$  déterminé par XRD) a été étudié afin d'exploiter cette organisation des lacunes en surface. Cette nouvelle surface non-oxydée présente également la reconstruction  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  et des îlots d'atomes organisés de forme carrée de taille moyenne  $(8\sqrt{2} \times 8\sqrt{2})R45^\circ$ . Les défauts comme les lacunes, les dislocations et les rangées atomiques manquantes, sont alignés le long de deux directions perpendiculaires et pas seulement une seule direction comme dans le cas de la surface de grande désorientation. Les résultats LEED et STM montrent la variation de l'orientation des arrangements atomiques après différents cycles de préparation (bombardements et recuits). Cette observation pourrait être due à la présence de dislocations vis résultant en une instabilité des premiers plans atomiques en surface.

### Surface oxydée

La cinétique d'oxydation a été suivie en cours d'exposition à l'oxygène en temps réel par XPS *in situ* à la température ambiante, à  $150^\circ\text{C}$  et à  $250^\circ\text{C}$ . Les résultats révèlent que l'adsorption d'oxygène en surface dépend de la température. Elle augmente rapidement avec un maximum à 2–5 L jusqu'à une exposition de 10 L, puis diminue en fonction de l'augmentation de la température. Le régime pour une exposition  $< 10$  L suggère une phase de germination d'oxydes en surface limitée par l'adsorption d'oxygène. L'adsorption d'oxygène est saturée à la température ambiante après 10 L d'exposition, puis elle augmente en fonction de la température. Le régime pour une exposition  $< 10$  L suggère une phase de croissance des oxydes en surface limitée par la mobilité atomique dans les oxydes. Le régime de germination précoce d'oxydes conduit à la formation d'une couche d'oxydes enrichie en Cr et est suivi par un régime de croissance d'oxydes dans lequel l'oxydation du fer devient la réaction préférentielle réduisant l'enrichissement initial en chrome. Une température plus élevée peut diminuer l'adsorption d'oxygène et retarder la saturation. La pression n'a aucun effet sur le taux d'oxydation pour des pressions d'oxygène inférieures à  $10^{-6}$  mbar.

L'analyse des spectres à haute résolution pour deux angles d'émission à  $45^\circ$  et à  $90^\circ$  nous a permis de déterminer les compositions de chaque surface oxydée et leurs variations. La stratification de la surface au cours de la croissance initiale des oxydes à trois températures a été modélisée d'après les résultats XPS. De plus, ces modèles sont cohérents avec les observations STM.

Au début de la phase de germination (0–3 L),  $\text{Cr}^{3+}$  est formé préférentiellement au contact de l'oxygène puis  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  sont observées. Le nickel n'est pas oxydé. L'accumulation des nitrures de chrome aux bords de marches crée une hétérogénéité à l'échelle nanométrique en surface initiale. Les bords de marches sont les sites préférentiels pour l'oxydation en raison de leur grande réactivité. Le chrome accumulé aux bords de marches s'est transformé en  $\text{Cr}^{3+}$  en produisant des îlots carrés (d'environ 2 nm de côté) au bord des multi-marches atomiques. Ceci conduit à la saturation locale des marches par ces îlots. Les îlots carrés se développent ensuite sur les terrasses. Ceux-ci sont attribués à des oxydes de  $\text{Cr}^{3+}$  dont le réseau cristallin de transition est en accord avec celui de l'alliage. Concernant les oxydes de fer, des grains d'oxydes de  $\text{Fe}^{2+}$ , ayant une structure linéaire différente de celle des grains de  $\text{Cr}^{3+}$ , sont formés localement dans les régions de facettage à 3 L.

Après expositions successives à l'oxygène (6–10 L) durant la phase de germination, la proportion de  $\text{Cr}^{3+}$  continue d'augmenter. Les germes carrés de  $\text{Cr}^{3+}$  s'agrandissent et

se transforment en motifs quasi-hexagonaux couvrant les terrasses éloignées des bords de marches. Le chrome métallique est largement consommé et sa concentration est réduite à 5% (XPS). La région sous l'extrême surface est appauvrie en chrome. Ceci prouve que la germination est alimentée par la diffusion du chrome. L'augmentation de  $\text{Fe}^{3+}$  (état principal du fer) conduit à la formation locale de grains d'oxydes de fer dans la région à proximité des bords de marches.

À la fin de la phase de germination, les nitrures de chrome tridimensionnels sont déstabilisés rapidement en fonction de l'exposition. Les espèces azotées sont situées en-dessous des oxydes formés. Elles n'ont donc pas d'effet sur l'hétérogénéité de surface pour des expositions supérieures à 3 L. Concernant l'influence de la température, une température plus élevée favorise la formation des oxydes de fer en augmentant la mobilité des atomes métallique du volume vers la surface. La saturation en oxygène est seulement observée à température ambiante après une exposition de 10 L. À saturation, le changement marqué de la structure, de la composition ou de l'épaisseur de la couche d'oxyde n'est plus influencé par des expositions prolongées.

L'oxydation du chrome est la réaction dominante pendant le régime de germination. Cependant, l'oxydation compétitive du fer est progressivement favorisée dans le régime de croissance des oxydes, formant principalement  $\text{Fe}^{3+}$ . La proportion de  $\text{Fe}^{3+}$  atteint 30% mais  $\text{Fe}^{2+}$  reste à un niveau de 5% pour des expositions supérieures à 300 L à 250°C. Il est à noter que l'oxydation du fer est alimentée par la diffusion du fer métallique du volume vers la surface en traversant les oxydes déjà formés. En revanche, le chrome métallique a un coefficient de diffusion plus bas. Par conséquent, une augmentation de la quantité d'oxydes de fer entraîne la diminution de l'enrichissement en  $\text{Cr}^{3+}$  dans les oxydes ; une diminution de la diffusion du chrome métallique conduit à l'appauvrissement en chrome dans la région sous les oxydes formés.

La croissance 3D des oxydes, c'est-à-dire l'augmentation en épaisseur, devient le mécanisme d'oxydation dominant pour les expositions supérieures à 10 L. Les résultats STM montrent que l'oxydation locale du chrome crée des hétérogénéités à l'échelle nanométrique dans les oxydes de surface. Après la consommation du chrome dans le régime de germination, des îlots d'oxyde enrichis en fer croissent aux bords des terrasses de manière tridimensionnelle. Après l'appauvrissement en chrome métalliques dans la région sous les oxydes, la croissance des oxydes de fer domine la réaction dans le régime de croissance des oxydes. La couche de germes d'oxyde de  $\text{Cr}^{3+}$  sous les motifs hexagonaux nanométriques devient plus compacte (semblable à  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ ) et les îlots aux bords des marches deviennent multi-couches contenant principalement  $\text{Fe}^{3+}$ . Certains îlots 3D d'oxydes de fer ayant des hauteurs comprises entre 5–10 nm, sont identifiées aux structures de  $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  et  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ . D'autres îlots d'oxydes amorphes (dont les protubérances ne présentent pas de structures cristallines évidentes) à proximité des bords haut de marches enrichis en espèces  $\text{Fe}^{3+}$  résultent de l'appauvrissement local en chrome à la surface. Cette oxydation successive du fer entraîne le transport du fer métallique jusqu'à la surface la plus haute. Les observations STM sont cohérentes avec nos résultats XPS.

### ***Surface passive***

La surface pré-oxydée sous UHV a été exposée dans la boîte à gants connectée avec la plateforme UHV, dans l'eau ultra-pure et dans l'électrolyte acide (0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ainsi qu'à l'air ambiant. À la suite de cette pré-oxydation, aucune influence remarquable sur la composition de la surface exposée à  $\text{H}_2\text{O}$  (boîte à gants, air, eau ultra-pure) n'a été observée. En revanche, la surface initiale qui n'a pas été pré-oxydée (surface non-oxydée)

réagit rapidement avec  $\text{H}_2\text{O}$  en créant une morphologie rugueuse et poreuse par formation d'espèces d'(hydr)oxydes de fer. Ainsi, la couche d'oxyde enrichie en Cr à proximité de l'extrême surface, formée par la pré-oxydation sous UHV, peut empêcher ou retarder l'oxydation du fer en présence de  $\text{H}_2\text{O}$ . Ceci conduit à une morphologie plus homogène et compacte présentant de petits grains recouvrant la surface. Les espèces de fer sont dissoutes au contact de l'électrolyte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en créant une morphologie encore plus homogène.

La polarisation anodique favorise la formation d'oxydes de chrome. La diffusion métallique du fer du volume à travers le film passif est également observée. La pré-oxydation n'a peu d'effet sur la composition de la surface mais elle influence la stratification, c'est-à-dire la répartition des composantes en profondeur.

Les résultats de cet étude montrent comment l'hétérogénéité atomique et nanométrique créée à la surface de l'acier inoxydable résulte du mécanisme d'oxydation initiale. Le chrome joue un rôle essentiel dans l'hétérogénéité. L'affinité chimique du chrome avec l'oxygène et la mobilité des atomes de fer sont respectivement les facteurs dominants dans le régime de germination d'oxydes puis de croissance d'oxydes. La pré-oxydation modifie la stratification de surface résultant de l'augmentation de la proportion d'oxydes de chrome dans les films passifs, par rapport au cas sans pré-oxydation. Ce travail pourrait contribuer à expliquer l'origine de la corrosion localisée de l'acier inoxydable.

### Points importants

Nous avons défini l'oxydation initiale, pendant laquelle l'acier inoxydable s'oxyde très rapidement, comme l'exposition à oxygène inférieure à 100 L, ce qui est éloignée des conditions d'oxydation généralement étudiées dans la littérature. L'hétérogénéité de la surface varie le plus avant 10 L pour toutes les températures étudiées, résultant en une répartition déterminée des oxydes pour les expositions prolongées à l'oxygène. Les surfaces oxydées sous UHV conduisent à un enrichissement en chrome dans l'oxyde, qui pourrait former une morphologie plus homogène et protectrice, par rapport aux surfaces exposées dans un environnement contenant de l'eau.

### Perspectives

Des travaux complémentaires pourraient être envisagés afin d'approfondir la compréhension de la surface d'aciers inoxydables. Premièrement, l'étude de l'effet de l'orientation cristallographique sur la réactivité de surface lors des oxydations initiales peut être envisagée. Deuxièmement, des investigations concernant les réactions initiales d'acier inoxydable en présence d' $\text{H}_2\text{O}$  (gazeux ou liquide) seraient intéressantes afin de mieux comprendre les films passifs, avec des analyses identiques ou analogues à celles de ce travail. Troisièmement, le comportement des films pré-oxydés sous différentes conditions d'exposition pourrait également être étudié afin d'élucider la résistance à la corrosion. En effet, les sites d'initiation de la corrosion localisée sont liés aux hétérogénéités créées pendant les premières étapes de réaction de l'alliage avec  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

# ANNEXES

## A1 Reconstruction des spectres XPS Fe 2p, Cr 2p et N 1s

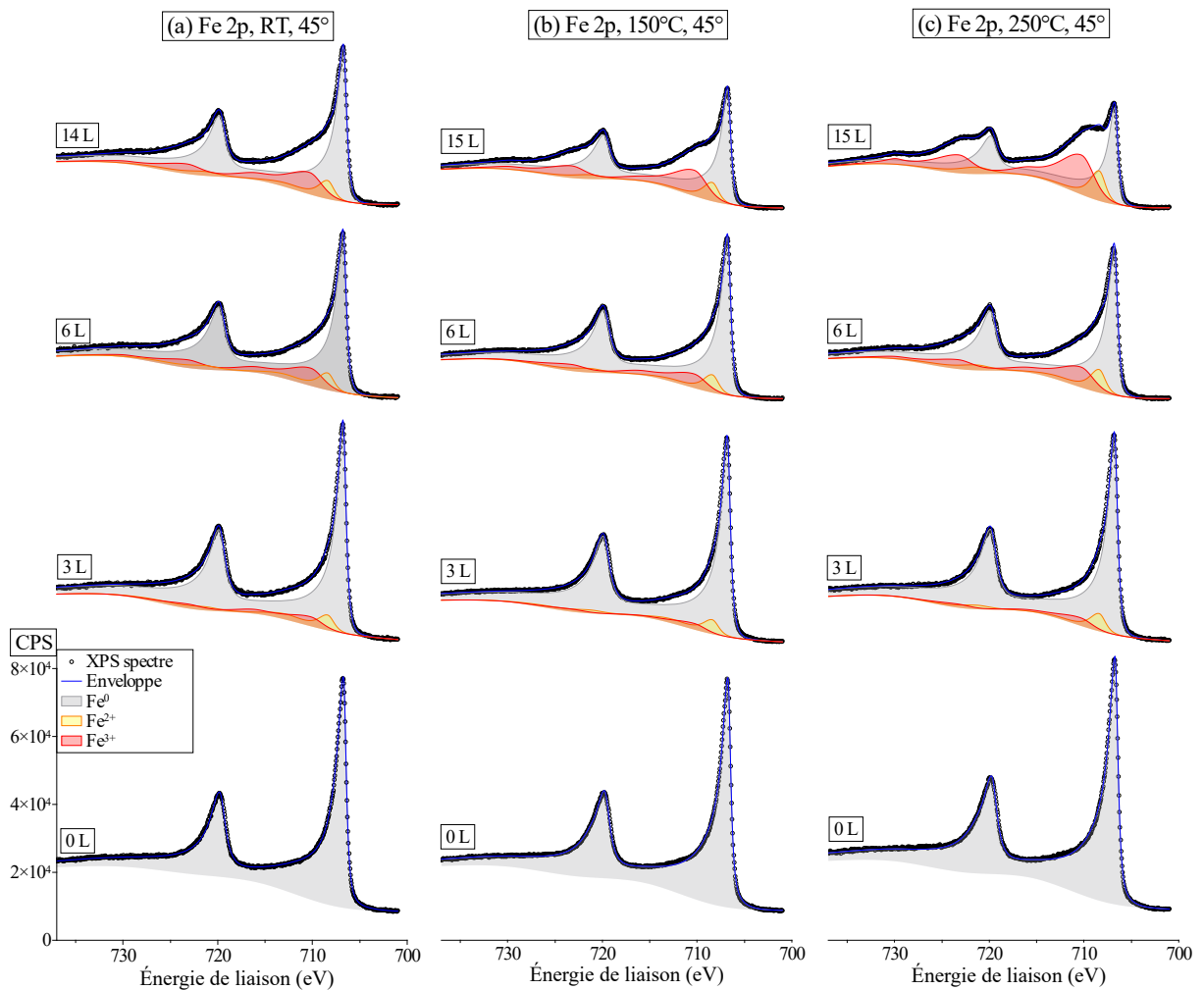


FIGURE A1 – Reconstruction des spectres XPS de la région Fe 2p à (a) RT, (b) 150°C, (c) 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 0 à 14(15) L, avec angle d’émission de 45°. Les composantes de Fe sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée; l’enveloppe indique la somme de tous les pics des composantes; les points représentent les spectres mesurés.

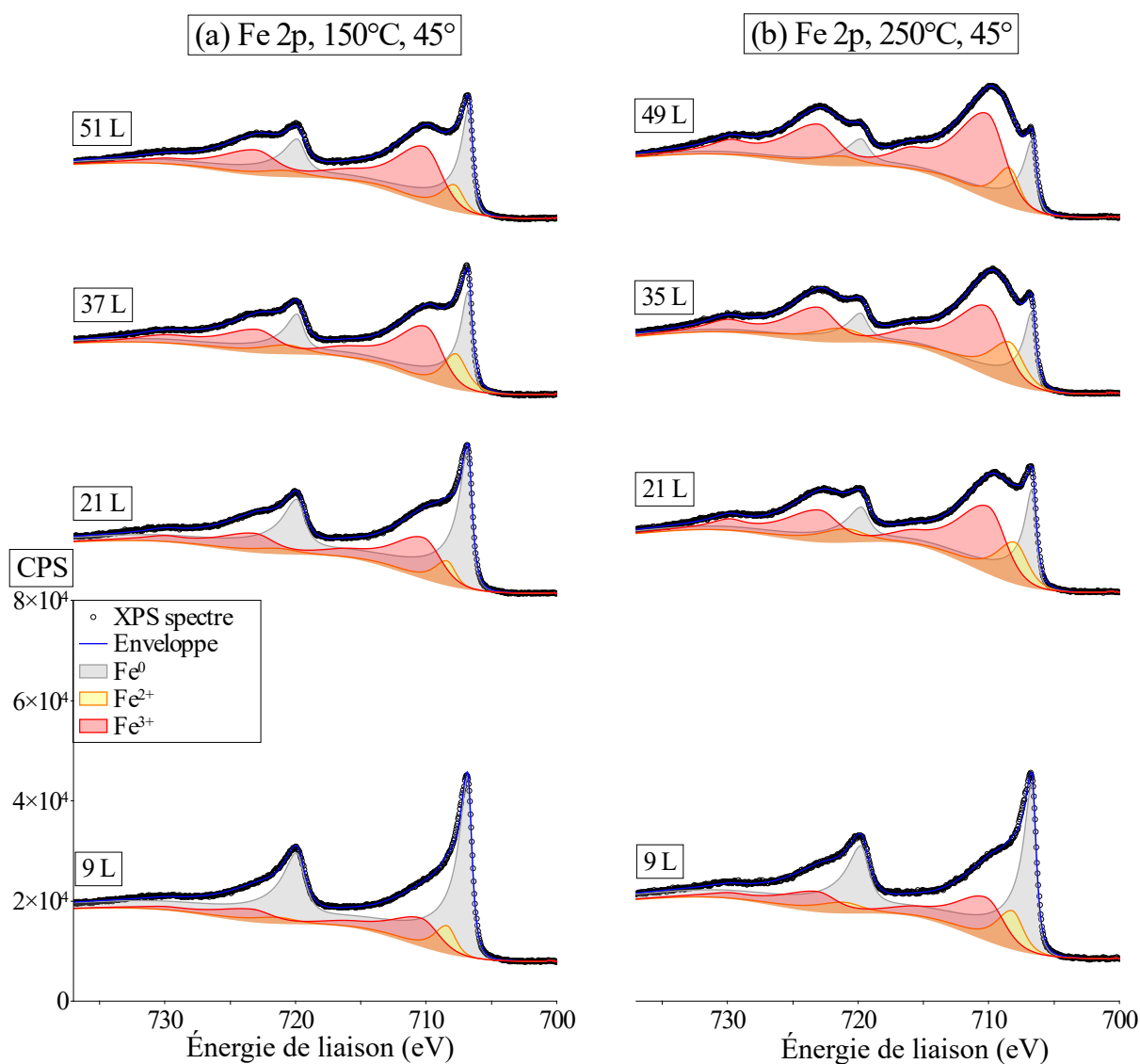


FIGURE A2 – Reconstruction des spectres XPS de la région Fe 2p à (a) 150°C, (b) 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 9 à 49(51) L, avec angle d’émission de 45°. Les composantes de Fe sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée; l’enveloppe indique la somme de tous les pics des composantes; les points représentent les spectres mesurés.

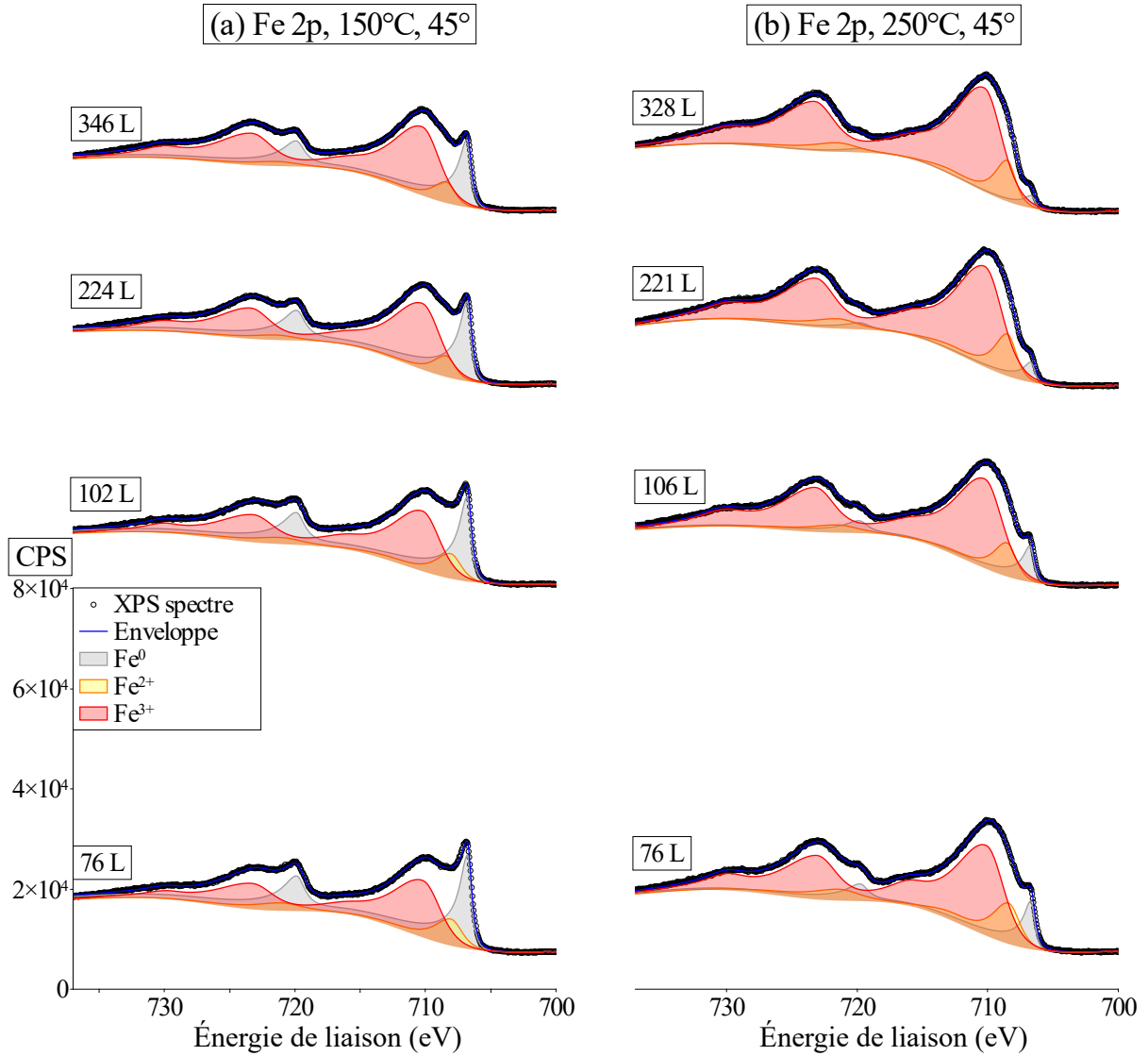


FIGURE A3 – Reconstruction des spectres XPS de la région Fe 2p à (a) 150°C, (b) 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 76 à 328(346) L, avec angle d’émission de 45°. Les composantes de Fe sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée; l’enveloppe indique la somme de tous les pics des composantes; les points représentent les spectres mesurés.



