

# DEUXIEME PARTIE

## PROPRIETES ET CARACTERISATION DES SURFACES ET INTERFACES

1. INTRODUCTION .....	19
2. ÉNERGIE DE SURFACE D'UN MÉTAL .....	19
3. ÉNERGIE DES JOINTS DE GRAINS .....	20
4. ADSORPTION A LA SURFACE D'UN MATÉRIAU.....	21
4.1 Chaleur d'adsorption.....	21
4.2 Adsorption physique .....	21
4.3 Adsorption chimique .....	21
4.4 Isothermes d'adsorption.....	22
4.4.1 Isotherme de Langmuir .....	22
5. INTERFACE MÉTAL ÉLECTROLYTE.....	23
5.1 Double couche électrique .....	23
5.2 Analogie électrique de la double couche.....	24
5.3 Modélisation de la double couche .....	25
5.3.1 Modèle de Helmholtz .....	25
5.3.2 Modèle de Gouy-Chapman.....	25
5.3.3 Modèle de Stern .....	26
6. INTERFACE OXYDE SUPERFICIEL ÉLECTROLYTE .....	27
6.1 Couche de charge d'espace .....	28
6.2 Double couche à l'interface oxyde semi-conducteur électrolyte .....	28
7. TECHNIQUES D'ANALYSE DES SURFACES.....	29
7.1 Techniques d'analyse chimique.....	29
7.1.1 Analyses ESCA .....	29
7.1.2 Spectroscopie Auger .....	30
7.1.3 Analyses SIMS .....	30
7.1.4 Spectroscopie à Décharge Luminescente .....	31
7.1.5 Analyses EDS.....	31
7.2 Techniques d'analyse physique.....	31
7.2.1 Microscope mécanique à balayage .....	31
7.2.2 Microscope à effet tunnel et microscope à force atomique.....	31
7.2.3 Diffraction des rayons X .....	32

## 1. INTRODUCTION

Nous avons vu au chapitre précédent que les métaux et alliages sont organisés sur la base d'une structure cristalline pour laquelle la répartition des atomes correspond à la répétition d'un motif géométrique constituant la maille du réseau.

Cette organisation n'est toutefois représentative que des atomes situés à l'intérieur du matériau et dans un environnement "idéal". Outre les défauts de structure évoqués au chapitre précédent, il est évident que le motif cristallin ne peut se répéter à l'infini. Il subit notamment une discontinuité lorsque l'on atteint la surface extérieure du matériau, ou lorsque l'on franchit un joint de grains à l'intérieur du métal. L'énergie d'un atome dépendant du nombre d'atomes qui l'entourent, ces discontinuités vont se traduire par des variations d'énergie soit à la surface, soit aux joints de grains du matériau.

## 2. ENERGIE DE SURFACE D'UN METAL

Augmenter la surface d'un corps solide ou liquide d'un incrément  $\Delta\Sigma$  revient à déplacer un certain nombre d'atomes de la masse vers la surface. Les atomes situés à la surface étant moins liés que ceux se trouvant dans la masse du corps considéré, cette opération se traduit par une augmentation de l'énergie libre du matériau selon la relation :

$$\Delta G = \lambda_s \Delta\Sigma \quad [1]$$

Où  $\lambda_s$  représente l'énergie de surface du matériau et  $\Delta G$  l'augmentation d'énergie libre.

Une estimation de l'énergie de surface peut être faite en considérant qu'elle correspond à la différence d'énergie due au nombre de liaisons plus faible des atomes de surface par rapport aux atomes de la masse.

Si l'on considère le cas d'un métal de structure cubique à faces centrées (cfc), nous avons vu au chapitre précédent que chaque atome idéalement situé dans la masse (c'est à dire appartenant à une maille complètement entourée par d'autres mailles) possède 12 voisins proches ( $N_{cfc} = 12$ ).

Le nombre de proches voisins d'un atome situé sur la surface va quant à lui dépendre de l'orientation cristallographique de la portion de surface qui le contient. Pour la structure cfc, il y a trois arrangements possibles des atomes de surface correspondant respectivement aux plans cristallographiques d'indices [100], [110], et [111]. Ces trois cas sont schématisés à la Figure II - 1 ci dessous.