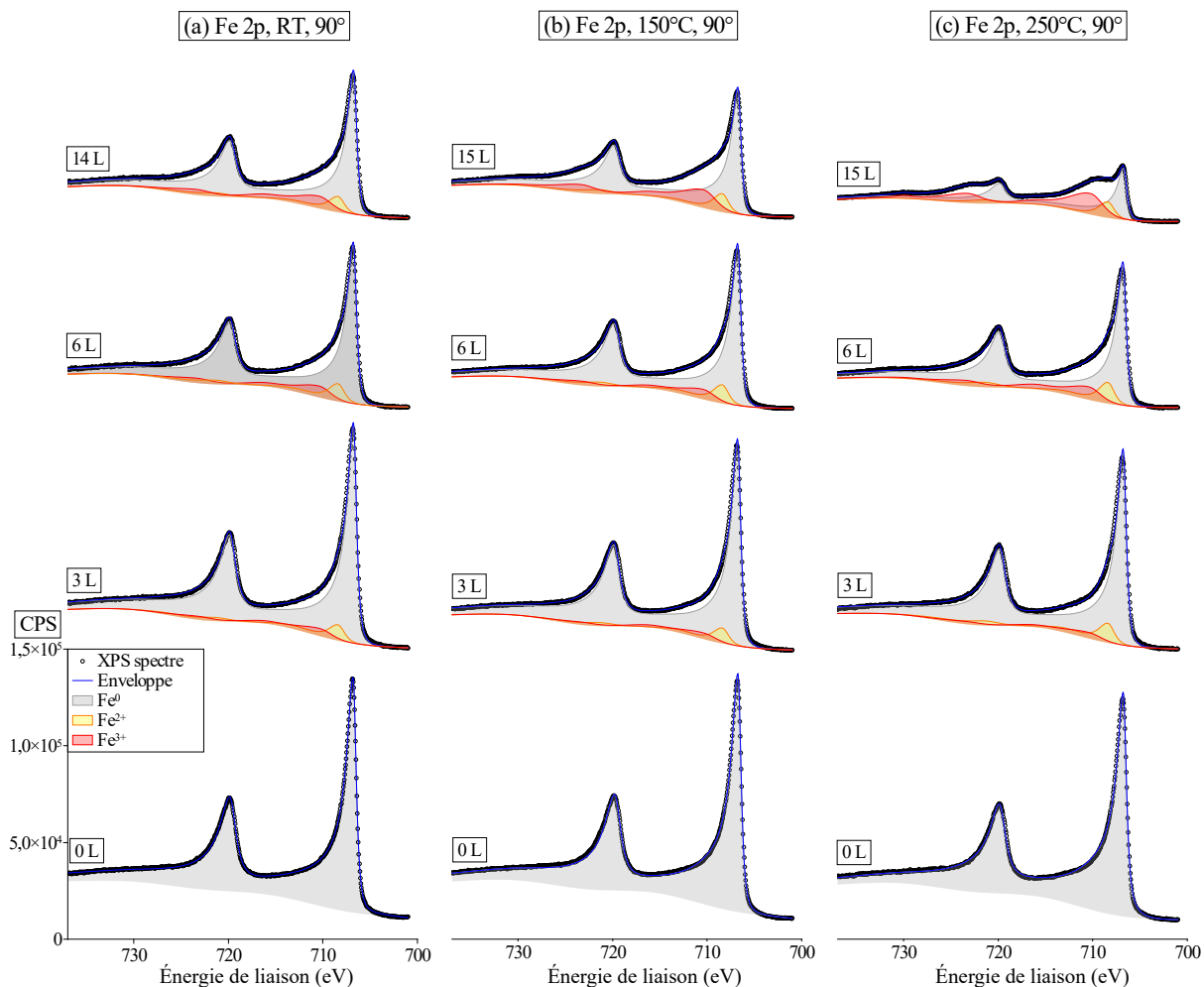


FIGURE A4 – Reconstruction des spectres XPS de la région Fe 2p à (a) RT, (b) 150°C, (c) 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 0 à 14(15) L, avec angle d’émission de 90°. Les composantes de Fe sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée ; l’enveloppe indique la somme de tous les pics des composantes ; les points représentent les spectres mesurés.

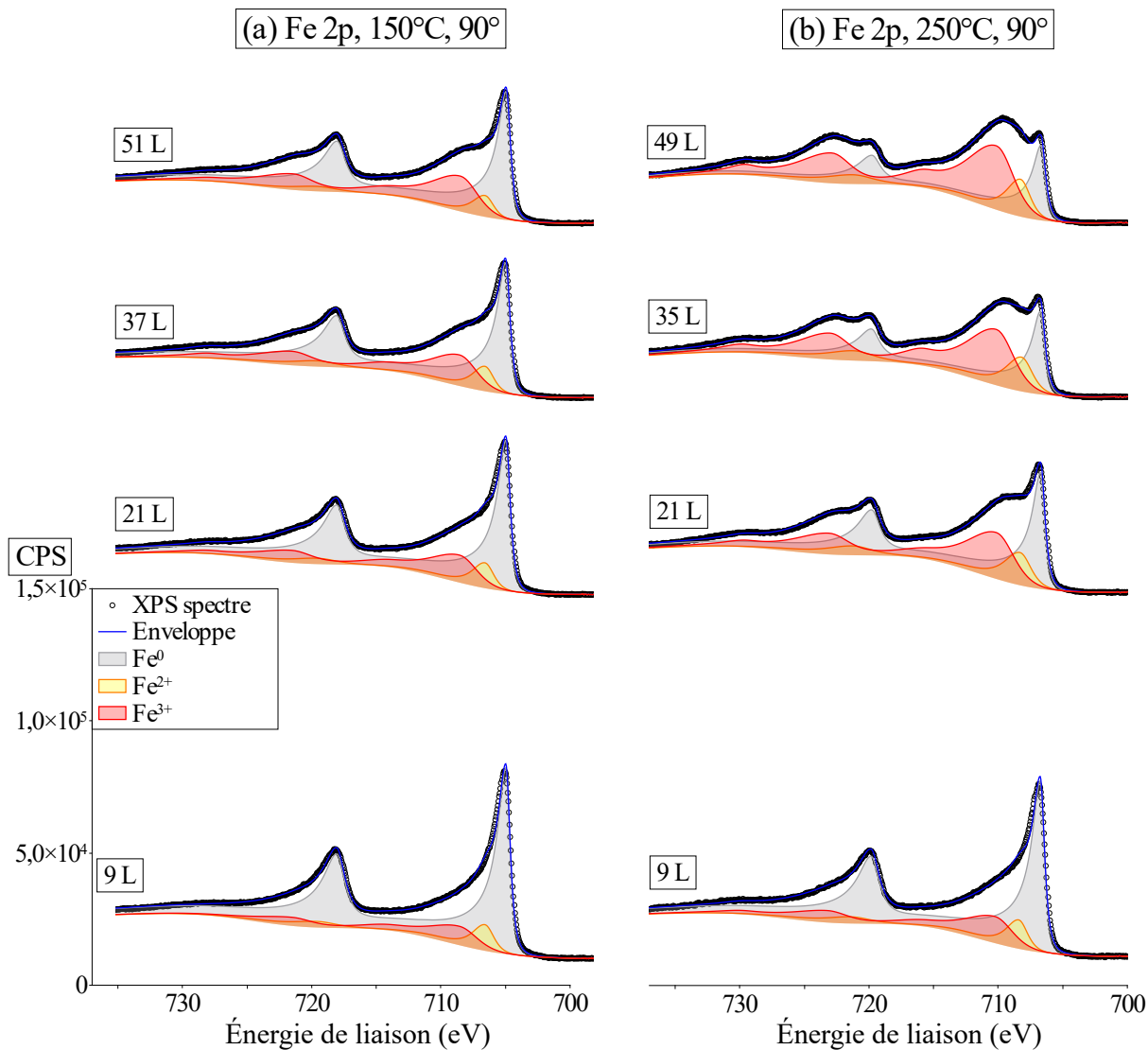


FIGURE A5 – Reconstruction des spectres XPS de la région Fe 2p à (a) 150°C, (b) 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 9 à 49(51) L, avec angle d’émission de 90°. Les composantes de Fe sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée; l’enveloppe indique la somme de tous les pics des composantes; les points représentent les spectres mesurés.

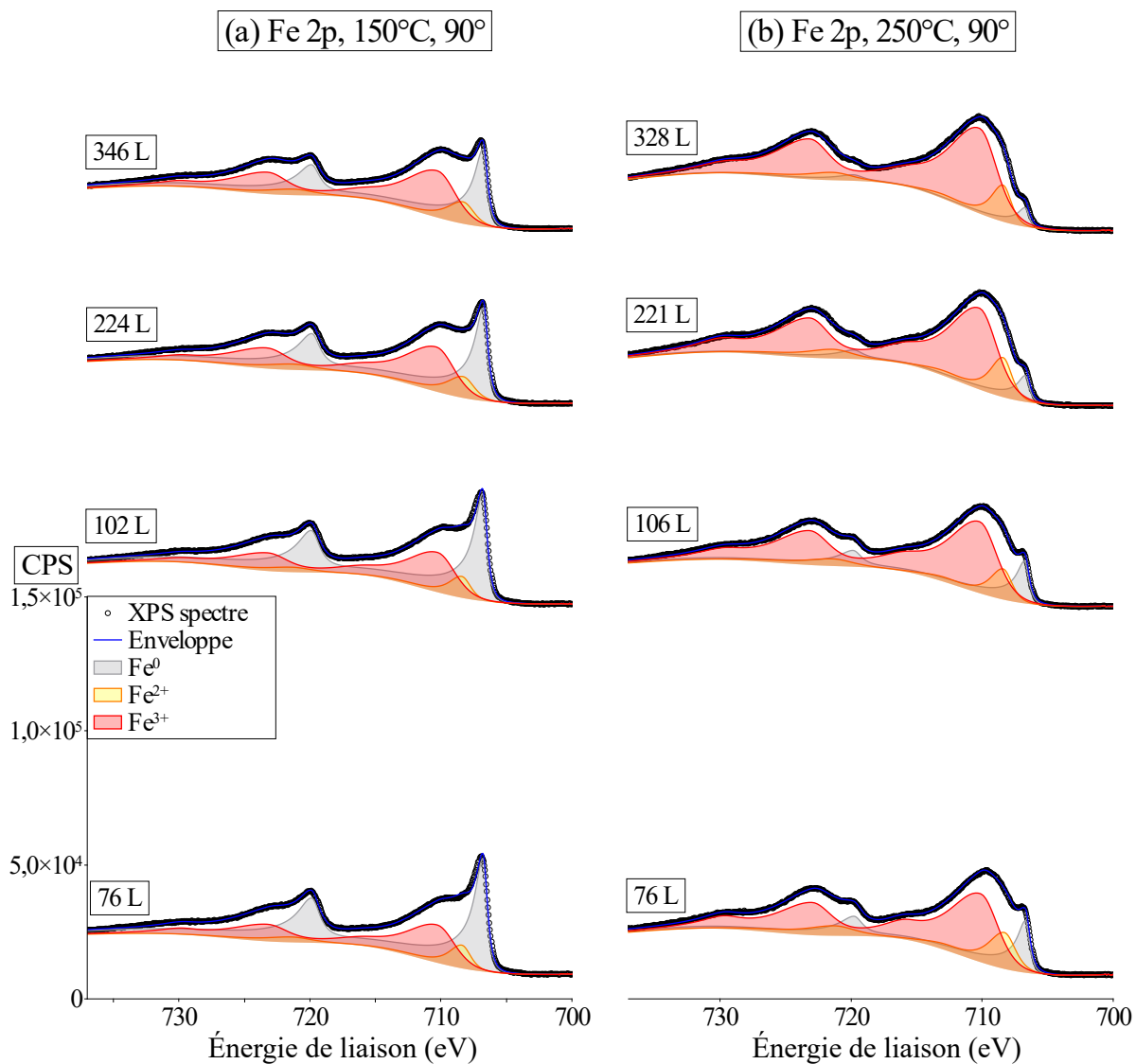


FIGURE A6 – Reconstruction des spectres XPS de la région Fe 2p à (a) 150°C, (b) 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 76 à 328(346) L, avec angle d’émission de 90°. Les composantes de Fe sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée ; l’enveloppe indique la somme de tous les pics des composantes ; les points représentent les spectres mesurés.

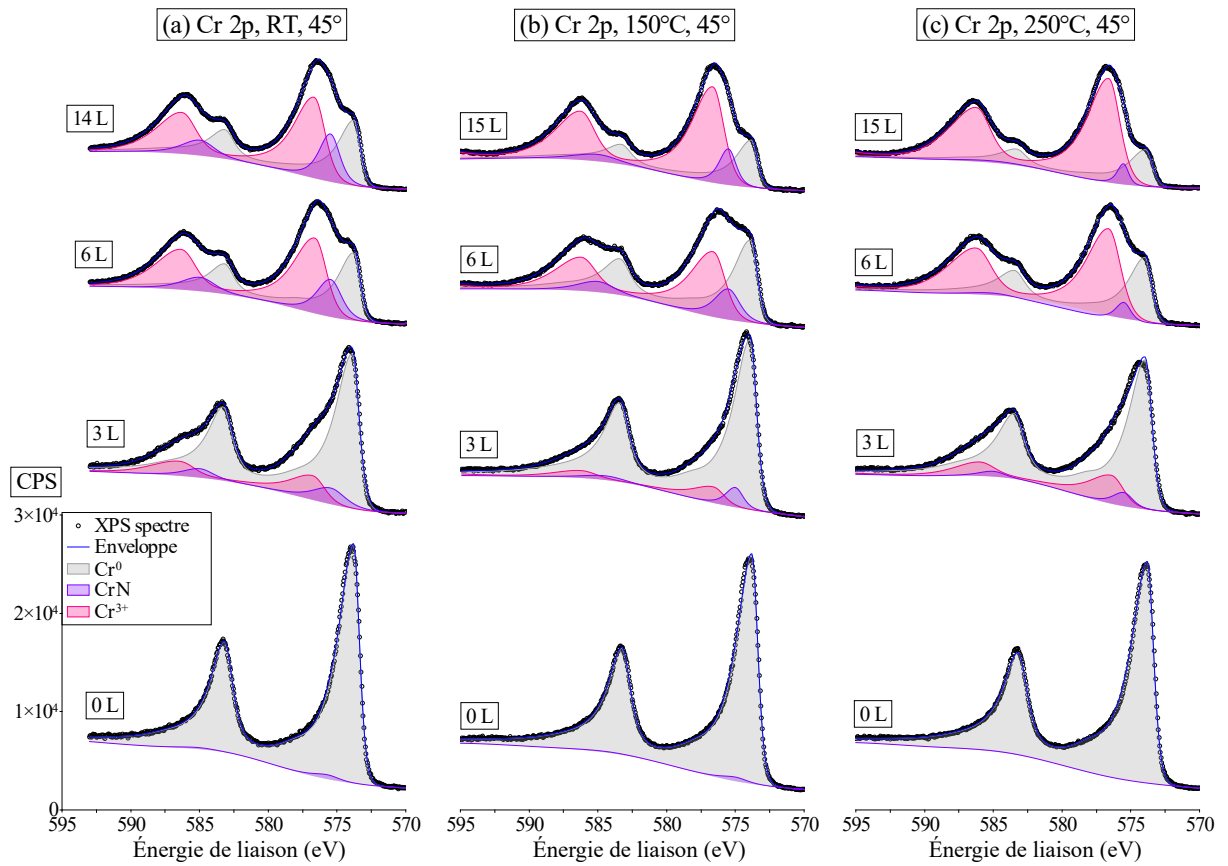


FIGURE A7 – Reconstruction des spectres XPS de la région Cr 2p à (a) RT, (b) 150°C, (c) 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 0 à 14(15) L, avec angle d’émission de 45°. Les composantes de Cr sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée; l’enveloppe indique la somme de tous les pics des composantes; les points représentent les spectres mesurés.

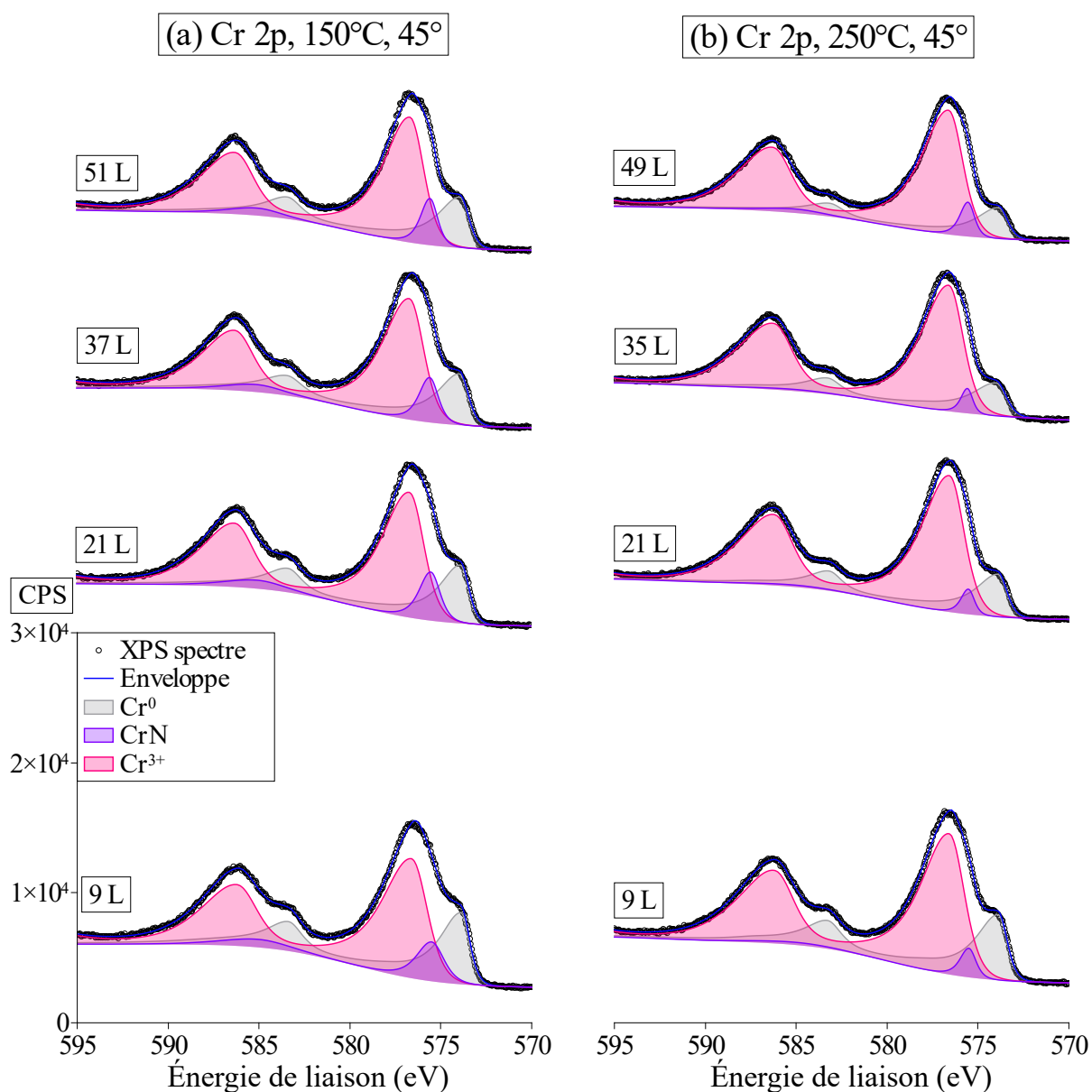


FIGURE A8 – Reconstruction des spectres XPS de la région Cr 2p à (a) 150°C, (b) 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 9 à 49(51) L, avec angle d’émission de 45°. Les composantes de Cr sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée; l’enveloppe indique la somme de tous les pics des composantes; les points représentent les spectres mesurés.