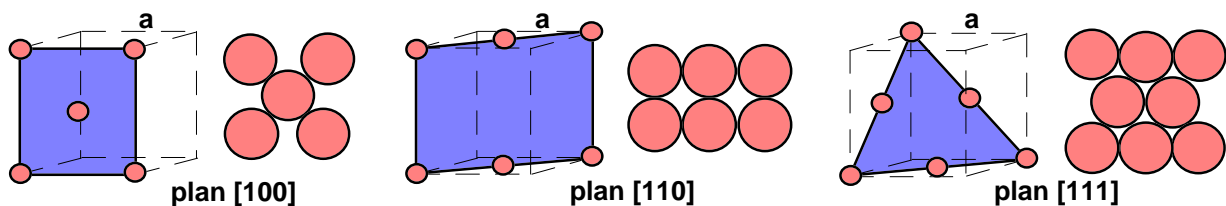


Figure II - 1 : Arrangements possibles des atomes de surface dans le réseau cfc

Pour une surface [100] le nombre  $n$  de plus proches voisins d'un atome vaut 6, il est de 8 pour une surface [110], et de 9 pour une surface [111].

Si l'on estime que l'énergie de liaison entre deux atomes est de l'ordre de 500 kJ/mol (énergie de sublimation) et que la taille des atomes est telle que l'on ait une valeur moyenne d'environ  $10^{19}$  atomes/m<sup>2</sup> (soit  $0,17 \cdot 10^{-4}$  mole), on obtient pour l'énergie de surface  $\lambda_s$  :

$$\lambda_s \text{ (en J/m}^2\text{)} = (500 \cdot 10^3) (0,17 \cdot 10^{-4}) (12-n)/12 \quad [2]$$

Soit par exemple pour une surface [111],  $n = 9$  et  $\lambda_s \approx 2 \text{ J/m}^2$

D'après la représentation simple de la relation [2], on voit que suivant l'orientation cristalline de la surface, la valeur de  $\lambda_s$  sera telle que  $\lambda_s [111] < \lambda_s [110] < \lambda_s [100]$ . Les surfaces d'orientation [111] qui présentent la compacité maximale sont donc les plus stables thermodynamiquement.

### 3. ENERGIE DES JOINTS DE GRAINS

Les joints de grains, interface entre deux grains du matériau, induisent une discontinuité dans l'arrangement cristallin des atomes d'un métal. Du fait de "l'ouverture" qu'ils représentent dans la structure cristalline, ils constituent des lieux privilégiés pour la ségrégation des impuretés contenues dans l'alliage (phosphore, soufre...) ou la précipitation des composés définis tels que par exemple les carbures  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  dans les aciers inoxydables. Une représentation schématique en est donnée à la Figure II - 2.

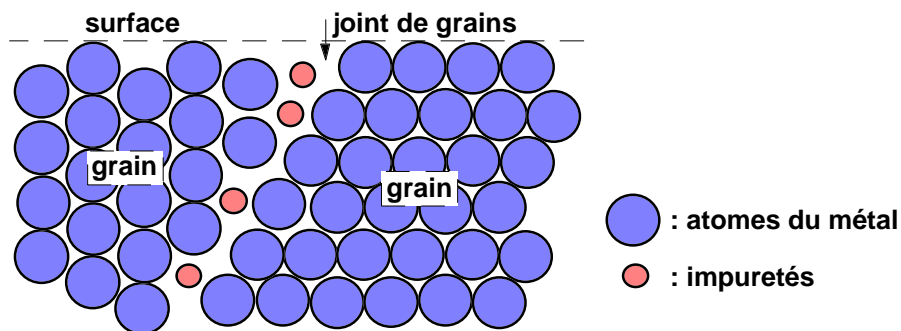


Figure II - 2 : Joint de grains avec présence d'une ségrégation intergranulaire

De même que ceux de la surface, les atomes du métal situés aux joints de grains sont moins "liés" que ceux contenus à l'intérieur d'un grain. La relation [1] permet toujours de calculer l'augmentation d'énergie qui en résulte, mais il faut y remplacer l'énergie de surface  $\lambda_s$  par l'énergie de joint de grains  $\lambda_{gb}$  (gb pour l'anglais "grain boundary"). Cette dernière augmente aussi avec la différence d'orientation des deux grains mais reste toujours inférieure à l'énergie de surface.

L'énergie plus élevée des atomes situés aux joints de grains en font des sites de réaction privilégiés lors de l'attaque chimique ou électrochimique du matériau par un réactif approprié. Cette propriété est utilisée en métallographie pour mettre en évidence la structure granulaire du matériau (détermination de la "taille de grain").

De plus, combinée par exemple à une attaque par un réactif révélant les carbures, elle permet de déterminer la répartition de ces derniers (plus ou moins inter ou intragranulaire), répartition qui peut jouer un rôle important dans la tenue à la corrosion du matériau.

En effet, la différence d'énergie des atomes ainsi que la présence d'impuretés ou de précipités peuvent, de même qu'avec un réactif d'attaque métallographique, conférer aux joints de grains une réactivité particulière vis à vis du milieu dans lequel on désire utiliser le matériau et conduire à une corrosion intergranulaire de ce dernier (Chapitre IV).

#### 4. ADSORPTION A LA SURFACE D'UN MATERIAU

##### 4.1 Chaleur d'adsorption

L'adsorption des atomes d'un gaz ou d'un liquide va avoir pour conséquence de diminuer l'énergie de surface du matériau. La variation globale d'énergie libre  $\Delta G_{\text{ads}}$  qui en résulte peut s'écrire selon l'équation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T \Delta S_{\text{ads}} \quad [3]$$

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que  $\Delta G_{\text{ads}}$  soit négative.  $\Delta S_{\text{ads}}$  étant toujours négative (les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption), il s'en suit que  $\Delta H_{\text{ads}}$  est négative et donc que l'adsorption est un phénomène exothermique.

La chaleur d'adsorption  $Q_{\text{ads}}$  est définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie  $\Delta H_{\text{ads}}$  soit :

$$Q_{\text{ads}} = - \Delta H_{\text{ads}} \quad [4]$$

La valeur de  $Q_{\text{ads}}$  va nous permettre de distinguer deux phénomènes d'adsorption, l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

##### 4.2 Adsorption physique

Ce type d'adsorption est dû à l'interaction faible, de type Van der Waals, entre les espèces adsorbées et la surface du matériau. Comme son nom l'indique, c'est un phénomène purement physique et réversible, qui n'implique aucune énergie d'activation. En général la chaleur d'adsorption physique ne dépasse pas 50 kJ/mol, ce qui est comparable à la condensation d'un gaz. Lors du processus d'adsorption physique, plusieurs couches d'atomes peuvent être adsorbées à la surface du matériau.

##### 4.3 Adsorption chimique

Elle se caractérise par une chaleur d'adsorption plus élevée (de 100 à 500 kJ/mol) et par le fait qu'elle implique des liaisons fortes. L'adsorption chimique nécessite parfois une énergie d'activation et en général une seule couche d'atomes est adsorbée. Lors du processus, les molécules de gaz diatomiques tels que l'oxygène ou l'hydrogène sont dissociées selon la réaction :



Cette adsorption chimique dissociative est une étape préliminaire nécessaire à la diffusion sous forme atomique de l'hydrogène dans les alliages métalliques.

Cette diffusion d'hydrogène peut ensuite conduire à une fragilisation du matériau (phénomène de fragilisation par l'hydrogène) ou jouer un rôle important dans les mécanismes de corrosion sous contrainte en milieu aqueux. Ces types d'endommagement sont abordés en détail au Chapitre IV.

#### 4.4 Isothermes d'adsorption

La relation, à une température donnée, entre la quantité d'une espèce adsorbée à la surface du matériau et l'activité de cette espèce dans la phase liquide ou gazeuse en contact avec le matériau s'appelle l'isotherme d'adsorption.

La quantité d'espèce "i" adsorbée sur la surface  $\Sigma$  est exprimée par le *recouvrement*  $\theta_i$  de la surface, qui représente le rapport du nombre de sites d'adsorption effectivement occupés  $N_i$  au nombre de sites total  $N_0$  :

$$\theta_i = N_i / N_0 \quad [6]$$

Le recouvrement du matériau par adsorption d'une espèce à sa surface est particulièrement utilisé comme moyen de lutte contre la corrosion en milieu aqueux, comme nous le verrons au Chapitre V. L'espèce adsorbée est alors un inhibiteur de corrosion ajouté volontairement au milieu, en général en quantité très faible.

Dans ce cas, on admet que son activité peut être remplacée par sa concentration  $C_i$ , et l'isotherme d'adsorption devient alors une relation de la forme  $\theta_i = f(C_i)$ .