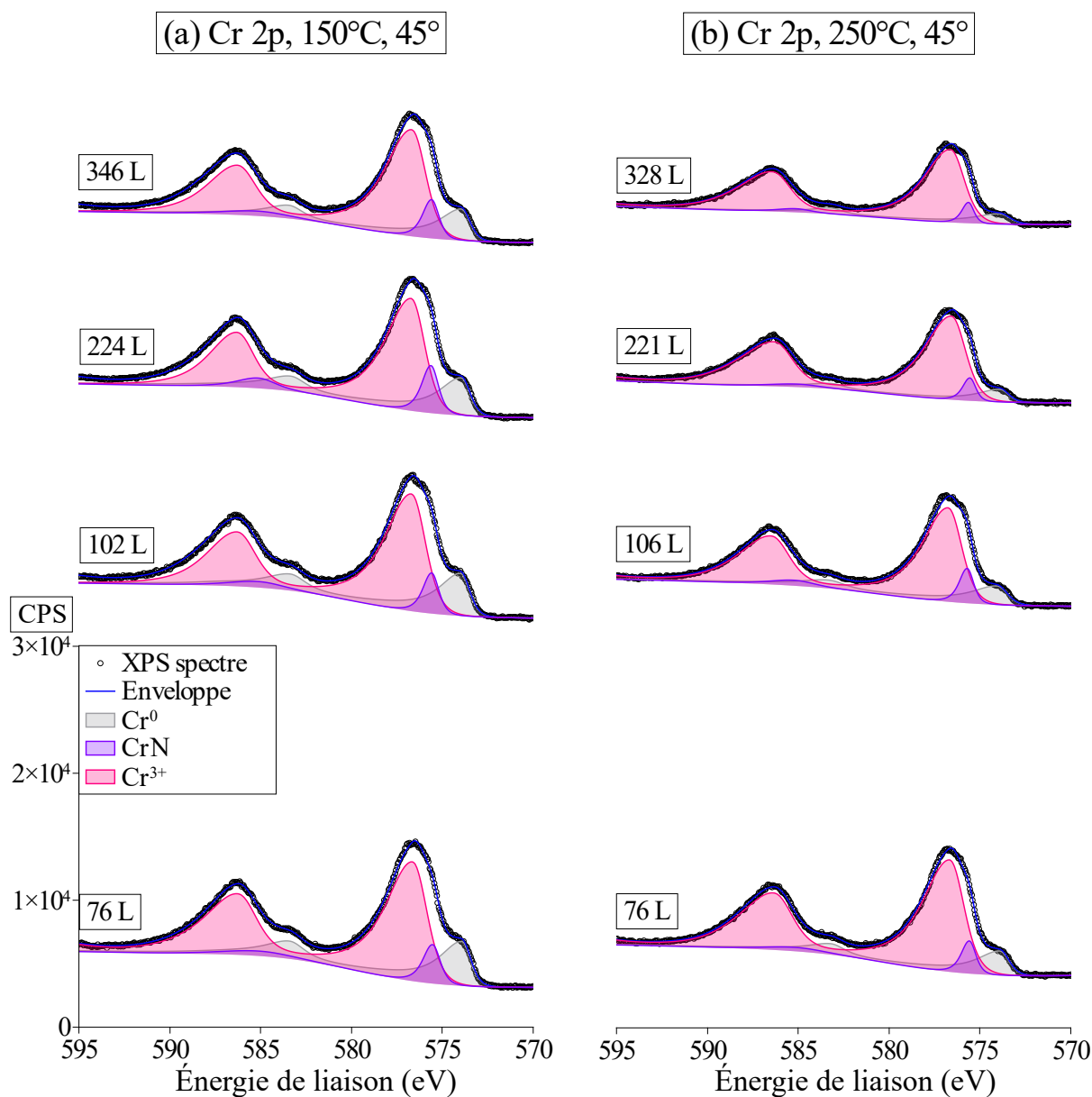


FIGURE A9 – Reconstruction des spectres XPS de la région Cr 2p à (a) 150°C, (b) 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 76 à 328(346) L, avec angle d’émission de 45°. Les composantes de Cr sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée; l’enveloppe indique la somme de tous les pics des composantes; les points représentent les spectres mesurés.

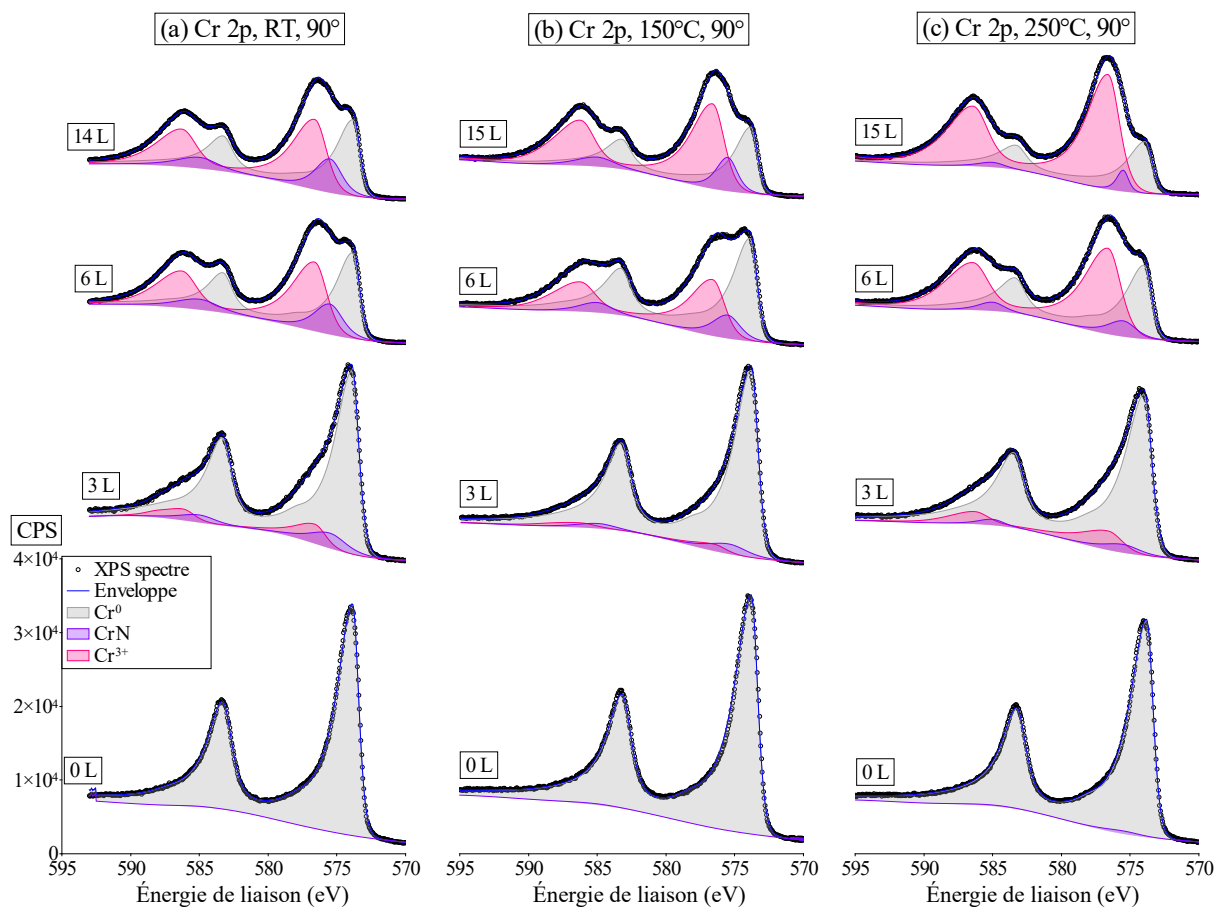


FIGURE A10 – Reconstruction des spectres XPS de la région Cr 2p à (a) RT, (b) 150°C, (c) 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 0 à 14(15) L, avec angle d’émission de 90°. Les composantes de Cr sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée ; l’enveloppe indique la somme de tous les pics des composantes ; les points représentent les spectres mesurés.

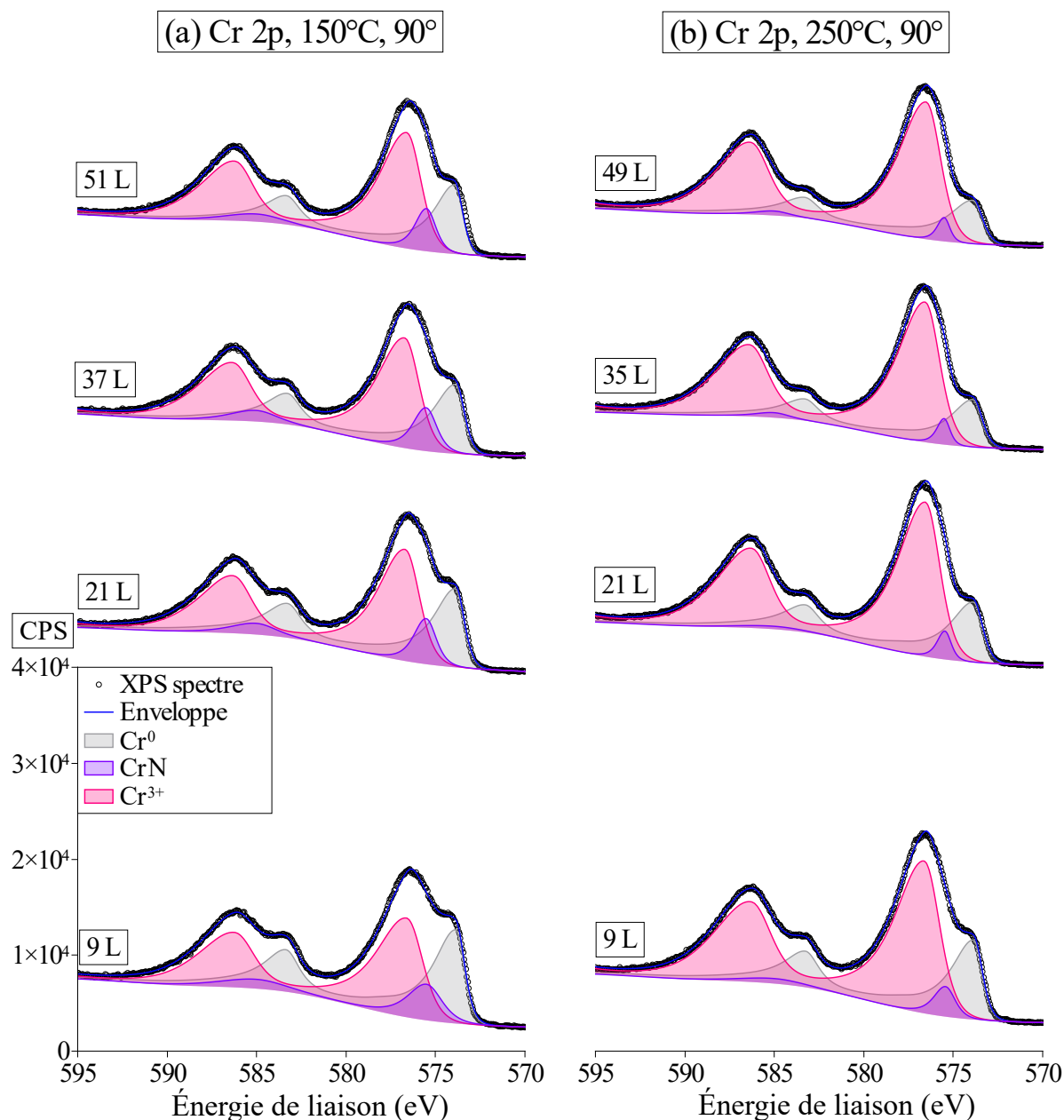


FIGURE A11 – Reconstruction des spectres XPS de la région Cr 2p à (a) 150°C, (b) 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 9 à 49(51) L, avec angle d’émission de 90°. Les composantes de Cr sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée; l’enveloppe indique la somme de tous les pics des composantes; les points représentent les spectres mesurés.



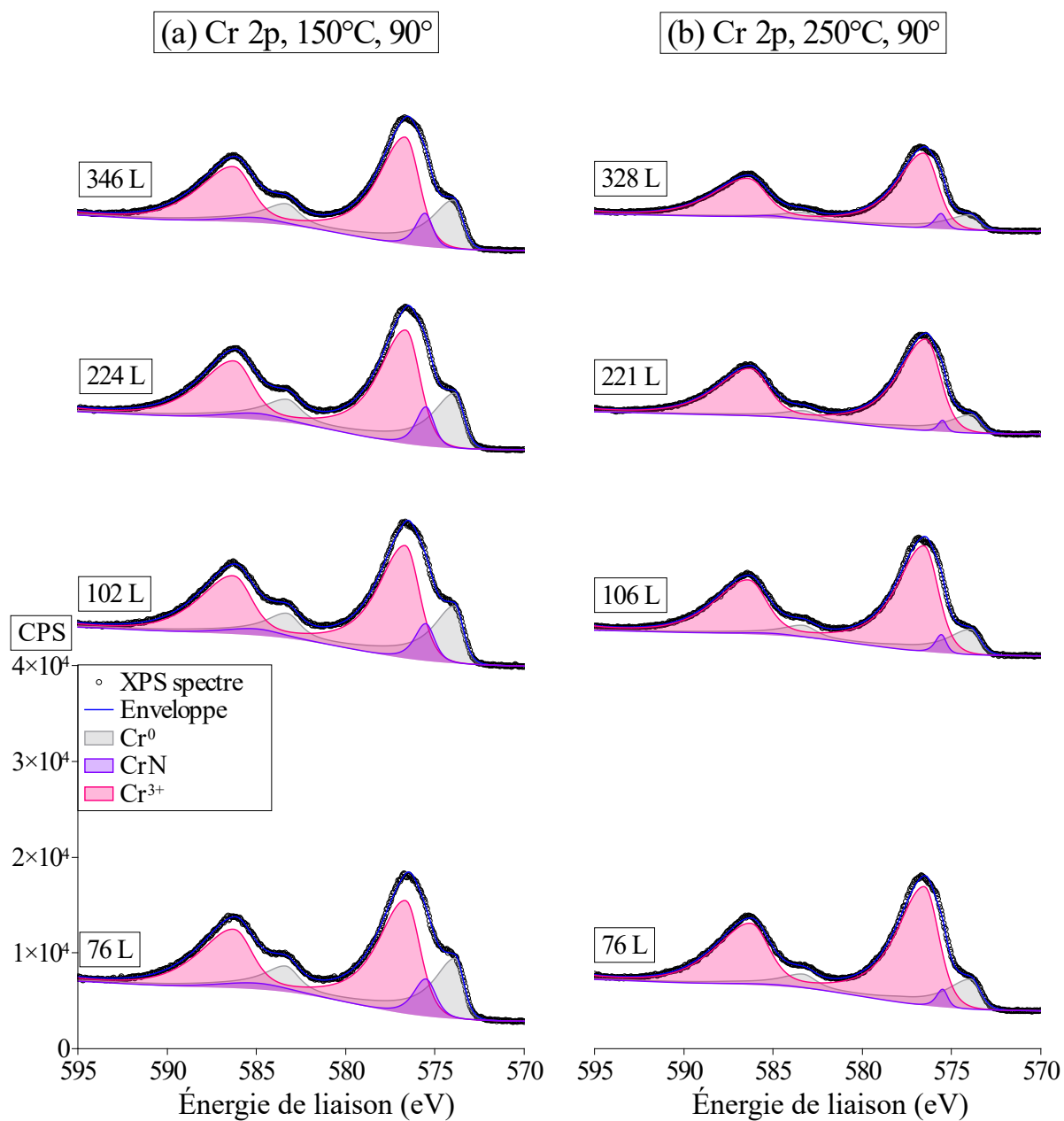


FIGURE A12 – Reconstruction des spectres XPS de la région Cr 2p à (a) 150°C, (b) 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l'oxygène de 76 à 328(346) L, avec angle d'émission de 45°. Les composantes de Cr sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée; l'enveloppe indique la somme de tous les pics des composantes; les points représentent les spectres mesurés.

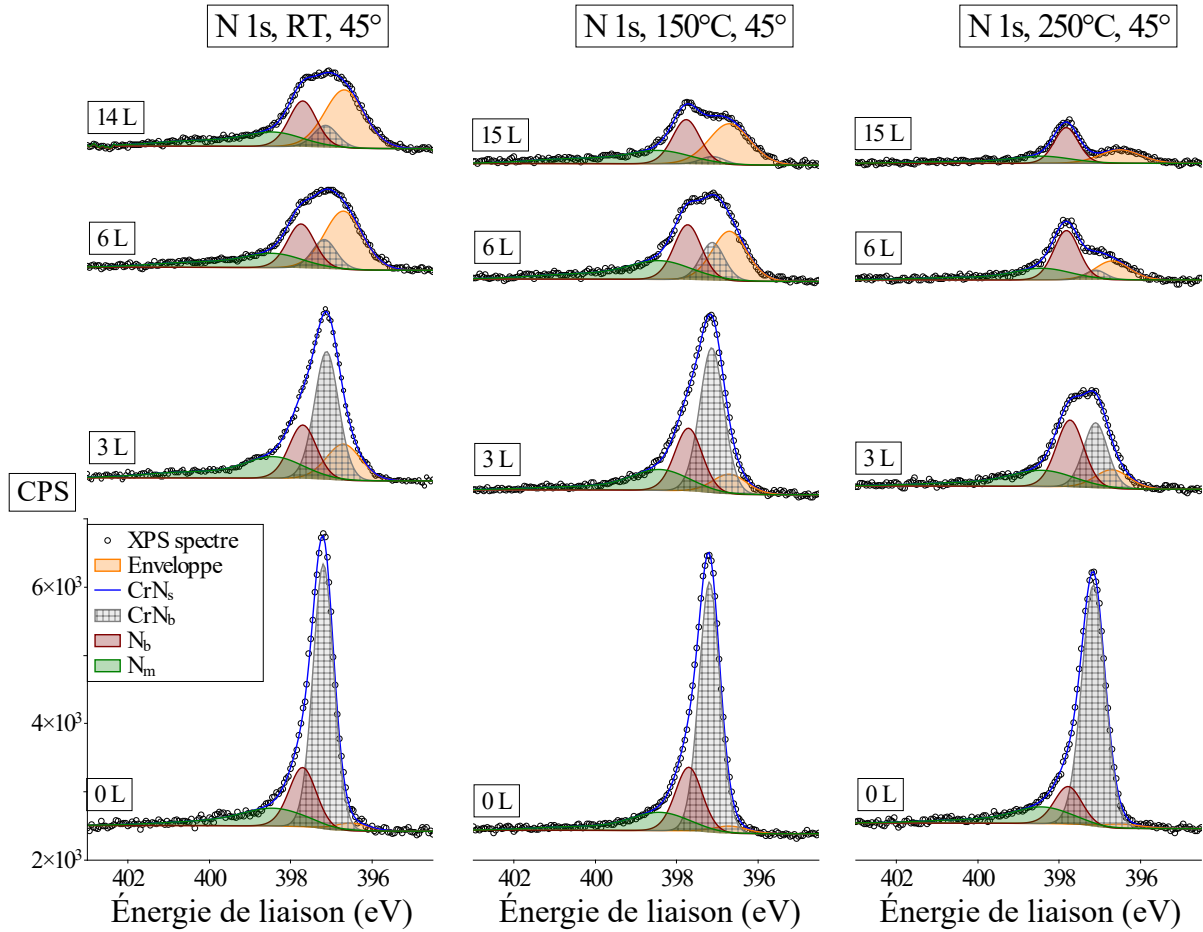


FIGURE A13 – Reconstruction des spectres XPS de la région N 1s à (a) RT, (b) 150°C, (c) 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 0 à 14(15) L, avec angle d’émission de 45°. Les composantes de N sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée; l’enveloppe indique la somme de tous les pics des composantes; les points représentent les spectres mesurés.

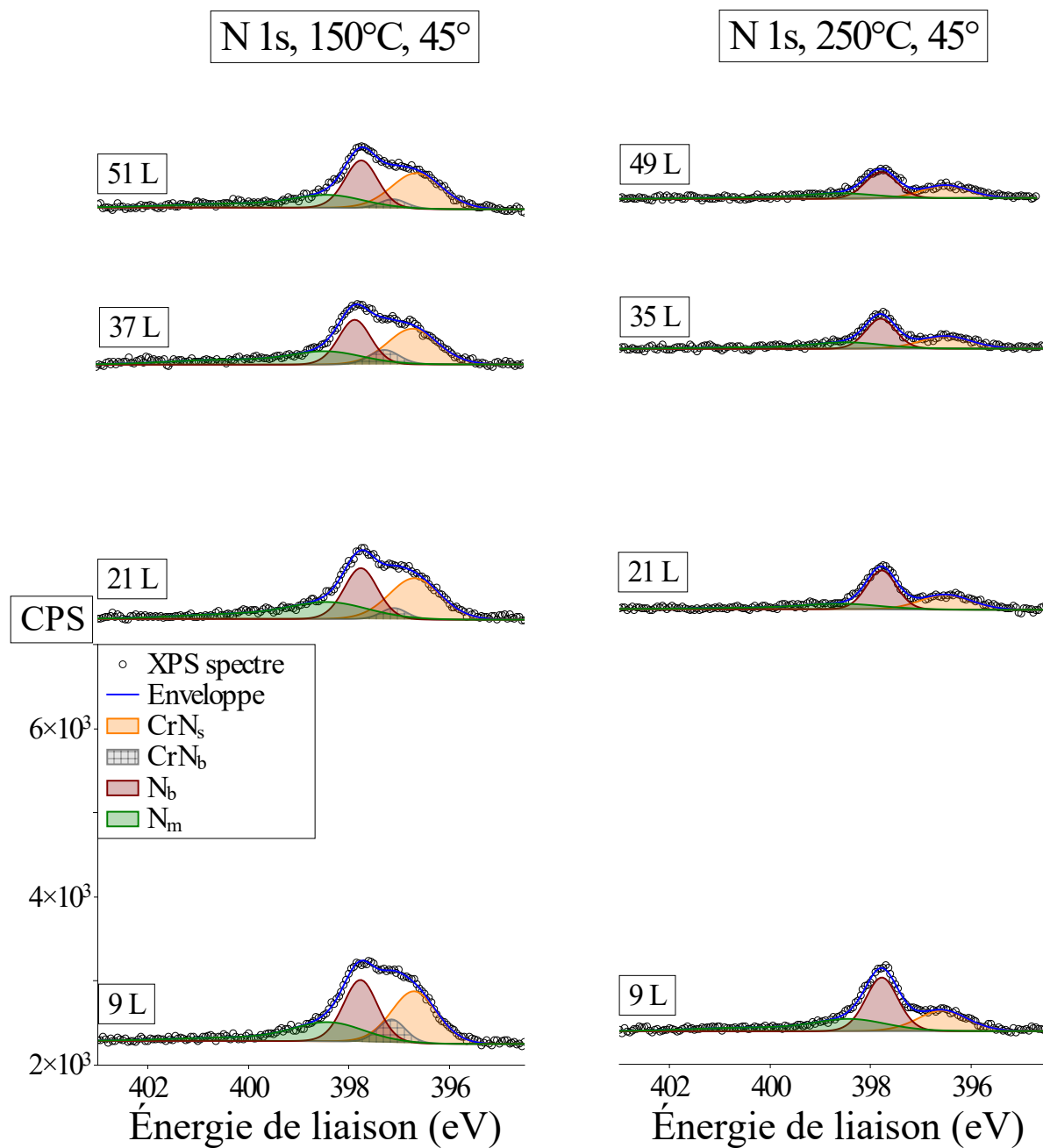


FIGURE A14 – Reconstruction des spectres XPS de la région N 1s à (a) 150°C, (b) 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 9 à 49(51) L, avec angle d’émission de 45°. Les composantes de N sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée ; l’enveloppe indique la somme de tous les pics des composantes ; les points représentent les spectres mesurés.