##### 4.4.1 Isotherme de Langmuir

Les constatations expérimentales ont conduit à plusieurs modèles théoriques d'isothermes d'adsorption. Le plus connu est le modèle dû à Langmuir, qui sert en général de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition.

Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixé et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. On néglige de plus l'interaction entre particules adsorbées ce qui permet de considérer une énergie d'adsorption constante.

Si l'on suppose que la vitesse d'adsorption de l'espèce "i" considérée est proportionnelle à sa concentration en solution et à la fraction de sites d'adsorption non occupés il vient :

$$v_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} (1 - \theta_i) C_i \quad [7]$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés :

$$v_{\text{des}} = k_{\text{des}} \theta_i \quad [8]$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales :

$$k_{\text{ads}} (1 - \theta_i) C_i = k_{\text{des}} \theta_i \quad [9]$$

soit :

$$\theta_i = \frac{k C_i}{1 + k C_i} \quad [10]$$

Avec  $k = k_{\text{ads}} / k_{\text{des}}$

$k$  est le coefficient d'adsorption de l'espèce "i".

## 5. INTERFACE METAL ELECTROLYTE

La corrosion des matériaux métalliques en milieu aqueux implique des réactions entre le métal (l'électrode) et la solution (l'électrolyte), qui se produisent à l'interface séparant les deux milieux. La nature de cet interface, conditionnée par les phénomènes d'adsorption, de ségrégation, et le phénomène de corrosion par lui-même, va donc jouer un rôle important dans l'évolution du système métal - solution.

### 5.1 Double couche électrique

Un métal peut être considéré comme un composé globalement neutre formé d'ions positifs occupant les positions du réseau cristallin et d'électrons mobiles. Malgré cette mobilité, les électrons ne peuvent s'éloigner à une trop grande distance du cristal car les noyaux positifs exercent une force d'attraction. Toutefois, en l'absence de milieu extérieur, la surface d'un matériau métallique peut être considérée comme la superposition de deux couches minces, l'une de charge positive située sous la surface du solide et l'autre, de charge négative, adjacente à la surface. Cette zone de séparation des charges constitue la double couche électrique (Figure II - 3).

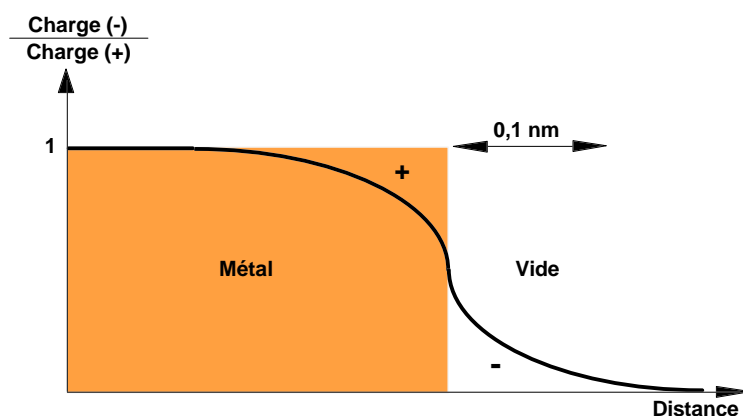


Figure II - 3 : Double couche électrique à la surface d'un métal

À la surface du métal, une barrière de potentiel retient les électrons. Toutefois, l'effet tunnel leur confère une probabilité de traverser cette barrière et de se placer au voisinage immédiat de la surface. La distribution des électrons hors du solide dépend entre autres des propriétés électroniques du matériau et des caractéristiques de la barrière de potentiel.

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe aussi une séparation des charges électriques. Leur distribution à l'interface dépend alors en plus de l'adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés ainsi que de l'adsorption chimique d'anions à la surface du métal. Suivant le potentiel éventuellement appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à celle de l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc aussi de ce potentiel, mais la condition de neutralité électrique est toujours respectée.

L'eau étant formée de molécules dipolaires, ces dernières vont, lors de leur adsorption à la surface d'un métal, s'orienter en fonction des charges présentes à la surface. Les cations dissous étant généralement hydratés, ils ne pourront pas approcher la surface à une distance inférieure au rayon de la sphère qu'ils forment avec leurs molécules d'eau associées (sphère

d'hydratation). Les anions sont par contre rarement hydratés. Ils peuvent s'adsorber chimiquement à la surface du métal, même si cette dernière est de charge négative, et remplacer ainsi des molécules d'eau.