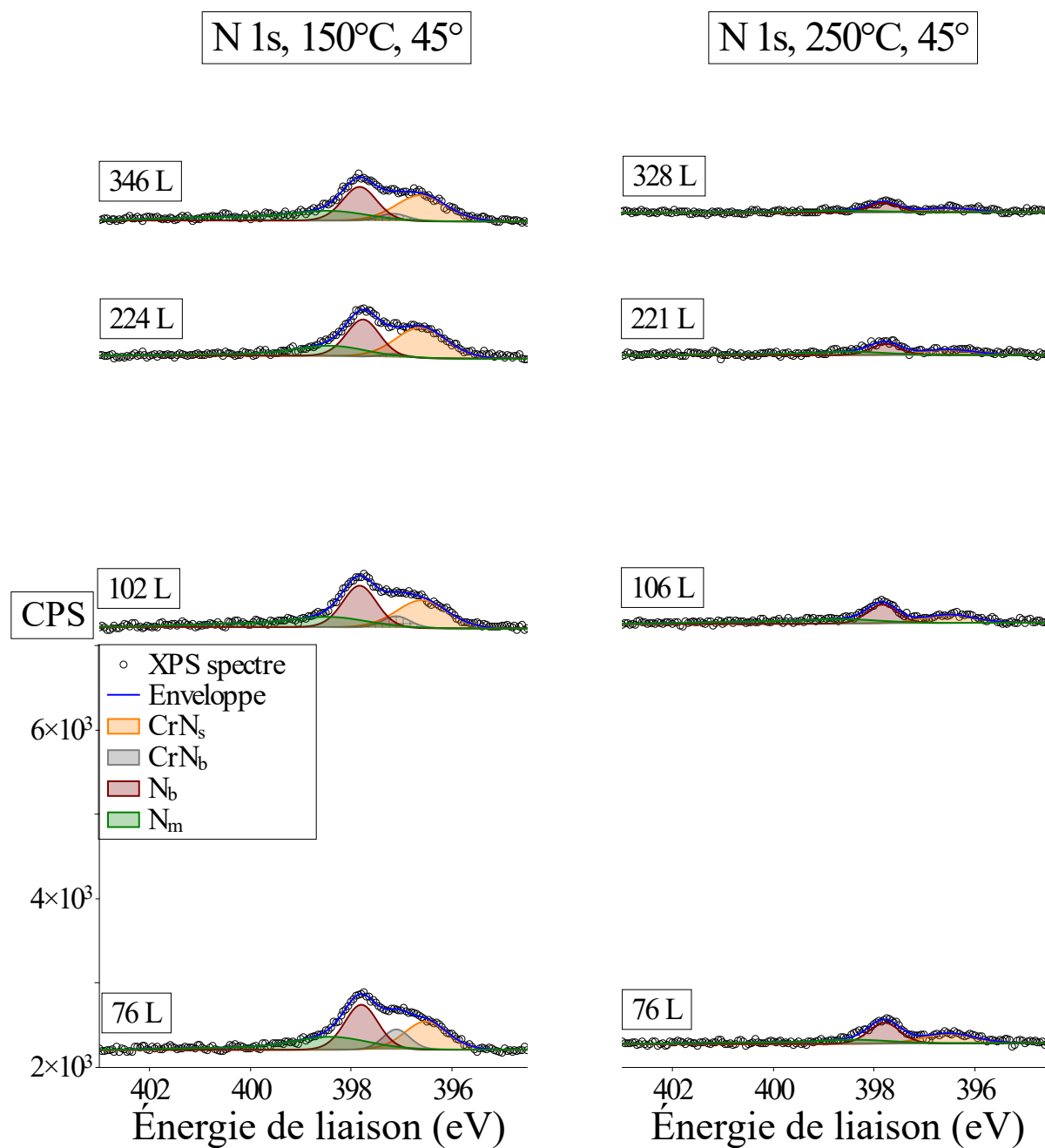


FIGURE A15 – Reconstruction des spectres XPS de la région N 1s à (a) 150°C, (b) 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 76 à 328(346) L, avec angle d’émission de 45°. Les composantes de N sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée; l’enveloppe indique la somme de tous les pics des composantes; les points représentent les spectres mesurés.

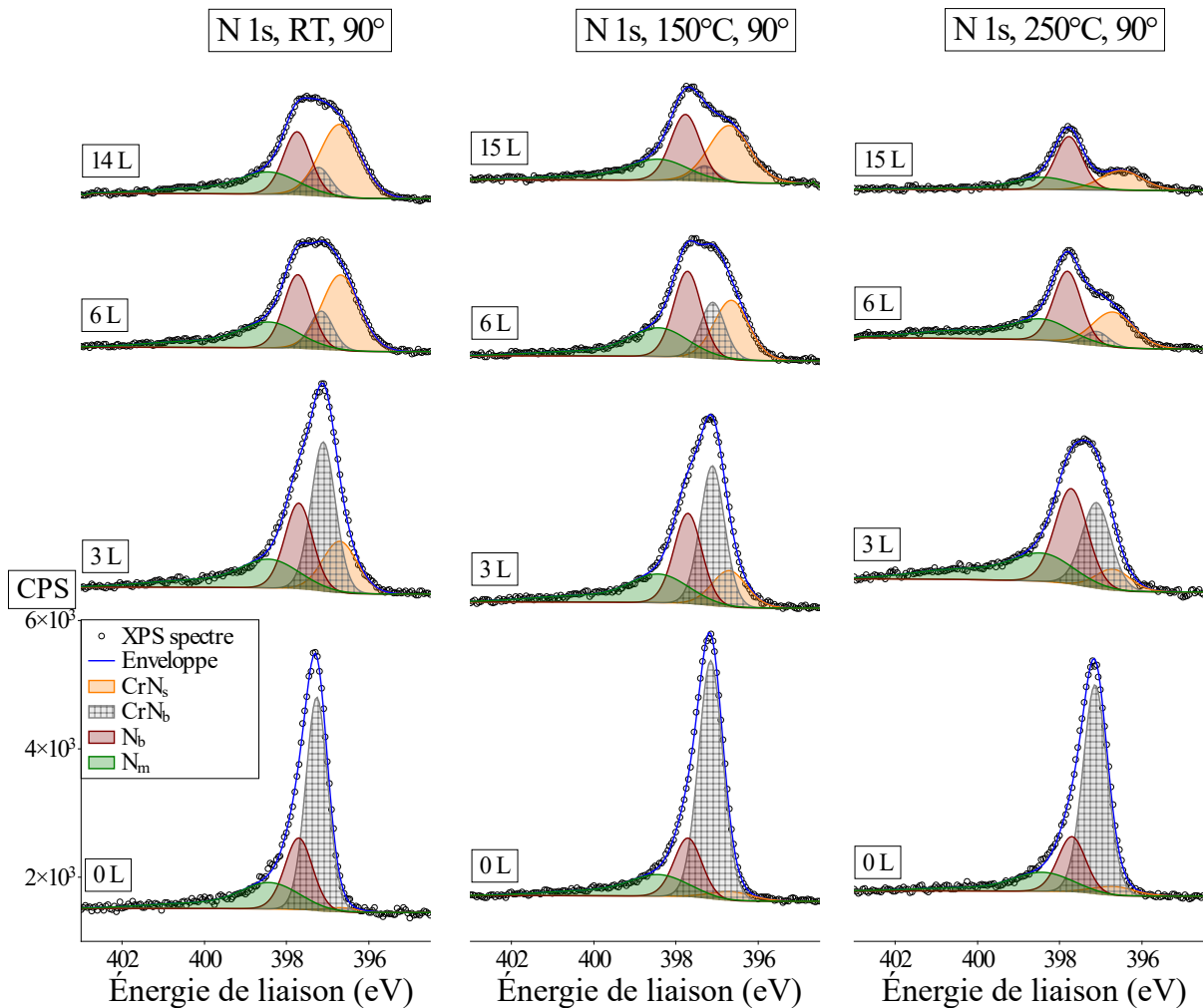


FIGURE A16 – Reconstruction des spectres XPS de la région N 1s à (a) RT, (b) 150°C, (c) 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 0 à 14(15) L, avec angle d’émission de 90°. Les composantes de N sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée ; l’enveloppe indique la somme de tous les pics des composantes ; les points représentent les spectres mesurés.

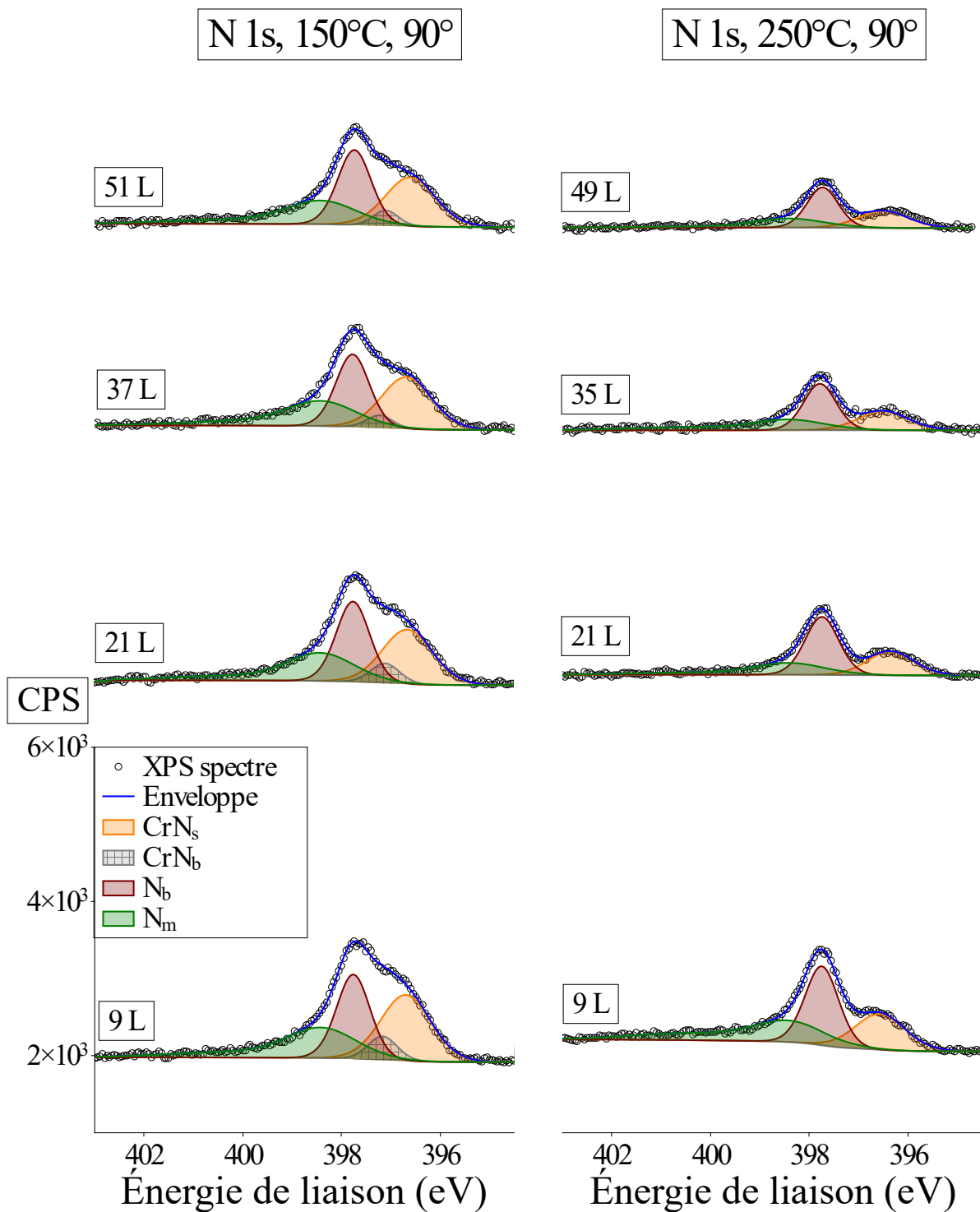


FIGURE A17 – Reconstruction des spectres XPS de la région N 1s à (a) 150°C, (b) 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 9 à 49(51) L, avec angle d’émission de 90°. Les composantes de N sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée ; l’enveloppe indique la somme de tous les pics des composantes ; les points représentent les spectres mesurés.

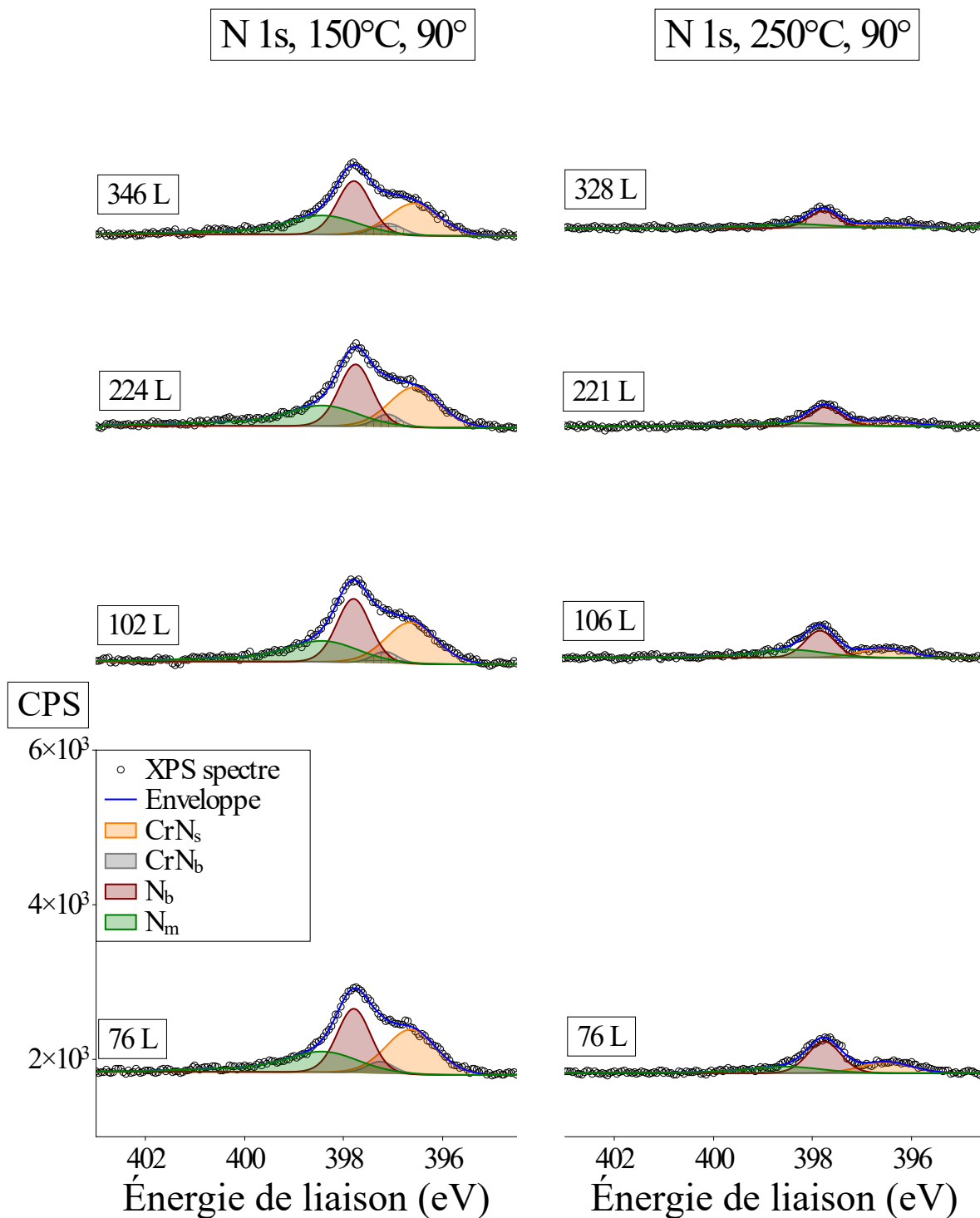


FIGURE A18 – Reconstruction des spectres XPS de la région N 1s à (a) 150°C, (b) 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 76 à 328(346) L, avec angle d’émission de 90°. Les composantes de N sont présentées sous la forme de sommes des pics principaux et de leurs pics satellites. Chaque composante est représentée par une zone colorée et ombrée; l’enveloppe indique la somme de tous les pics des composantes; les points représentent les spectres mesurés.

## A2 Spectres XPS Ni 2p et O 1s sans décomposition

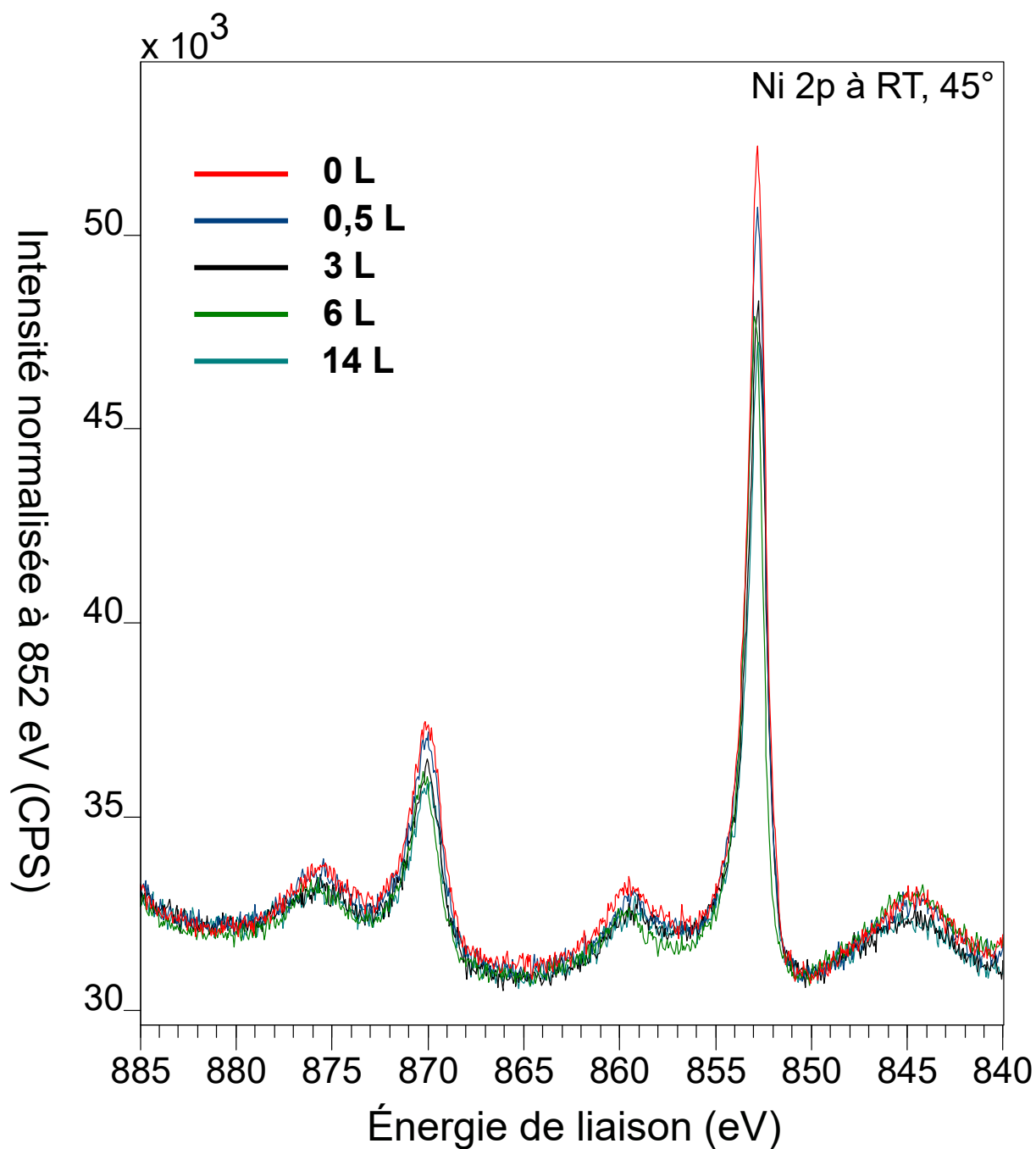


FIGURE A19 – Spectres XPS de la région Ni 2p sans décomposition à RT de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 0 à 14 L, avec angle d’émission de 45°.



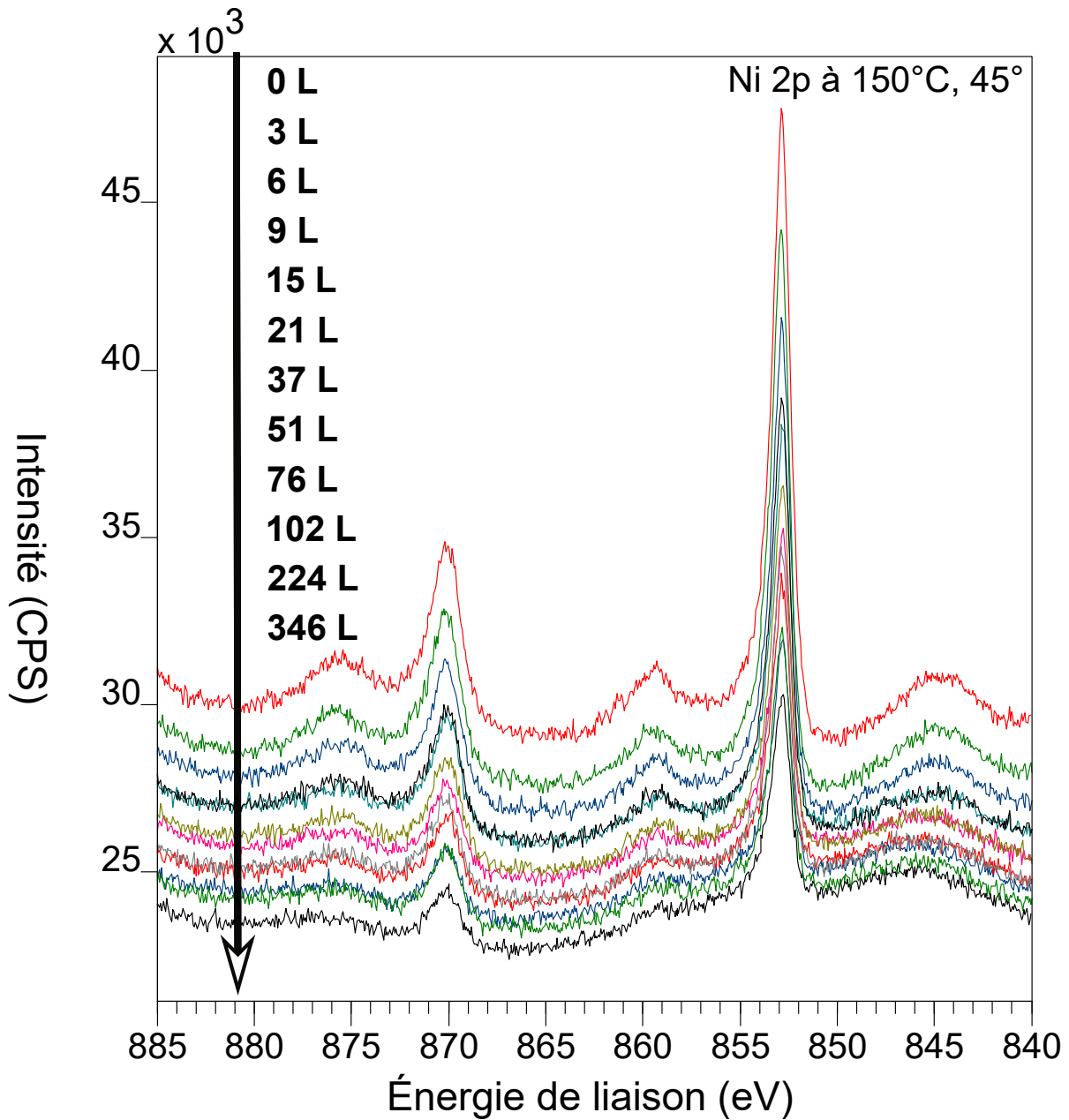


FIGURE A20 – Spectres XPS de la région Ni 2p sans décomposition à 150°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 0 à 346 L, avec angle d’émission de 45°.