Un exemple de ce type d'interface est illustré à la Figure II - 4.

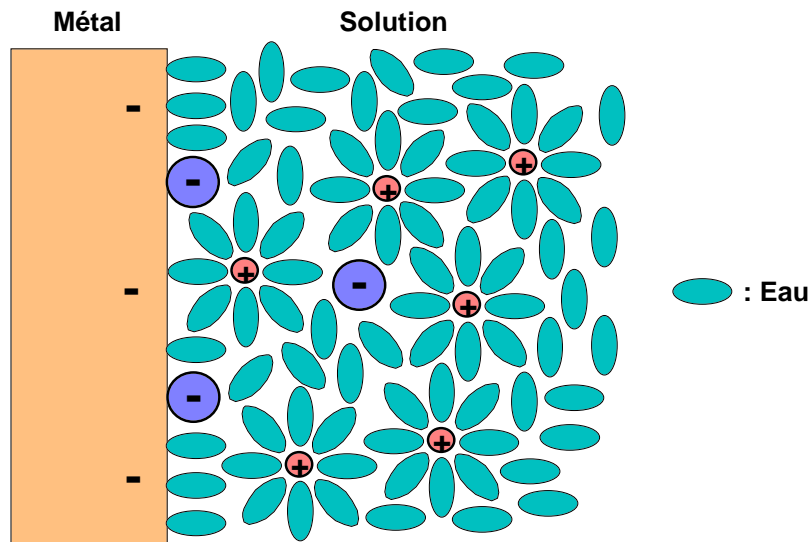


Figure II - 4 : Double couche schématique à l'interface métal - solution

## 5.2 Analogie électrique de la double couche

La double couche correspond par définition à l'interface électrode - électrolyte où se produit une séparation des charges. Son comportement électrique peut être assimilé à celui d'une capacité  $C$  (appelée **capacité de double couche**) en parallèle avec une résistance  $R_t$  (appelée **résistance de transfert**) selon le schéma simple ci dessous.

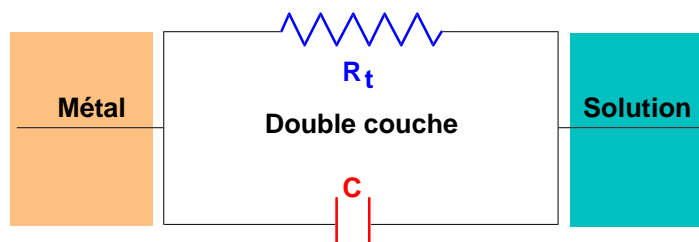


Figure II - 5 : Circuit électrique équivalent à l'interface métal - solution

Le schéma de la Figure II - 5 montre qu'un courant continu peut traverser l'interface métal-solution. Ce courant, appelé **courant de transfert de charge** ou **courant faradique**, traduit la réaction électrochimique qui se produit à l'interface, ainsi que nous le verrons au chapitre suivant.

Certains couples métal-solution (par exemple Hg / NaCl) ne contiennent toutefois pratiquement pas d'espèces réactives et permettent donc de faire varier la différence de potentiel aux bornes du circuit équivalent sans qu'aucun courant ne le traverse. Ce cas correspond à une valeur de  $R_t$  infinie dans le schéma de la Figure II - 5 et le système qui possède cette propriété est une **électrode idéalement polarisable**, le mot électrode englobant ici le matériau et la solution.

### 5.3 Modélisation de la double couche

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour rendre compte des propriétés électriques de la double couche. Nous examinerons brièvement les modèles de Helmholtz, de Gouy-Chapman, et de Stern.

#### 5.3.1 Modèle de Helmholtz

Dans ce modèle, la double couche est assimilée à un condensateur plan dont la capacité  $C_H$  peut être calculée selon la relation :

$$C_H = \frac{dq}{d\Delta\Phi} = \frac{\epsilon_{H_2O} \epsilon_0}{L_H} \quad [11]$$

Où  $\epsilon_{H_2O}$  représente la constante diélectrique de l'eau adsorbée,  $\epsilon_0$  la constante de permittivité ( $F.m^{-1}$ ),  $q$  la densité de charges dans la double couche ( $C.m^{-2}$ ),  $\Delta\Phi$  la différence de potentiel (V) aux bornes de la double couche ( $\Delta\Phi = \Phi_m - \Phi_s$ ) et  $L_H$  son épaisseur (m), suivant le schéma de la Figure II - 6.