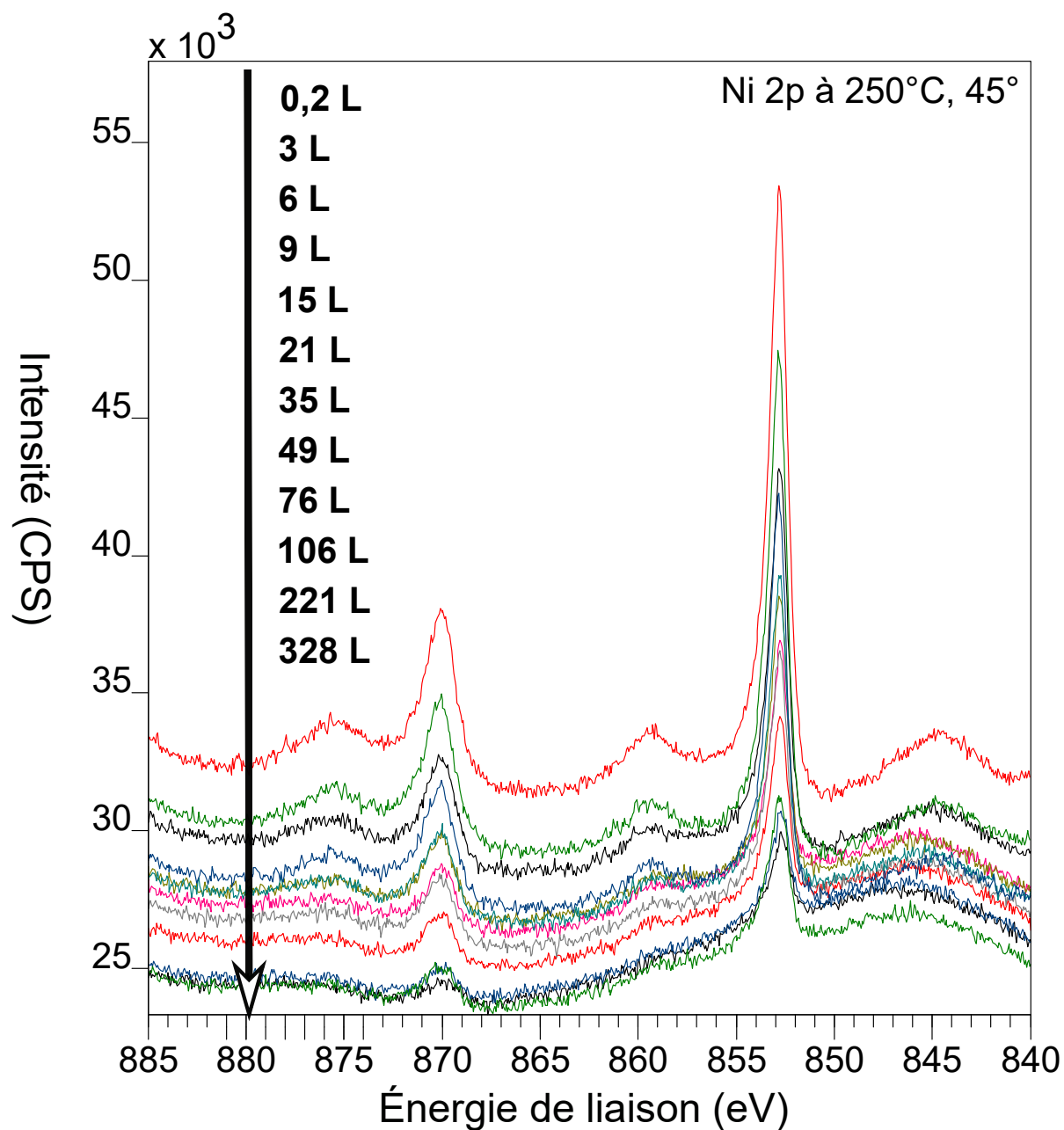


FIGURE A21 – Spectres XPS de la région Ni 2p sans décomposition à 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 0,2 à 328 L, avec angle d’émission de 45°.

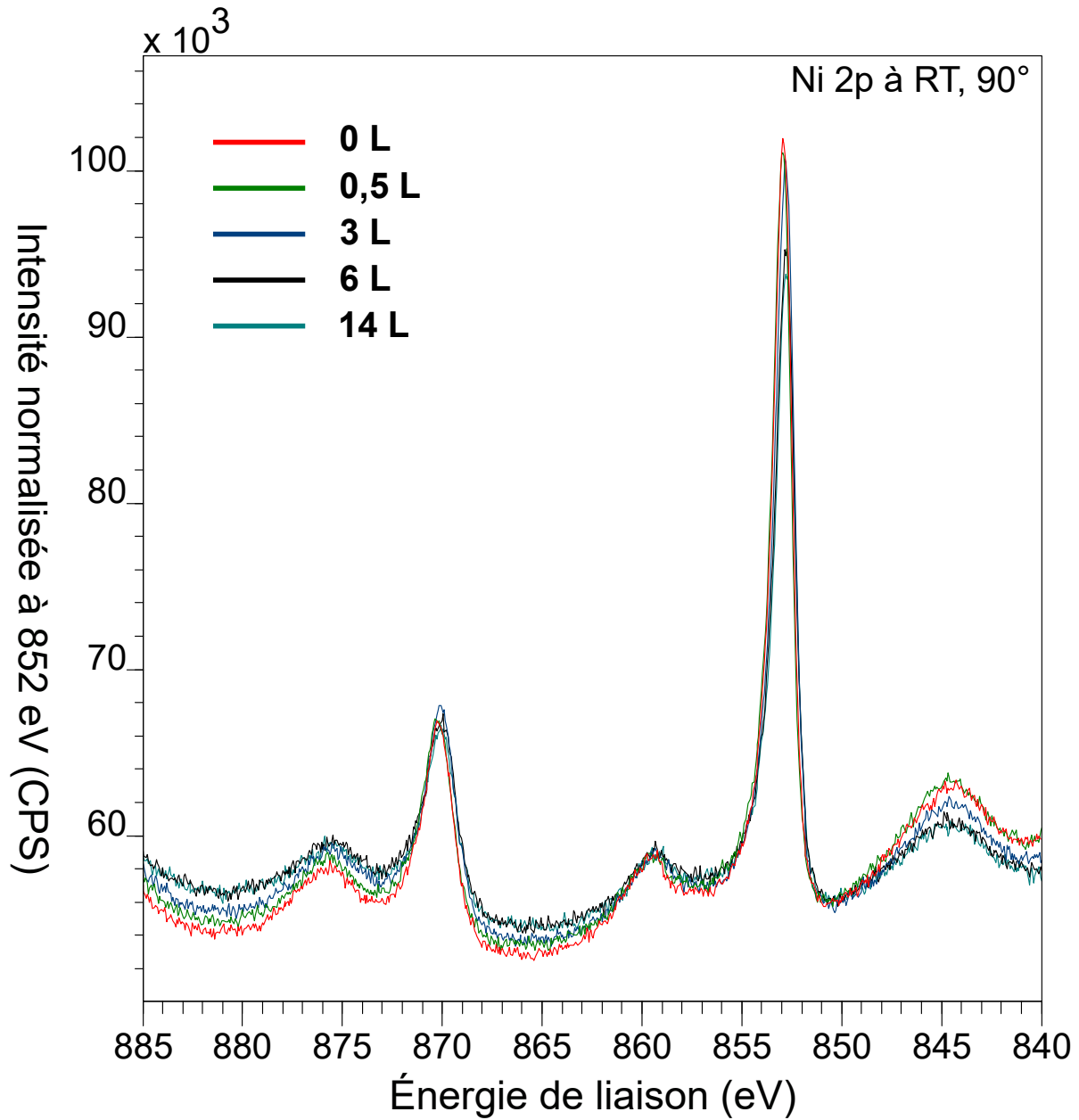


FIGURE A22 – Spectres XPS de la région Ni 2p sans décomposition à RT de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 0 à 14 L, avec angle d’émission de 90°.

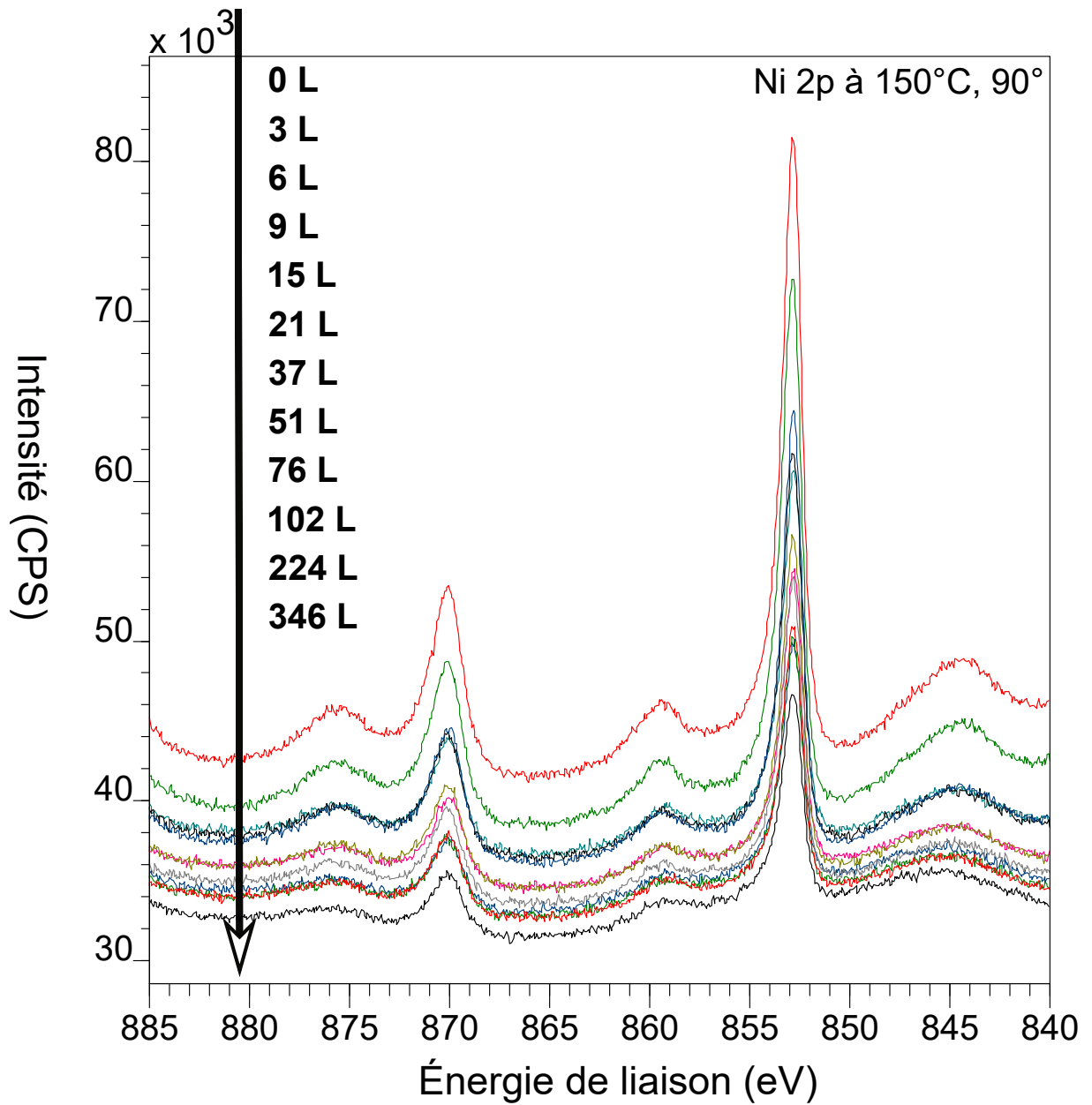


FIGURE A23 – Spectres XPS de la région Ni 2p sans décomposition à 150°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 0 à 346 L, avec angle d’émission de 90°.

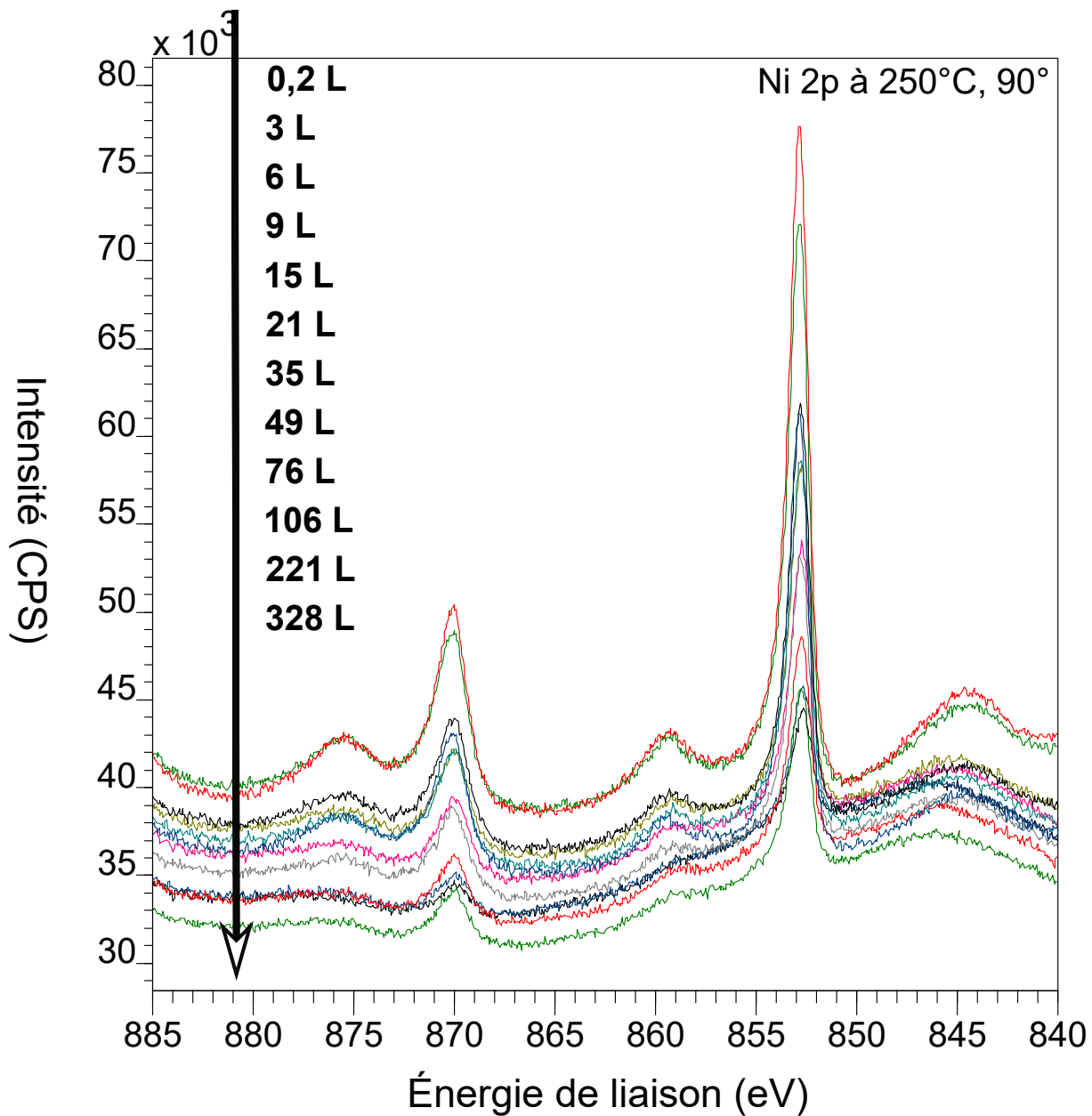


FIGURE A24 – Spectres XPS de la région Ni 2p sans décomposition à 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l'oxygène de 0,2 à 328 L, avec angle d'émission de 90°.

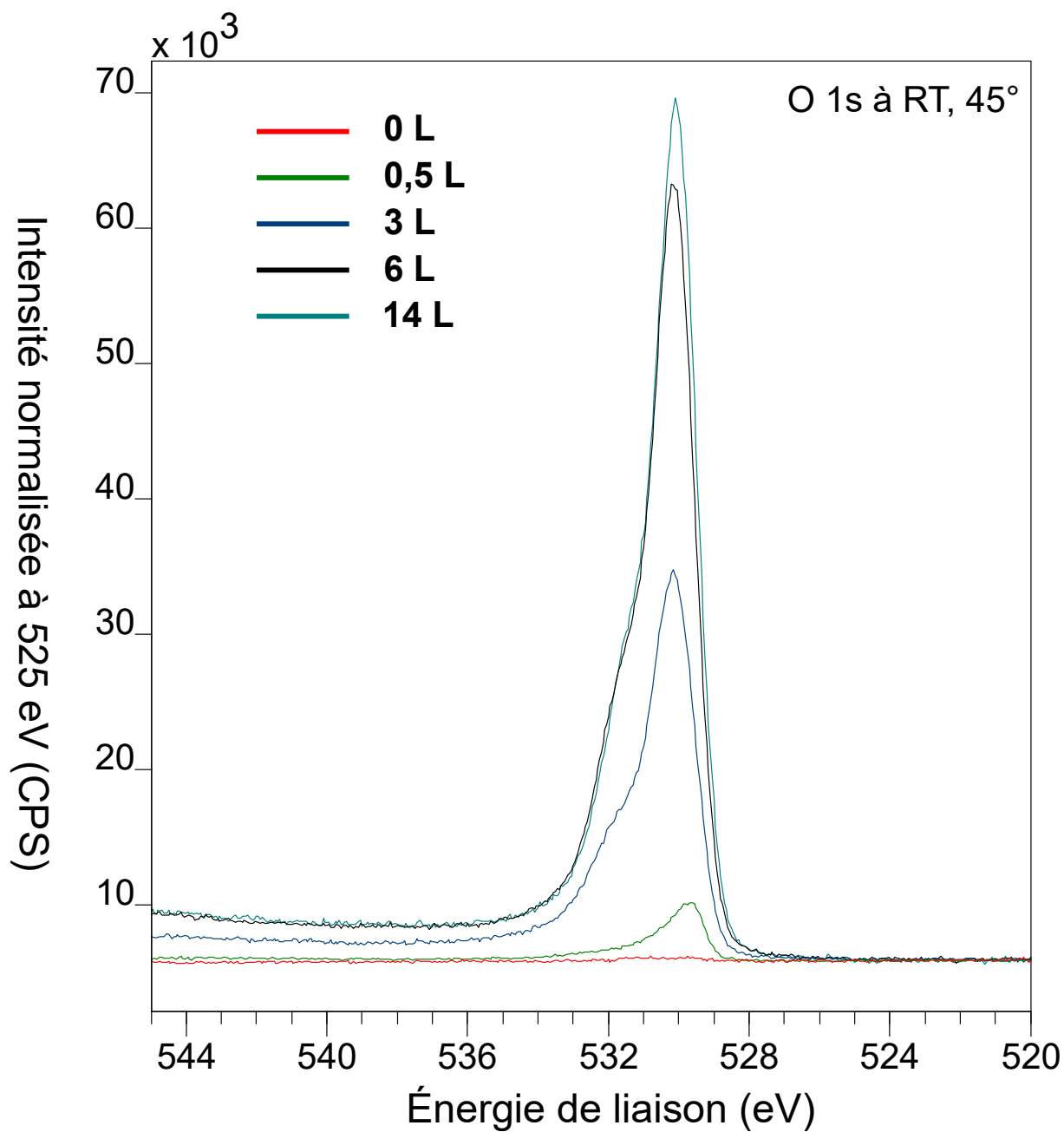


FIGURE A25 – Spectres XPS de la région O 1s sans décomposition à RT de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l'oxygène de 0 à 14 L, avec angle d'émission de 45°.

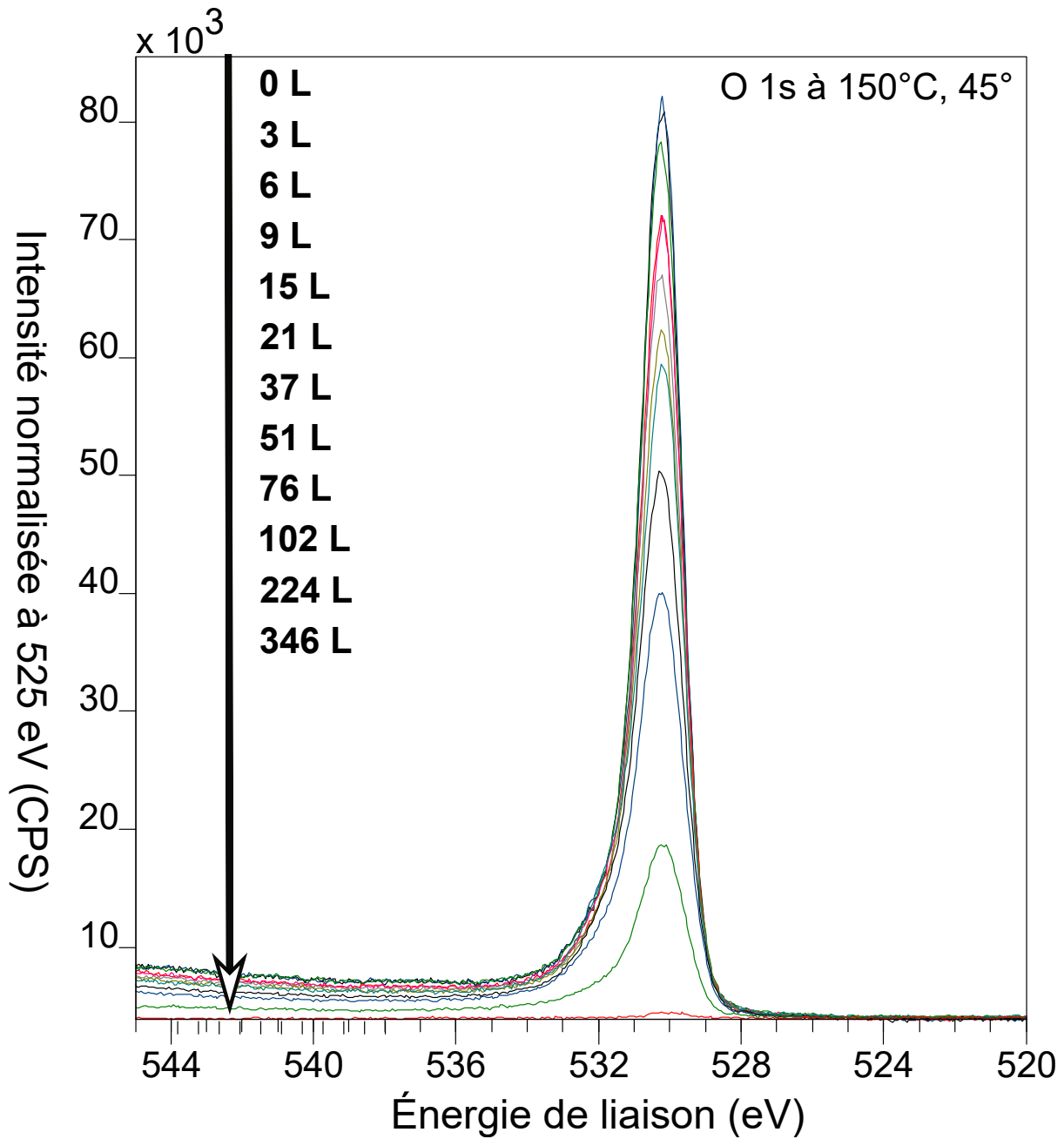


FIGURE A26 – Spectres XPS de la région O 1s sans décomposition à 150°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 0 à 346 L, avec angle d’émission de 45°.

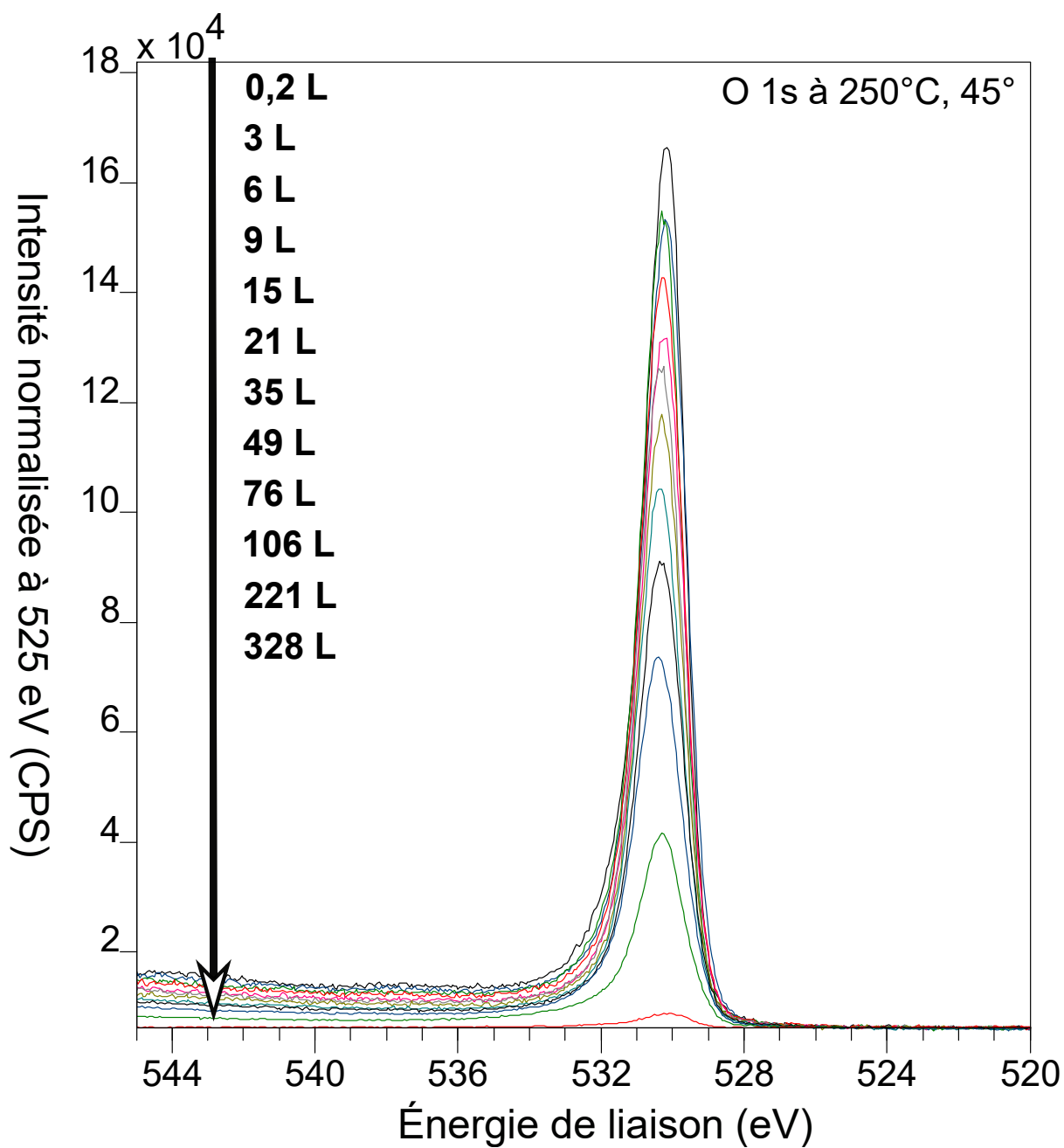


FIGURE A27 – Spectres XPS de la région Ni 2p sans décomposition à 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 0,2 à 328 L, avec angle d’émission de 45°.



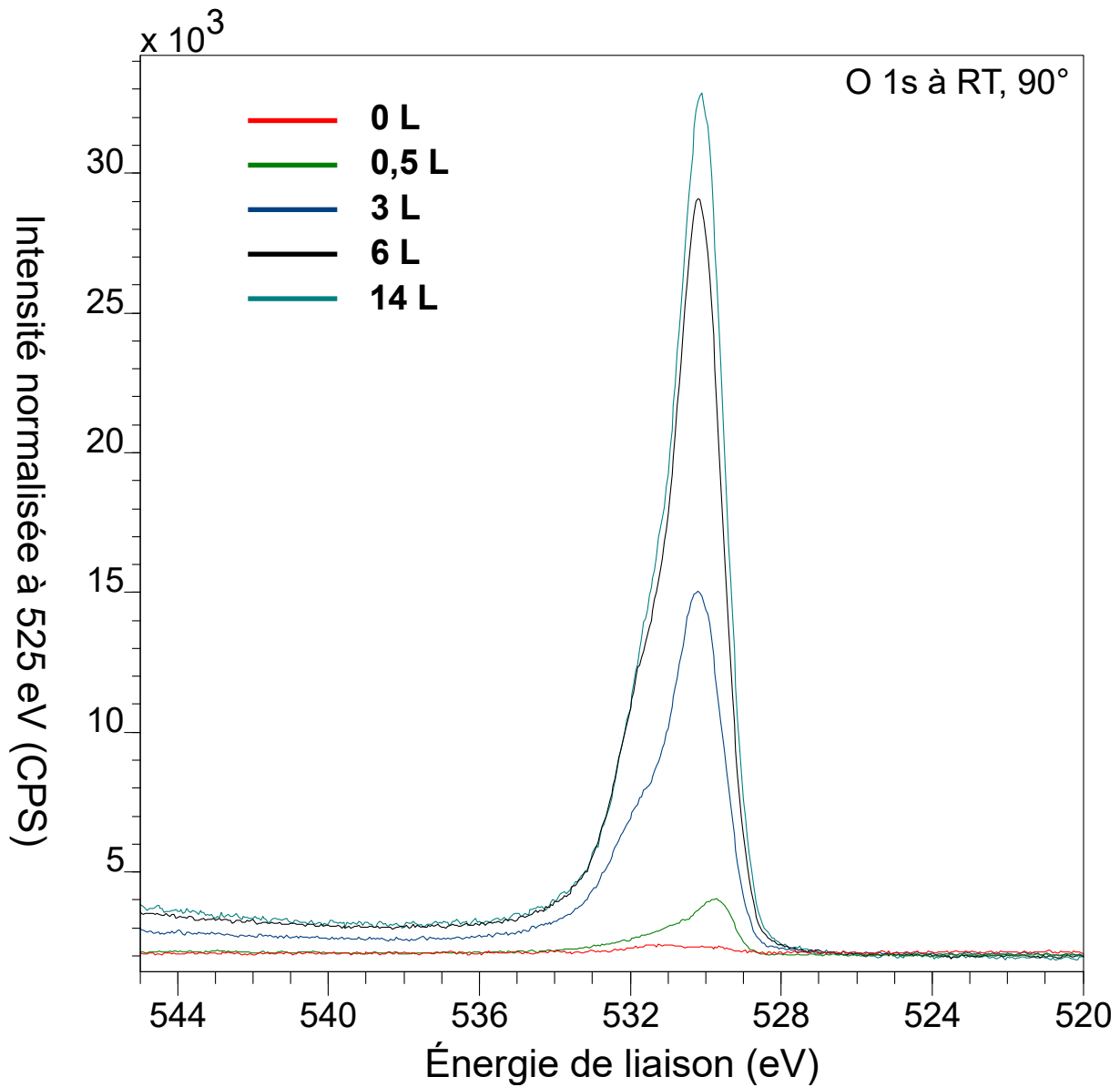


FIGURE A28 – Spectres XPS de la région O 1s sans décomposition à RT de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 0 à 14 L, avec angle d’émission de 90°.

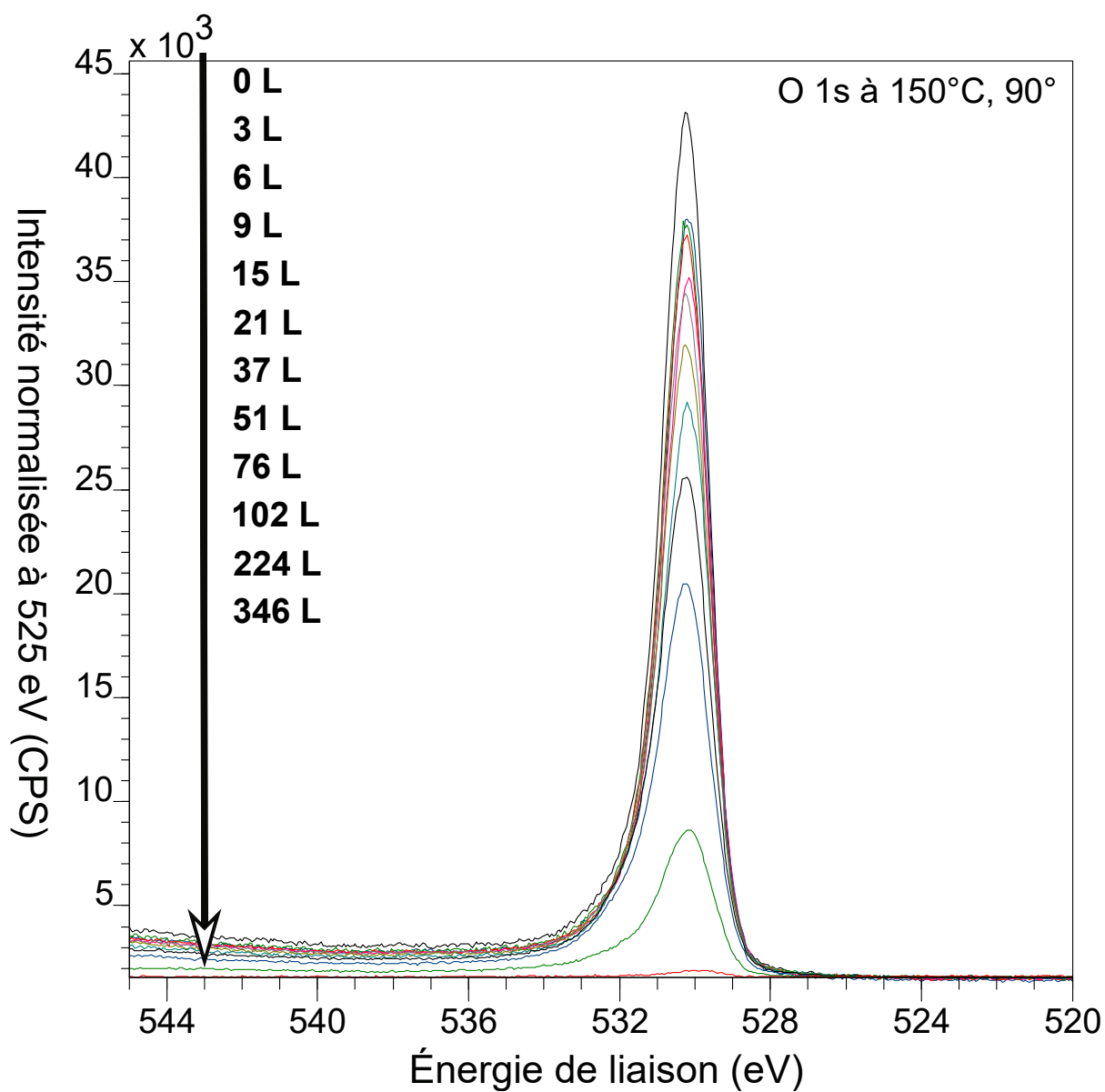


FIGURE A29 – Spectres XPS de la région Ni 2p sans décomposition à 150°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 0 à 346 L, avec angle d’émission de 90°.

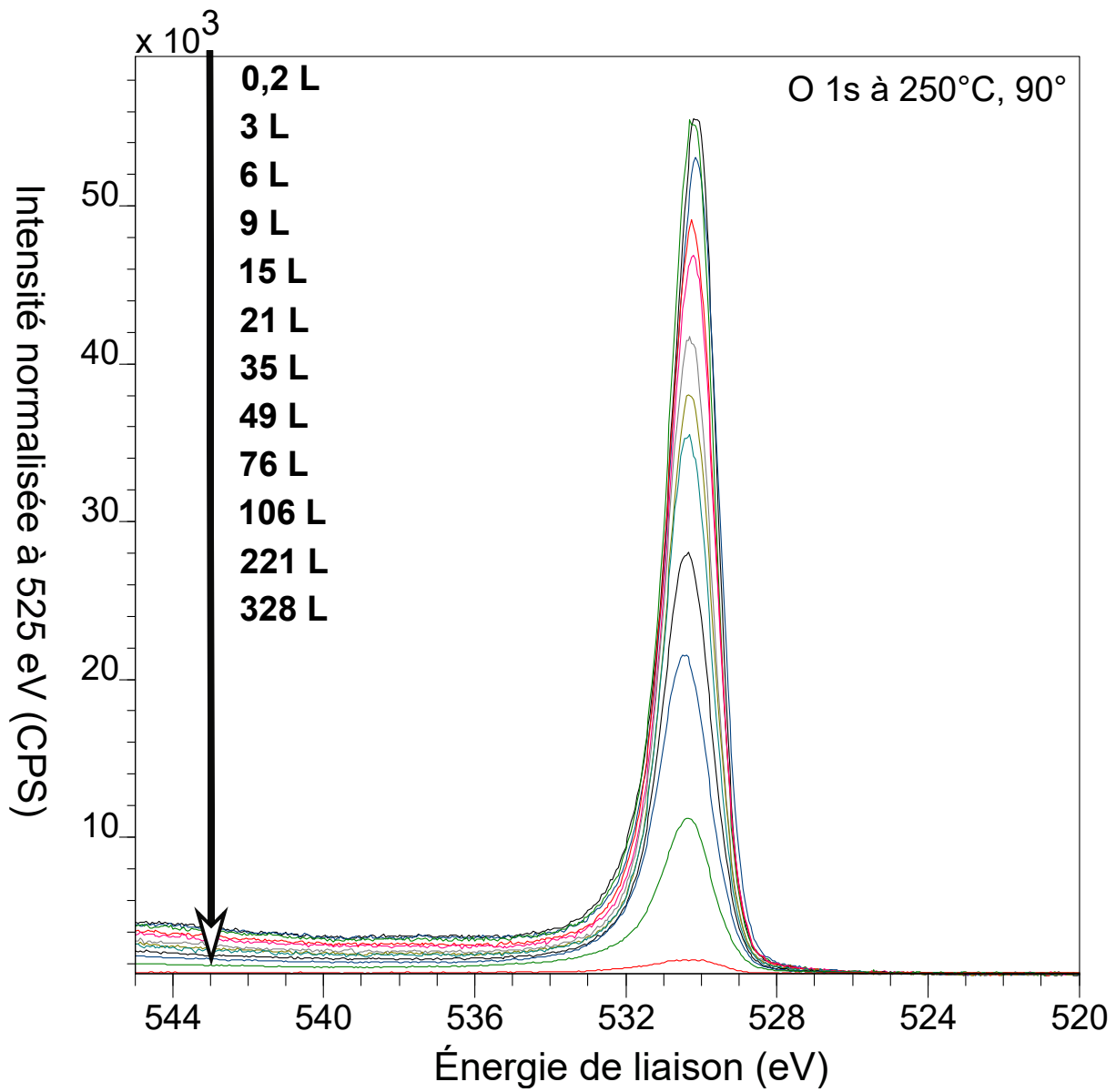


FIGURE A30 – Spectres XPS de la région Ni 2p sans décomposition à 250°C de Fe-18Cr-13Ni(100) exposée à l’oxygène de 0,2 à 328 L, avec angle d’émission de 90°.