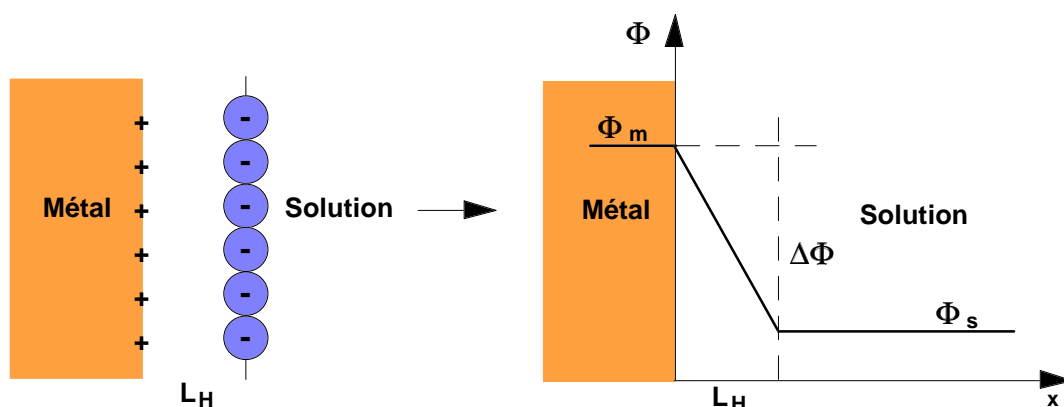


Figure II - 6 : Modèle de Helmholtz de la double couche

D'après la relation [11], on voit que la différence de potentiel et la densité de charges étant liées, la capacité de double couche du modèle de Helmholtz ne dépend ni du potentiel ni des espèces en solution. Avec  $\epsilon_0 \approx 9 \cdot 10^{-12} F.m^{-1}$ ,  $\epsilon_{H_2O} \approx 78$  à  $25^\circ C$  et en admettant que  $L_H \approx 1nm$ , on obtient pour  $C_H$  une valeur de  $0,7 F.m^{-2}$  soit  $70 \mu F.cm^{-2}$ .

#### 5.3.2 Modèle de Gouy-Chapman

Contrairement à ce que nous venons de voir dans le cadre du modèle de Helmholtz, la capacité de double couche peut dans certains cas dépendre de la concentration des ions dans l'électrolyte.

Ce comportement, particulièrement observé pour les solutions faiblement concentrées, résulte de l'agitation thermique des ions.

En effet, contrairement à la Figure II - 6 ci dessus, les ions en solution n'occupent pas une position fixe dans un plan.

Ils sont en réalité répartis selon une distribution statistique de Boltzmann dans une zone située à proximité de la surface du métal appelée **double couche diffuse** ou couche de Gouy-Chapman (Figure II - 7). La largeur de cette zone  $L_{GC}$  peut être de l'ordre de 30 nm, dépassant donc largement la double couche de Helmholtz.

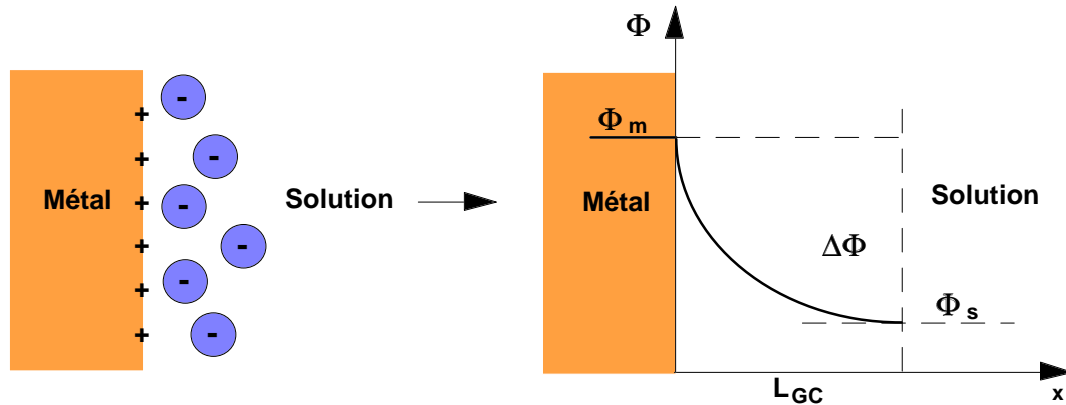


Figure II - 7 : Modèle de Gouy-Chapman de la double couche

En considérant une répartition des ions selon une statistique de Boltzmann, on obtient pour la capacité de double couche :

$$C_{GC} = \left( \frac{\epsilon_{H_2O} \epsilon_0}{L_{GC}} \right) \cosh \left( \frac{zF\Delta\Phi}{2RT} \right) \quad [12]$$