## **A3 Tableau de concentrations des composantes**

TABLEAU A1 – Concentrations atomiques relatives des composants de Fe, Cr, Ni, O et N après différentes exposition à l'oxygène. Fe% + Cr% + Ni% + O% + N% = 100%, avec l'incertitude de 1%. L'angle d'émission est 45°

Température	Exposition (L)	Concentration relative (%at.) à 45°														
		Fe 2p	Fe <sup>0</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cr 2p	Cr <sup>0</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>ox</sup>	Cr-N	Ni 2p	O 1s	N 1s	CrN <sub>s</sub>	N <sub>v</sub>	CrN <sub>v</sub>
RT	0	53,9	53,9	0,0	0,0	28,8	28,4	0,0	0,4	8,4	0,0	8,9	0,2	1,7	5,4	1,5
	3	51,5	44,6	2,9	4,0	22,6	17,4	3,5	1,8	6,6	14,2	5,1	0,8	1,0	2,1	1,1
	6	35,0	27,6	2,4	5,0	21,7	7,8	10,5	3,4	5,0	34,7	3,7	1,6	0,8	0,5	0,8
	14	34,5	26,1	2,5	5,9	21,1	7,0	10,6	3,5	4,6	36,1	3,7	1,7	0,8	0,4	0,8
	460	29,4	22,0	1,6	5,7	23,5	6,8	12,9	3,9	3,4	39,0	4,7	1,9	1,0	0,6	1,1
	0	53,2	53,2	0,0	0,0	30,6	30,1	0,0	0,5	7,6	0,0	8,7	0,3	1,2	5,8	1,4
150°C	3	44,4	40,2	2,1	2,1	27,8	23,9	2,4	1,5	7,1	13,9	6,9	0,8	1,5	3,4	1,2
	6	37,2	31,2	2,3	3,7	24,1	11,1	9,9	3,3	5,0	28,6	5,3	1,7	1,4	1,0	1,2
	9	35,3	27,2	2,5	5,6	21,8	6,4	12,9	2,5	3,7	35,4	3,9	1,4	1,1	0,4	1,0
	15	33,1	23,6	2,4	7,2	19,4	4,9	12,3	2,2	3,5	40,6	3,4	1,2	1,0	0,4	0,9
	21	34,1	22,4	2,5	9,2	17,9	4,1	11,8	1,9	3,2	41,2	3,6	1,4	1,0	0,3	1,0
	37	34,6	20,8	2,5	11,3	18,0	3,9	12,4	1,8	3,3	41,1	3,1	1,1	0,9	0,3	0,8
	51	33,3	18,0	2,6	12,7	17,2	4,0	11,6	1,6	2,9	44,2	2,5	0,9	0,7	0,2	0,7
	76	32,9	17,5	2,6	12,8	16,8	3,7	11,7	1,4	3,0	44,2	3,2	1,0	1,0	0,3	0,9
	102	34,3	16,6	2,6	15,0	15,8	3,4	11,0	1,3	2,2	45,9	1,9	0,6	0,6	0,2	0,5
	224	33,9	14,6	2,5	16,8	14,0	2,7	10,1	1,2	2,1	47,9	2,1	0,7	0,6	0,2	0,6
	346	33,1	12,5	2,5	18,1	14,5	2,4	10,8	1,3	1,8	48,3	2,3	0,8	0,7	0,2	0,7
	250°C	0,2	52,5	51,2	0,6	0,6	28,2	27,9	0,0	0,3	8,4	1,9	9,0	0,2	1,2	6,3
3		43,3	39,0	2,2	2,1	25,1	19,8	4,1	1,1	6,4	19,8	5,5	0,7	1,9	1,6	1,3
6		37,3	28,6	2,7	6,0	21,5	7,8	12,7	1,0	5,0	32,8	3,5	0,8	1,5	0,2	1,0
9		37,6	25,8	3,2	8,6	18,6	4,8	13,0	0,8	3,7	37,7	2,4	0,6	1,1	0,0	0,7
15		36,4	21,2	3,6	11,6	16,8	3,9	12,2	0,7	2,9	41,5	2,3	0,7	1,0	0,0	0,7
21		36,2	18,3	4,2	13,7	15,8	3,3	11,9	0,6	2,9	43,3	1,9	0,5	0,9	0,0	0,5
35		36,5	14,4	4,7	17,4	14,9	2,8	11,6	0,5	2,1	45,2	1,2	0,4	0,5	0,0	0,3
49		37,8	12,8	5,1	19,9	12,6	2,2	10,0	0,4	2,1	46,1	1,4	0,4	0,6	0,0	0,4
76		36,8	9,3	5,1	22,4	11,5	1,7	9,4	0,4	1,9	48,8	1,1	0,3	0,5	0,0	0,2
106		35,7	6,3	4,5	25,0	10,2	1,4	8,5	0,3	1,4	52,2	0,5	0,1	0,2	0,0	0,2
221		38,4	3,6	5,7	29,1	6,9	0,7	6,0	0,2	1,4	52,8	0,5	0,1	0,2	0,0	0,2
328		38,2	2,2	5,2	30,8	6,1	0,6	5,4	0,1	1,0	54,3	0,4	0,1	0,2	0,0	0,1

TABLEAU A2 – Concentrations atomiques relatives des composantes de Fe, Cr, Ni, O et N après différentes exposition à l'oxygène. Fe% + Cr% + Ni% + O% + N% = 100%, avec l'incertitude de 1%. L'angle d'émission est 90°

Température	Exposition (L)	Concentration relative (%at.) à 90°														
		Fe 2p	Fe <sup>0</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cr 2p	Cr <sup>0</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>ox</sup>	Cr-N	Ni 2p	O 1s	N 1s	CrN <sub>s</sub>	N <sub>v</sub>	CrN <sub>v</sub>
RT	0	56,0	56,0	0,0	0,0	29,6	29,3	0,0	0,2	8,1	0,0	5,7	0,1	1,3	3,0	1,3
	3	51,1	46,1	2,7	2,4	23,0	18,9	2,3	1,7	6,9	14,4	4,6	0,8	1,1	1,7	1,0
	6	40,1	33,8	2,8	3,6	22,5	9,9	9,5	3,1	5,9	28,3	3,3	1,2	0,9	0,4	0,8
	14	39,8	32,7	2,7	4,5	21,1	8,7	9,3	3,1	5,3	30,6	3,2	1,3	0,8	0,3	0,8
	460	36,4	29,3	2,5	4,6	23,4	8,7	11,6	3,1	4,3	33,0	3,2	1,2	0,8	0,4	0,8
	0	60,7	60,7	0,0	0,0	26,0	25,6	0,0	0,4	8,6	0,0	4,8	0,2	0,8	2,9	0,8
150°C	3	53,8	48,7	2,7	2,4	24,5	21,8	1,2	1,4	7,5	9,9	4,4	0,6	1,2	1,6	1,0
	6	44,4	37,8	3,1	3,4	22,4	12,3	7,8	2,2	5,8	23,6	3,8	1,0	1,1	0,7	1,0
	9	40,2	32,2	3,1	4,9	22,0	8,4	11,0	2,6	5,0	29,7	3,2	1,2	1,0	0,2	0,8
	15	38,3	29,2	2,9	6,1	20,8	7,2	11,1	2,5	4,5	33,9	2,5	0,9	0,8	0,2	0,6
	21	37,9	27,7	3,1	7,2	20,1	6,5	11,5	2,0	4,6	34,6	2,8	0,9	0,9	0,2	0,8
	37	38,2	26,0	3,3	8,8	18,7	5,5	11,3	1,9	4,3	36,9	1,9	0,6	0,6	0,1	0,5
	51	36,4	24,2	2,6	9,5	18,8	5,4	11,6	1,8	3,9	38,8	2,2	0,7	0,7	0,1	0,6
	76	36,6	22,9	3,0	10,7	17,8	5,0	11,1	1,7	3,6	39,7	2,3	0,8	0,8	0,1	0,6
	102	37,7	22,8	2,9	11,9	17,3	4,6	11,2	1,5	3,4	39,6	2,0	0,7	0,7	0,1	0,6
	224	36,5	20,4	2,9	13,3	15,9	4,4	10,1	1,4	2,9	43,1	1,5	0,5	0,5	0,1	0,4
	346	36,6	18,7	3,1	14,8	15,6	4,0	10,5	1,2	2,7	43,4	1,7	0,5	0,6	0,1	0,5
	250°C	0,2	60,7	55,2	3,1	2,4	24,6	24,2	0,0	0,4	8,4	1,8	4,5	0,2	0,8	2,7
3		49,9	44,1	3,5	2,3	24,1	19,0	3,9	1,1	6,5	15,1	4,4	0,5	1,4	1,1	1,3
6		39,9	32,6	3,5	3,9	22,8	8,9	12,3	1,6	5,0	29,6	2,7	0,7	0,9	0,2	0,9
9		37,9	28,5	3,3	6,2	21,3	6,1	14,0	1,1	4,4	34,5	1,9	0,5	0,8	0,0	0,6
15		37,9	24,9	3,6	9,4	19,3	5,2	13,4	0,8	3,9	37,4	1,5	0,4	0,8	0,0	0,6
21		37,5	24,9	3,9	11,5	17,7	4,4	12,6	0,7	3,3	40,4	1,1	0,3	0,5	0,0	0,3
35		37,2	17,7	4,5	15,1	16,1	3,6	11,9	0,6	2,7	43,2	0,8	0,2	0,3	0,0	0,2
49		38,1	15,8	5,0	17,2	13,6	2,8	10,3	0,5	2,4	45,5	0,4	0,1	0,2	0,0	0,1
76		37,7	12,1	5,2	20,4	11,7	2,1	9,2	0,3	2,3	47,7	0,5	0,1	0,3	0,0	0,1
106		36,9	9,3	4,6	23,0	10,0	1,8	7,9	0,3	2,1	50,8	0,3	0,1	0,1	0,0	0,1
221		38,3	5,7	5,9	26,7	7,6	1,2	6,3	0,1	1,6	52,4	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1
328		38,0	4,0	5,3	28,8	6,6	0,9	5,5	0,1	1,0	54,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1



---

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. C. Organisation.  
URL <http://corrosion.org/>
- [2] D. Macdonald, Passivity - The key to our metals-based civilization, *Pure and Applied Chemistry* 71 (1999) 951 – 978.
- [3] H.-H. Strehblow, V. Maurice, P. Marcus, Passivity of metals, in : P. Marcus (Ed.), in : *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, third edition, Taylor and Francis, CRC Press, 2011, pp. 235–326.
- [4] P. Marcus, V. Maurice, Oxide Passive Films and Corrosion Protection, in : G. Pacchioni, S. Valeri (Eds.), *Science and Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012, pp. 119–144.
- [5] V. Maurice, W. P. Yang, P. Marcus, XPS and STM study of passive films formed on Fe-22Cr(110) single-crystal surfaces, *Journal of The Electrochemical Society* 143 (1996) 1182 – 1200.
- [6] P. Marcus, M. E. Bussell, XPS study of the passive films formed on nitrogen-implanted austenitic stainless steels, *Applied Surface Science* 59 (1) (1992) 7 – 21.
- [7] I. Olefjord, The passive state of stainless steels, *Materials Science and Engineering* 42 (C) (1980) 161 – 171.
- [8] I. Olefjord, B. O. Elfstrom, Composition of the surface during passivation of stainless steel, *Corrosion* 38 (1) (1982) 46 – 52.
- [9] I. Olefjord, B. O. Elfstrom, Investigation by ESCA of the passive film formed on austenitic stainless steel in oxygenated water, *EUROCOR'77, Eur. Congr. on Met. Corros., 92nd Event of the Eur. Fed. of Corros.* (1977) 21 – 28.
- [10] C. R. Clayton, G. P. Halada, J. R. Kearns, Passivity of high-nitrogen stainless alloys : the role of metal oxyanions and salt films, *Materials Science and Engineering : A* 198 (1) (1995) 135 – 144.
- [11] A. R. Brooks, C. R. Clayton, K. Doss, Y. C. Lu, On the role of Cr in the passivity of stainless steel, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2459 – 2464.
- [12] J. E. Castle, C. R. Clayton, The use of in the X-ray photo-electron spectroscopy analyses of passive layers on stainless steel, *Corrosion Science* 17 (1) (1977) 7 – 26.



- [13] C. O. A. Olsson, D. Landolt, Passive films on stainless steels - Chemistry, structure and growth, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1093–1104.
- [14] H.-H. Strehblow, Passivity of metals studied by surface analytical methods, a review, *Electrochimica Acta* 212 (2016) 630 – 648.
- [15] T. Massoud, V. Maurice, L. H. Klein, A. Seyeux, P. Marcus, Nanostructure and local properties of oxide layers grown on stainless steel in simulated pressurized water reactor environment, *Corrosion Science* 84 (2014) 198 – 203.
- [16] V. Maurice, H. Peng, L. H. Klein, A. Seyeux, S. Zanna, P. Marcus, Effects of molybdenum on the composition and nanoscale morphology of passivated austenitic stainless steel surfaces, *Faraday Discussion* 180 (2015) 151–170.
- [17] H. Ali-Löytty, P. Jussila, M. Hirsimäki, M. Valden, Influence of CrN surface compound on the initial stages of high temperature oxidation of ferritic stainless steel, *Applied Surface Science* 257 (17) (2011) 7783 – 7791.
- [18] P. Jussila, K. Lahtonen, M. Lampimäki, M. Hirsimäki, M. Valden, Influence of minor alloying elements on the initial stages of oxidation of austenitic stainless steel materials, *Surface and Interface Analysis* 40 (8) (2008) 1149–1156.
- [19] P. Jussila, H. Ali-Löytty, K. Lahtonen, M. Hirsimäki, M. Valden, Inhibition of initial surface oxidation by strongly bound hydroxyl species and Cr segregation : H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> adsorption on Fe-17Cr, *Surface Science* 603 (19) (2009) 3005 – 3010.
- [20] V. Maurice, W. P. Yang, 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.
- [21] M. Lampimäki, K. Lahtonen, P. Jussila, M. Hirsimäki, M. Valden, Morphology and composition of nanoscale surface oxides on Fe-20Cr-18Ni(111) austenitic stainless steel, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 154 (3) (2007) 69 – 78.
- [22] M. Aronniemi, J. Sainio, J. Lahtinen, Chemical state quantification of iron and chromium oxides using XPS : the effect of the background subtraction method, *Surface Science* 578 (1–3) (2005) 108 – 123.
- [23] T. Yamashita, P. Hayes, Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials, *Applied Surface Science* 254 (8) (2008) 2441 – 2449.
- [24] B. P. Payne, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre, X-ray photoelectron spectroscopy studies of reactions on chromium metal and chromium oxide surfaces, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 184 (1–2) (2011) 29 – 37.
- [25] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides : Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Applied Surface Science* 257 (7) (2011) 2717 – 2730.
- [26] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, N. S. McIntyre, Activation energies for the oxidation of iron by oxygen gas and water vapour, *Surface Science* 574 (2–3) (2005) 317 – 321.

- [27] A. M. Salvi, J. E. Castle, J. F. Watts, E. Desimoni, Peak fitting of the chromium 2p XPS spectrum, *Applied Surface Science* 90 (3) (1995) 333 – 341.
- [28] J. E. Castle, H. Chapman-Kpodo, A. Proctor, A. M. Salvi, Curve-fitting in XPS using extrinsic and intrinsic background structure, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 106 (1) (2000) 65 – 80.
- [29] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, R. L. Nutall, The NBS tables of chemical thermodynamic properties, *Journal of Physical Chemistry : Ref. Data*, 11, Suppl. 2.
- [30] G. Allen, S. Harris, J. Jutson, J. Dyke, A study of a number of mixed transition metal oxide spinels using X-ray photoelectron spectroscopy, *Applied Surface Science* 37 (1) (1989) 111–134.
- [31] L. Ma, F. Wiame, V. Maurice, P. Marcus, New insight on early oxidation stages of austenitic stainless steel from in situ XPS analysis on single-crystalline Fe-18Cr-13Ni(100), *Corrosion Science* 140 (2018) 205–216.
- [32] J. R. Lince, S. V. Didziulis, D. K. Shuh, T. D. Durbin, J. A. Yarmoff, Interaction of O<sub>2</sub> with the Fe<sub>0.84</sub>Cr<sub>0.16</sub>(001) surface studied by photoelectron spectroscopy, *Surface Science* 277 (1) (1992) 43 – 63.
- [33] L. Ma, F. Wiame, V. Maurice, P. Marcus, Origin of nanoscale heterogeneity in the surface oxide film protecting stainless steel against corrosion, *npj Materials Degradation* 3 (29) (2019) 1–9.
- [34] H. Fujiyoshi, T. Matsui, J. Yuhara, Segregation and morphology on the surface of ferritic stainless steel (001), *Applied Surface Science* 258 (19) (2012) 7664 – 7667.
- [35] P. C. J. Graat, M. A. J. Somers, Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra, *Applied Surface Science* 100/101 (1996) 36 – 40.
- [36] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, N. S. McIntyre, Studies of the oxidation of iron by water vapour using X-ray photoelectron spectroscopy and QUASES, *Surface Science* 572 (2–3) (2004) 217 – 227.
- [37] T.-C. Lin, G. Seshadri, J. A. Kelber, A consistent method for quantitative XPS peak analysis of thin oxide films on clean polycrystalline iron surfaces, *Applied Surface Science* 119 (1–2) (1997) 83 – 92.
- [38] P. Graat, M. Somers, Quantitative analysis of overlapping XPS peaks by spectrum reconstruction : Determination of the thickness and composition of thin iron oxide films, *Surface and interface analysis* 26 (1998) 773 – 782.
- [39] D. J. Coates, A. Hendry, The effect of dispersed nitrides on the oxidation of ferritic alloys, *Corrosion Science* 22 (10) (1982) 973 – 989.
- [40] S. J. Roosendaal, A. M. Vredenberg, F. H. P. M. Habraken, The influence of adsorbed N in the initial stages of oxidation of iron, *Surface Science* 402–404 (1998) 135 – 139.

- [41] D. J. Coates, B. Mortimer, A. Hendry, The oxidation and corrosion resistance of nitrided iron alloys, *Corrosion Science* 22 (10) (1982) 951 – 972.
- [42] H. J. Grabke, R. Dennert, B. Wagemann, The effect of S, N, and C on the oxidation of Ni-%20Cr and Fe-%20Cr, *Oxidation of Metals* 47 (5-6) (1997) 495 – 506.
- [43] ArcelorMittal, L'acier inoxydable dans la construction, Techreport.
- [44] N. Baddoo, Stainless steel in construction : A review of research, applications, challenges and opportunities, *Journal of Constructional Steel Research* 64 (2008) 1199–1206.
- [45] D. Talbot, J. Talbot, *Corrosion and anti-corrosives*, Boca Raton : CRC Press, c1998, 1998.
- [46] W. Weiss, W. Ranke, Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers, *Progress in Surface Science* 70 (1) (2002) 1 – 151.
- [47] T. Massoud, Nanostructure et propriétés électroniques locales des couches passives sur nickel et acier inoxydable, Thèse Université Pierre et Marie Curie (2012).
- [48] J. O. Artman, J. C. Murphy, S. Foner, Magnetic anisotropy in antiferromagnetic corundum-type sesquioxides, *Physical Review* 138 (1965) A912–A917.
- [49] Ø. Borck, E. Schröder, Adsorption of methanol and methoxy on the  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface, *Journal of Physics : Condensed Matter* 18 (48) (2006) 10751–10763.
- [50] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, N. S. McIntyre, Examination of the oxidation of iron by oxygen using X-ray photoelectron spectroscopy and QUASES, *Surface Science* 565 (2–3) (2004) 151 – 162.
- [51] H. J. Mathieu, M. Datta, D. Landolt, Thickness of natural oxide films determined by AES and XPS with/without sputtering, *Journal of Vacuum Science & Technology* 3 (1985) 331–335.
- [52] G. Bhargava, I. Gouzman, C. M. Chun, T. A. Ramanarayanan, S. L. Bernasek, Characterization of the “native” surface thin film on pure polycrystalline iron : a high resolution XPS and TEM study, *Applied Surface Science* 253 (9) (2007) 4322 – 4329.
- [53] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, N. S. McIntyre, S. Tougaard, W. N. Lennard, Use of QUASIES/XPS measurements to determine the oxide composition and thickness on an iron substrate, *Surface and Interface Analysis* 36 (7) (2004) 632 – 639.
- [54] R. Davies, D. Edwards, J. Gräfe, L. Gilbert, P. Davies, G. Hutchings, M. Bowker, The oxidation of Fe(111), *Surface Science* 605 (17–18) (2011) 1754 – 1762.
- [55] S. J. Roosendaal, B. van Asselen, J. W. Elsenaar, A. M. Vredenberg, F. H. P. M. Habraken, The oxidation state of Fe(100) after initial oxidation in O<sub>2</sub>, *Surface science* (1999) 329 – 337.
- [56] F. Qin, N. P. Magtoto, M. Garza, J. A. Kelber, Oxide film growth on Fe(111) and scanning tunneling microscopy induced high electric field stress in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe(111), *Thin Solid Films* 444 (1–2) (2003) 179 – 188.

- [57] M. S. Xue, S. Wang, K. H. Wu, J. D. Guo, Q. L. Guo, Surface structural evolution in iron oxide thin films, *Langmuir* 27 (1) (2011) 11 – 14.
- [58] M. Soldemo, Y. Niu, A. Zakharov, E. Lundgren, J. Weissenrieder, A well-ordered surface oxide on Fe(110), *Surface Science* 639 (2015) 13 – 19.
- [59] T. Ossowski, A. Kiejna, Oxygen adsorption on Fe(110) surface revisited, *Surface Science* 637–638 (2015) 35 – 41.
- [60] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, X. R. Nóvoa, G. Pena, M. C. Pérez, Characterisation of the electrochemical behaviour of cerium implanted stainless steels, *Electrochimica Acta* 47 (13–14) (2002) 2215 – 2222.
- [61] F. Fehlner, M. Graham, *Thin Oxide Film Formation on Metals*, 2002, pp. 171–187.
- [62] A. Greeff, C. Louw, H. Swart, The oxidation of industrial FeCrMo steel, *Corrosion Science* 42 (10) (2000) 1725 – 1740.
- [63] H. J. Mathieu, D. Landolt, An investigation of thin oxide films thermally grown in situ on Fe<sub>24</sub>Cr and Fe<sub>24</sub>Cr<sub>11</sub>Mo by Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, *Corrosion Science* 26 (7) (1986) 547–559.
- [64] E. Park, B. Hüning, M. Spiegel, Evolution of near-surface concentration profiles of Cr during annealing of Fe-15Cr polycrystalline alloy, *Applied Surface Science* 249 (1–4) (2005) 127 – 138.
- [65] A. S. Vanini, J.-P. Audouard, P. Marcus, The role of nitrogen in the passivity of austenitic stainless steels, *Corrosion Science* 36 (11) (1994) 1825–1834.
- [66] J. Yuhara, T. Matsui, The role of nitrogen in the preferential chromium segregation on the ferritic stainless steel (111) surface, *Applied Surface Science* 256 (11) (2010) 3438 – 3442.
- [67] J. A. Bardwell, B. MacDougall, M. J. Graham, Use of <sup>18</sup>O/SIMS and electrochemical techniques to study the reduction and breakdown of passive oxide films on iron, *Journal of the Electrochemical Society* 135 (1988) 413–418.
- [68] A. J. Davenport, M. Sansone, High resolution *in situ* XANES investigation of the nature of the passive film on iron in a pH 8.4 borate buffer, *Journal of the Electrochemical Society* 142 (1995) 725–730.
- [69] C. L. Foley, J. Kruger, C. J. Bechtoldt, Electron diffraction studies of active, passive, and transpassive oxide films formed on iron, *Journal of the Electrochemical Society* 114 (1967) 994–1001.
- [70] S. Harutama, T. Tsuru, Changes in the conductance of passivated iron thin films during galvanostatic cathodic reduction, *Corrosion Science* 13 (1973) 275–285.
- [71] M. Nagayama, M. Cohen, The anodic oxidation of iron in a neutral solution. I. The nature and composition of the passive film, *Journal of the Electrochemical Society* 109 (1962) 781–790.

- [72] M. Nagayama, M. Cohen, The anodic oxidation of iron in a neutral solution. II. Effect of ferrous ion and pH on the behavior of passive iron, *Journal of the Electrochemical Society* 110 (1963) 670–680.
- [73] K. Ogura, T. Majima, Formation and reduction of the passive film on iron in phosphate-borate buffer solution, *Electrochimica Acta* 23 (1978) 1361–1365.
- [74] K. Ogura, K. Sato, Cathodic dissolution of the passive film on iron. I. Kinetics and mechanism, *Electrochimica Acta* 25 (1980) 857–862.
- [75] N. Sato, K. Kudo, T. Noda, Single layer of the passive film on Fe, *Corrosion Science* 10 (1970) 785–794.
- [76] M. Buchler, P. Schmuki, H. Bohni, Formation and dissolution of the passive film on iron studied by a light reflectance technique, *Journal of the Electrochemical Society* 1443 (1997) 2307–2312.
- [77] T. P. Moffat, H. Yang, F.-R. F. Fan, A. J. Bard, Electron-transfer reactions on passive chromium, *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992) 3158–3167.
- [78] T. P. Moffat, R. M. Latanision, An electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopy study of the passive state of chromium, *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992) 1869–1879.
- [79] M. Okuyama, M. Kawakami, K. Ito, Anodic dissolution of chromium in acidic sulphate solutions, *Electrochimica Acta* 30 (1985) 757–765.
- [80] G. Bouyssoux, M. Romand, H. D. Polaschegg, J. T. Calow, XPS and AES studies of anodic passive films grown on chromium electrodes in sulphuric acid baths, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 11 (1977) 185–196.
- [81] V. Maurice, W. P. Yang, P. Marcus, XPS and STM investigation of the passive film formed on Cr(110) single-crystal surfaces, *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994) 3016–3027.
- [82] C. A. Melendres, M. Pankuch, Y. S. Li, R. L. Knight, Surface enhanced raman spectroelectrochemical studies of the corrosion films on iron and chromium aqueous solution environment, *Electrochimica Acta* 37 (1992) 2747–2754.
- [83] M. Seo, R. Saito, N. Sato, Ellipsometry and Auger analysis of chromium surfaces passivated in acidic and neutral aqueous solutions, *Journal of the Electrochemical Society* 127 (1980) 1909–1912.
- [84] N. M. D. Brown, H. X. You, The observation of the structure of the natural oxide layer on a Cr(110) surface by scanning tunneling microscopy, *Surface Science* 233 (1990) 317–322.
- [85] P. Schmuki, S. Virtanen, A. J. Davenport, C. M. Vitus, Transpassive dissolution of Cr and sputter-deposited Cr oxides studied by *in situ* X-Ray Near-Edge Spectroscopy, *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996) 3997–4005.
- [86] S. Haupt, H.-H. Strehblow, Combined electrochemical and surface analytical investigations of the formation of passive layers, *Corrosion Science* 29 (1989) 163–182.

- [87] P. Delichere, A. H.-L. Goff, N. Yu, Identification by *in situ* Raman spectroscopy of the films grown during the polarization of nickel in sulfuric solutions, *Journal of the Electrochemical Society* 133 (1986) 2106–2107.
- [88] H.-W. Hoppe, H.-H. Strehblow, XPS and UPS examinations of the formations of passive layers on Ni in 1 M sodium hydroxide and 0.5 M sulphuric acid, *Surface and interface analysis* 14 (1989) 121–131.
- [89] H.-W. Hoppe, H.-H. Strehblow, XPS and UPS examinations of passive layers on Ni and Fe<sub>53</sub>Ni, *Corrosion Science* 31 (1990) 167–177.
- [90] O. M. Magnussen, J. Scherer, B. M. Ocko, R. J. Behm, *In situ* X-ray scattering study of the passive film on Ni(111) in sulfuric acid solution, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 1222–1226.
- [91] P. Marcus, J. Oudar, I. Olefjord, XPS study of the passive film on nickel, *Journal de microscopie et de spectroscopie électroniques* 4 (1979) 63–72.
- [92] P. Marcus, J. M. Herbelin, The entry of chloride ions into passive films on nickel studied by spectroscopic (ESCA) and nuclear (<sup>36</sup>Cl radiotracer) methods, *Corrosion Science* 34 (1993) 1123–1145.
- [93] J. Scherer, B. M. Ocko, O. M. Magnussen, Structure, dissolution, and passivation of Ni(111) electrodes in sulfuric acid solution : an *in situ* STM, X-ray scattering, and electrochemical study, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1169–1191.
- [94] D. Zuili, V. Maurice, 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.
- [95] V. Maurice, H. Talah, P. Marcus, *Ex situ* STM imaging with atomic resolution of Ni(111) electrodes passivated in sulfuric acid, *Surface Science Letters* 284 (1993) 431–436.
- [96] B. MacDougall, M. Cohen, Anodic oxide films on nickel in acid solutions, *Journal of the Electrochemical Society* 123 (1976) 191–197.
- [97] B. MacDougall, M. Cohen, Mechanism of the anodic oxidation of nickel, *Journal of the Electrochemical Society* 123 (1976) 1783–1789.
- [98] D. F. Mitchell, G. I. Sproule, M. J. Graham, Measurement of hydroxyl ions in thin passive oxide films using secondary ion mass spectrometry, *Applications of Surface Science* 21 (1985) 199–209.
- [99] F. T. Wagner, T. E. Moylan, Electrochemically and UHV-grown passive layers on Ni(100) : A comparison by ac impedance, XPS, LEED and HREELS, *Journal of the Electrochemical Society* 136 (1989) 2498–2506.
- [100] D. Zuili, V. Maurice, 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* 103 (1999) 7896–7905.

- [101] B. MacDougall, M. Cohen, Anodic oxidation of nickel in neutral sulfate solution, *Journal of the Electrochemical Society* 121 (1974) 1152–1159.
- [102] K. Hashimoto, K. Asami, A. Kawashima, H. Habazaki, E. Akiyama, The role of corrosion-resistant alloying elements in passivity, *Corrosion Science* 49 (1) (2007) 42 – 52.
- [103] P. Marcus, I. Olefjord, Round robin on combined electrochemical and AES/ESCA characterization of the passive films on FeCr and FeCrMo alloys, *Corrosion Science* 28 (6) (1988) 589 – 602.
- [104] W. P. Yang, D. Costa, 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 (1994) 2669–2676.
- [105] W. P. Yang, D. Costa, 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.
- [106] D. Thierry, D. Persson, C. Leygraf, D. Delichère, S. Joiret, C. Pallotta, A. H.-L. Goff, *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 (1988) 305–310.
- [107] K. Oh, S. Ahn, K. Eom, K. Jung, H. Kwon, Observation of passive films on Fe-20Cr-xNi (x=0, 10, 20wt.%) alloys using TEM and Cs-corrected STEM-EELS, *Corrosion Science* 79 (2014) 34 – 40.
- [108] K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira, An XPS study of the passivity of a series of iron-chromium alloys in sulphuric acid, *Corrosion Science* 18 (1978) 151–160.
- [109] C. Calinski, H.-H. Strehblow, ISS depth profiles of the passive layer on Fe/Cr alloys, *Journal of the Electrochemical Society* 136 (1989) 1328–1331.
- [110] J. E. Castle, J. H. Qiu, Co-ordinated study of the passivation of alloy steels by plasma source mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy-I Characterization of the passive film, *Corrosion Science* 29 (1989) 591–603.
- [111] W. R. Cieslak, D. J. Duquette, The effects of alloying on the resistance of ferritic stainless steels to localized corrosion in Cl<sup>-</sup> solutions : M. Froment, (Ed.), *Passivity of metals and semiconductors*, Fifth International Symposium on Passivity (1983) 405–411.
- [112] N. Hara, K. Sugimoto, *In situ* analysis of passive films on Fe-Cr-Ni alloy by Potential-Modulated UV-Visible Reflection spectroscopy, *Journal of the Electrochemical Society* 138 (1–2) (1991) 1594–1599.
- [113] P. Keller, H.-H. Strehblow, XPS investigations of electrochemically formed passive layers on Fe/Cr-alloys in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Corrosion Science* 46 (2004) 1939–1952.
- [114] R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister, S. Hofmann, H. Knote, U. Stoez, The passivity of iron-chromium alloys, *Corrosion Science* 29 (1989) 899–917.

- [115] S. Mischler, H. J. Mathieu, D. Landolt, Investigation of a passive film on an Iron-Chromium alloy by AES and XPS, *Surface and interface analysis* 11 (1988) 182–188.
- [116] I. Olefjord, B. Brox, Quantitative ESCA analysis of the passive state of an Fe-Cr alloy and an Fe-Cr-Mo alloy in : M. Froment (Ed.), *Passivity of metals and semiconductors, Fifth International Symposium on Passivity* (1983) 561–570.
- [117] K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira, An ESCA study of the  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ratio in passive films on iron-chromium alloys, *Corrosion Science* 16 (1976) 387–391.
- [118] C. R. Clayton, K. Doss, J. B. Warren, Structure and stability of the anodically formed films on 304 stainless steel in sulfuric acid in : M. Froment, (Ed.), *Passivity of metals and semiconductors, Fifth International Symposium on Passivity* (1983) 585–590.
- [119] S. Haupt, H.-H. Strehblow, A combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on Fe/Cr alloys in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , *Corrosion Science* 37 (1995) 43–54.
- [120] H.-W. Hoppe, S. Haupt, H.-H. Strehblow, Combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on Fe/Cr alloys in 1 M NaOH, *Surface and interface analysis* 21 (1994) 514–525.
- [121] N. Ramasubramanian, N. Preocanin, R. D. Davidson, Analysis of passive films on stainless steel by Cyclic Voltammetry and Auger Spectroscopy, *Journal of the Electrochemical Society* 132 (1985) 793–798.
- [122] I. Olefjord, B. Brox, U. Jelvestam, Surface composition of stainless steels during anodic dissolution and passivation studied by ESCA, *Journal of the Electrochemical Society* 132 (1985) 2854–2861.
- [123] S. Jin, A. Atrens, Passive films on stainless steels in aqueous media, *Applied physics A* 50 (1990) 287–300.
- [124] K. N. Goswami, R. W. Staehle, Growth kinetics of passive films on Fe, Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Cr-Ni alloys, *Electrochimica Acta* 16 (1971) 1895–1907.
- [125] G. Okamoto, Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function, *Corrosion Science* 13 (1973) 471–489.
- [126] C. L. McBee, J. Kruger, Nature of passive films on iron chromium alloys, *Electrochimica Acta* 17 (1972) 1337–1341.
- [127] M. P. Ryan, R. C. Newman, G. E. Thompson, Atomically resolved STM of oxide film structures on Fe-Cr alloys during passivation in sulfuric acid solution, *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994) 164–165.
- [128] H. Nanjo, R. C. Newman, N. Sanada, Atomic images of 304 SS surface after electrochemical treatments, *Applied Surface Science* 121-122 (1997) 253–256.
- [129] Omicron, User's Guide.
- [130] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Tunneling through a controllable vacuum gap, *Applied Physics Letters* 40 (1982) 178–180.



- [131] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Surface studies by scanning tunneling microscopy, *Physical Review Letters* 49 (1982) 57–61.
- [132] P. Alice, Étude de l'interface siliciure d'erbium sur silicium par microscopie en champ proche à effet tunnel sous ultravide, Thèse Université de Franche-comté.
- [133] J. Jørgensen, L. Madsen, J. Garnaes, K. Carneiro, K. Schaumburg, Calibration, drift elimination, and molecular structure analysis, *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures* 12 (1994) 1698 – 1701.
- [134] B. Lalmi, Techniques d'analyse de surface, <http://www.lalmi.fr/techniques-danalyse-des-surfaces/diffraction-delectrons-lents-lead>.
- [135] R. F. Bader, An introduction to the electronic structure of atoms and molecules, 1st Edition, 1970.
- [136] [www.casaxps.com](http://www.casaxps.com) (2018).
- [137] T. Yamashita, P. Hayes, Effect of curve fitting parameters on quantitative analysis of Fe<sub>0.94</sub>O and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using XPS, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 152 (1–2) (2006) 6 – 11.
- [138] P. M. A. Sherwood, Curve fitting in surface analysis and the effect of background inclusion in the fitting process, *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 14 (3) (1996) 1424–1432.
- [139] D. A. Shirley, High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold, *Physical Review B* 5 (12) (1972) 4709 – 4714.
- [140] S. Doniach, M. Šunjić, Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals, *Journal of Physics C : Solid State Physics* 3 (2) (1970) 285–291.
- [141] SPIP, Scanning probe image processor, <https://www.imagemet.com/products/spip/>.
- [142] E. Clauberg, C. Uebing, H. J. Grabke, Surface segregation on Fe-25%Cr-2%Ni-0.1%Sb single crystals, *Surface Science* 433–435 (1999) 617 – 621.
- [143] E. Clauberg, J. Janovč, C. Uebing, H. Viehhaus, H. J. Grabke, Surface segregation on Fe-25%Cr-2%Ni-0.14%Sb-N,S(100) single crystal surfaces, *Applied Surface Science* 161 (1–2) (2000) 35 – 46.
- [144] W. A. Jordaan, J. J. Terblans, H. C. Swart, The effect of nitrogen on the co-segregation with molybdenum in a Fe-3.5Mo-N(100) single crystal, *South African Journal of Science* 104 (2008) 393 – 397.
- [145] F. Wiame, V. Ruffine, L. Ma, V. Maurice, P. Marcus, Self-ordering of vacancy rows at the surface of stainless steel, to be published.
- [146] M. Schmid, H. Stadler, P. Varga, Direct observation of surface chemical order by scanning tunneling microscopy, *Physical Review Letters* 70 (1993) 1441–1444.
- [147] P. T. Wouda, B. E. Nieuwenhuys, M. Schmid, P. Varga, Chemically resolved STM on a PtRh(100) surface, *Surface Science* 359 (1996) 17–22.

- [148] Y. Gauthier, P. Dolle, R. Baudoing-Savois, W. Hebenstreit, E. Platzgummer, M. Schmid, P. Varga, Chemical ordering and reconstruction of  $\text{Pt}_{25}\text{Co}_{75}(100)$  : an LEED/STM study, *Surface Science* 396 (1998) 137–155.
- [149] E. L. D. Hebenstreit, W. Hebenstreit, M. Schmid, P. Varga,  $\text{Pt}_{25}\text{Rh}_{75}(111)$ , (110), and (100) studied by scanning tunnelling microscopy with chemical contrast, *Surface Science* 441 (1999) 441–453.
- [150] F. Wiame, B. Salg n, J.  wiatowska, V. Maurice, P. Marcus, Brass surface nanochemistry : The role of alloying Cu with Zn, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 7540–7543.
- [151] M. Ondr  ek, F. M  ca, J. Kudrnovsk  y, J. Redinger, A. Biedermann, C. Fritscher, M. Schmid, P. Varga, Chemical ordering and composition fluctuations at the (001) surface of the  $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$  invar alloy, *Physical Review B* 74 (2006) 235437.
- [152] F. Wiame, M. M. Islam, B. Salg n, J.  wiatowska, D. Costa, B. Diawara, V. Maurice, P. Marcus, Zn effect on STM imaging of brass surfaces, *Surface Science* 644 (2016) 148–152.
- [153] J.-C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur, Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (2000) 1319 – 1324.
- [154] I. Olefjord, ESCA-studies of the composition profile of low temperature oxide formed on chromium steels - I. Oxidation in dry oxygen, *Corrosion Science* 15 (6–12) (1975) 687 – 696.
- [155] C. Uebing, V. Scheuch, M. Kiskinova, H. P. Bonzel, Segregation of ordered CrN and CrC surface phases on a Fe-15Cr(100) crystal, *Surface Science* 321 (1-2) (1994) 89 – 99.
- [156] C. M  ller, C. Uebing, M. Kottcke, C. Rath, L. Hammer, K. Heinz, The structure of the surface compound CrN formed by cosegregation on a Fe-15Cr-N(100) single crystal surface, *Surface Science* 400 (1–3) (1998) 87 – 94.
- [157] J. M. Hill, D. G. Royce, C. S. Fadley, L. F. Wagner, F. J. Grunthaner, Properties of oxidized silicon as determined by angular-dependent X-ray photoelectron spectroscopy, *Chemical Physics Letters* 44 (2) (1976) 225 – 231.
- [158] C. J. Powell, A. Jablonski, Progress in quantitative surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy : current status and perspectives, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 178-179 (Supplement C) (2010) 331 – 346.
- [159] B. Stanka, W. Hebenstreit, U. Diebold, S. A. Chambers, Surface reconstruction of  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ , *Surface Science* 448 (1) (2000) 49 – 63.
- [160] D. Stoltz, A.  nsten, U. O. Karlsson, M. G  thelid, Scanning tunneling microscopy of Fe- and O-sublattices on  $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ , *Ultramicroscopy* 108 (6) (2008) 540 – 544.
- [161] M. Fonin, R. Pentcheva, Y. S. Dedkov, M. Sperlich, D. V. Vyalikh, M. Scheffler, U. R  diger, G. G  ntherodt, Surface electronic structure of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$  : Evidence of a half-metal to metal transition, *Physical Review B* 72 (2005) 104436.

- [162] Y. Liu, F. Yang, Y. Zhang, J. Xiao, L. Yu, Q. Liu, Y. Ning, Z. Zhou, H. Chen, W. Huang, P. Liu, X. Bao, Enhanced oxidation resistance of active nanostructures via dynamic size effect, *Nature Communications* 8 (2017) 14459.
- [163] W. Weiss, M. Ritter, Metal oxide heteroepitaxy : Stranski-Krastanov growth for iron oxides on Pt(111), *Physical Review B* 59 (1999) 5201–5213.
- [164] N. G. Condon, F. M. Leibsle, A. R. Lennie, P. W. Murray, D. J. Vaughan, G. Thornton, Biphasic ordering of iron oxide surfaces, *Physical Review Letters* 75 (1995) 1961–1964.
- [165] S. A. Chambers, S. A. Joyce, Surface termination, composition and reconstruction of  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ , *Surface Science* 420 (2) (1999) 111 – 122.
- [166] M. Soldemo, E. Lundgren, J. Weissenrieder, Oxidation of Fe(110) in oxygen gas at 400°C, *Surface Science* 644 (2016) 172 – 179.
- [167] N. G. Condon, F. M. Leibsle, T. Parker, A. R. Lennie, D. J. Vaughan, G. Thornton, Biphasic ordering on  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ , *Physical Review B* 55 (1997) 15885–15894.
- [168] S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, X.-G. Wang, H. Over, W. Weiss, Defect structures on epitaxial  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  films, *Physical Review B* 60 (1999) 11062–11069.
- [169] M. Bowker, G. Hutchings, P. R. Davies, D. Edwards, R. Davies, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, Surface structure of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(111)$ , *Surface Science* 606 (21–22) (2012) 1594 – 1599.
- [170] Y. Y. Tang, H. J. Qin, K. H. Wu, Q. L. Guo, J. D. Guo, The reduction and oxidation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$  surface investigated by scanning tunneling microscopy, *Surface Science* 609 (2013) 67 – 72.
- [171] S. Yuan, S. Pehkonen, Microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel by aerobic *Pseudomonas NCIMB 2021* bacteria : AFM and XPS study, *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces* 59 (1) (2007) 87 – 99.
- [172] H. Sun, X. Q. Wu, E. H. Han, Effects of temperature on the oxide film properties of 304 stainless steel in high temperature lithium borate buffer solution, *Corrosion Science* 51 (12) (2009) 2840 – 2847.
- [173] L. Ma, F. Wiame, V. Maurice, P. Marcus, Stainless steel surface structure and initial oxidation at nanometric and atomic scales, *Applied Surface Science* 494 (2) (2019) 8–12.

---

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

AFM	microscopie à force atomique
ARXPS	spectroscopie de photoélectrons X résolue en angle
at.	atomique
BE	énergie de liaison
BG	boîte à gants
CC	cubique centrée
CFC	cubique à faces centrées
CPS	comptes par seconde
EC-STM	microscopie à effet tunnel électrochimique
FFT	transformation de Fourier rapide
FWHM	largeur à mi-hauteur
L	langmuir
LEED	diffraction d'électrons lents
RT	température ambiante
SEM	microscopie électronique à balayage
STM	microscopie à effet tunnel
STS	spectroscopie à effet tunnel
TEM	microscopie électronique en transmission
TSS	transformation de structure surfacique
UHV	ultra-haut vide
XANES	spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X
XPS	spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X
XRD	diffraction des rayons X





## RÉSUMÉ

---

L'hétérogénéité locale des films d'oxydes et des films passifs formés sur une surface modèle d'acier inoxydable austénitique, Fe-18Cr-13Ni(100), a été étudiée par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et par microscopie à effet tunnel (STM) aux échelles nanométrique et atomique. La surface non-oxydée présente des terrasses terminées par une surstructure reconstruite ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )R45° et des multi-marches atomiques. Sur les terrasses, des lignes constituées de deux rangées adjacents de lacunes sont auto-organisées. La cinétique d'oxydation en fonction de l'exposition à l'oxygène a été suivie sous ultra-haut vide par des mesures XPS in situ en temps réel à différentes températures (RT, 150°C, 250°C), afin de définir les étapes initiales d'oxydation. En phase de germination (exposition < 10 L), des grains d'oxyde Cr(III) se forment préférentiellement aux bords des marches, puis sous forme d'îlots carrés en terrasses. L'hétérogénéité à l'échelle nanométrique est liée, dans un premier temps (< 3 L), à la migration du chrome dans le premier plan atomique jusqu'aux défauts de surface puis (10 L) à la diffusion du chrome depuis la sous surface. En phase de croissance d'oxyde (> 10 L), les oxydes 3D du fer croissent aux bords des marches puis en terrasses après l'appauvrissement en chrome (environ 30 L), produisant également de l'hétérogénéité dans le film d'oxyde. La passivation électrochimique est ensuite étudiée. La composition chimique des films passifs formés en phase gazeuse ou liquide en présence de H<sub>2</sub>O est peu différente. La pré-oxydation initiale de la surface modifie la stratification à l'état passif.

## MOTS CLÉS

---

hétérogénéité locale ; cinétique d'oxydation ; morphologie ; film d'oxyde ; acier inoxydable ; surface monocristalline ; UHV ; XPS ; STM

## ABSTRACT

---

The local heterogeneity of oxide films and passive films formed on a model austenitic stainless steel surface, Fe-18Cr-13Ni(100), was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning tunneling microscopy (STM) at nanometric and atomic scales. The unoxidized surface exhibits terraces terminated by a reconstructed superstructure ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )R45° and atomic multi-steps. On the terraces, lines constituted of two adjacent vacancy rows are self-organized. The oxidation kinetics as a function of oxygen exposure at different temperatures (RT, 150°C, 250°C) was followed under ultra-high vacuum by in situ real time XPS measurements, in order to define the initial oxidation stages. In the nucleation phase (exposure < 10 L), Cr(III) oxide grains preferentially form first at the step edges and then in the form of square islands on terraces. Heterogeneity at the nanoscale is first (< 3 L) related to the migration of chromium in the first atomic plan to surface defects and then (10 L) to the diffusion of chromium from the subsurface. In the oxide growth phase (> 10 L), 3D iron oxides grow firstly at the step edges then on terraces after chromium depletion (about 30 L), also resulting in local heterogeneity in the oxide film. Electrochemical passivation was then studied. The same chemical composition of passive films is observed in the presence of gaseous or liquid H<sub>2</sub>O. The pre-oxidation of the surface modifies the stratification in the passive state.

## KEYWORDS

---

local heterogeneity; oxidation kinetics; morphology; oxide film; stainless steel; single crystal surface; UHV; XPS; STM