Avec :

$$L_{GC} = \left( \frac{\epsilon_{H_2O} \epsilon_0 RT}{2F^2 z^2 c} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [13]$$

Où  $z$  et  $c$  représentent la charge et la concentration des ions en solution, et  $F$  la charge d'une mole d'électrons (96500 C).

L'évolution du potentiel à l'intérieur de la couche est représentée par :

$$\Phi(x) = \Phi_m \exp \left( -\frac{x}{L_{GC}} \right) \quad [14]$$

Cette théorie de Gouy-Chapman s'applique également aux matériaux isolants. Au lieu du potentiel  $\Phi_m$  correspondant à la valeur  $x = 0$ , on parle alors de "potentiel zeta"  $\Phi_\zeta$ . Contrairement au potentiel du métal, on ne peut pas faire varier le potentiel zeta en appliquant une tension électrique.

### 5.3.3 Modèle de Stern

Ce modèle, schématisé à la Figure II - 8, est en fait une combinaison des deux modèles précédents.

La différence de potentiel  $\Delta\Phi$  entre le métal et la solution comprend donc deux termes, l'un,  $\Delta\Phi_H$ , dû à une couche compacte de type Helmholtz, et l'autre,  $\Delta\Phi_{GC}$ , rendant compte d'une couche diffuse de type Gouy-Chapman :  $\Delta\Phi = \Delta\Phi_H + \Delta\Phi_{GC}$ .

Par analogie avec un circuit électrique contenant deux condensateurs en série, on obtient, pour la capacité de double couche, la relation suivante :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad [15]$$

La capacité résultante dépend donc essentiellement de la plus petite des capacités.

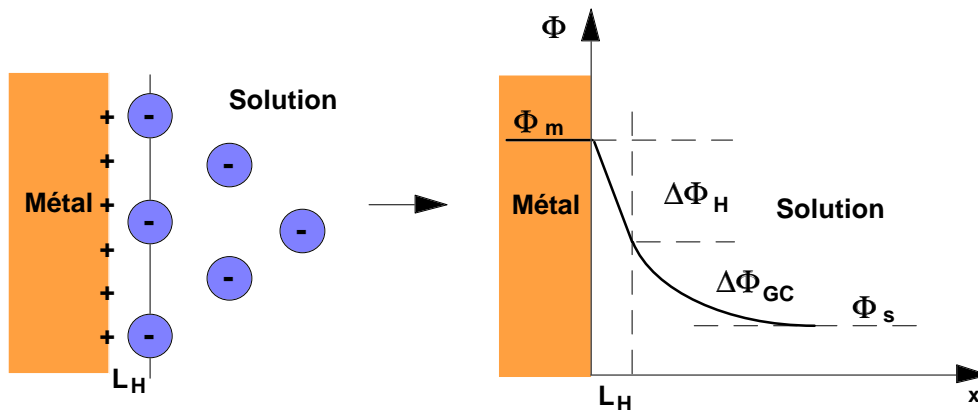


Figure II - 8 : Modèle de Stern de la double couche

Le modèle de Stern donne une bonne description du comportement électrique de l'interface métal-solution pour de nombreux systèmes, mais il ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante de l'influence de la nature chimique des anions et de l'orientation cristalline de la surface du métal sur la capacité de double couche.

D'autres modèles plus élaborés, basés sur des considérations de la mécanique quantique, permettent de rendre compte des différences observées en fonction de l'orientation cristalline par une prise en compte de la distribution des électrons.

## 6. INTERFACE OXYDE SUPERFICIEL ELECTROLYTE

Les phénomènes de corrosion donnent souvent lieu à la formation d'une couche d'oxyde semi-conducteur ou isolant à la surface du métal, ou encore mettent en jeu un matériau déjà recouvert d'une mince couche d'oxyde préalablement formée, soit naturellement à l'air, soit volontairement par un traitement spécifique. Le comportement à la corrosion d'un tel matériau sera donc influencé par les propriétés de l'interface oxyde superficiel - électrolyte.

Du point de vue électronique, un oxyde isolant ou semi-conducteur se distingue d'un métal par sa structure de bande :

- Dans les métaux, la bande de valence est partiellement occupée par les électrons et chevauche la bande de conduction.
- Dans les semi-conducteurs ou les isolants (à 0 K), la bande de valence est totalement occupée et la bande de conduction est entièrement vide. Les deux bandes d'énergie sont séparées par une "bande interdite" dont la largeur correspond à la différence entre le niveau haut de la bande de valence et le niveau bas de la bande de conduction.

Lorsque la température de l'oxyde augmente, certains électrons possèdent assez d'énergie pour sauter de la bande de valence à la bande de conduction. Chaque saut d'électron correspond alors à une lacune de charge positive dans la bande de valence. Ces lacunes sont mobiles et contribuent avec les électrons à la conduction du courant électrique. Les oxydes isolants se différencient des semi-conducteurs par une bande interdite plus large. Lorsque cette dernière dépasse en effet quelques eV, les électrons ne peuvent plus accéder à la bande de conduction et par conséquent ne peuvent pas se mouvoir sous l'action d'un champ électrique.

### 6.1 Couche de charge d'espace

Contrairement à ce que nous avons vu pour un métal, les charges de l'oxyde ne sont pas situées à sa surface mais réparties sur une certaine épaisseur qui forme la **couche de charge d'espace**, comparable à la double couche diffuse que nous avons vue pour les électrolytes.

La présence de cette charge d'espace entraîne une inclinaison positive ou négative des bandes d'énergie au voisinage de la surface, ce qui se traduit par une différence de potentiel  $\Delta\Phi_{OX}$  entre l'intérieur et l'extérieur de l'oxyde semi-conducteur.

### 6.2 Double couche à l'interface oxyde semi-conducteur électrolyte

Une interface semi-conducteur-électrolyte présente donc une double couche différente de celle que nous venons de décrire pour une interface métal-solution. La différence de potentiel à l'interface est la somme de trois termes :  $\Delta\Phi_{OX}$ , dû à la charge d'espace, et  $\Delta\Phi_H$  et  $\Delta\Phi_{GC}$  correspondant aux couches de Helmholtz et Gouy-Chapman dans l'électrolyte (Figure II - 9).

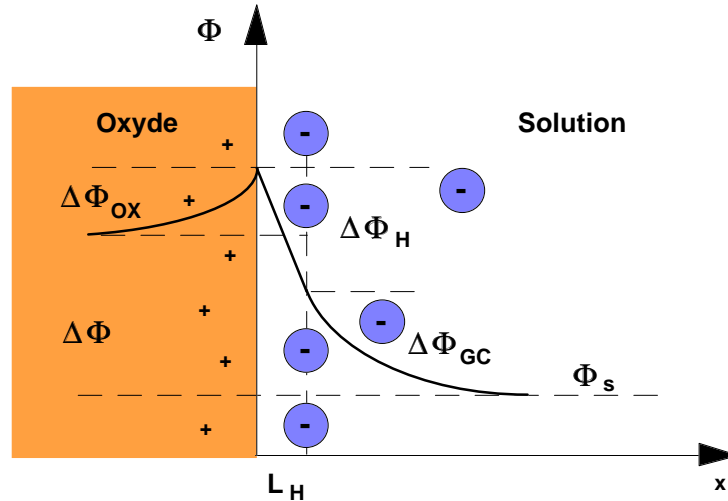


Figure II - 9 : Double couche à l'interface oxyde semi-conducteur - électrolyte

La capacité de double couche équivalente résulte donc de la somme de trois termes :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad [16]$$

En général, le terme  $C_{OX}$  est très inférieur aux capacités de double couche de Helmholtz et de Gouy-Chapman et l'on a en pratique  $C \approx C_{OX}$ .

La mesure de la capacité d'une électrode semi-conductrice permet donc d'obtenir une information directe sur la charge d'espace.

## 7. TECHNIQUES D'ANALYSE DES SURFACES

Les phénomènes que nous avons évoqués (adsorption, ségrégation, pré-oxydation...), les processus d'élaboration des matériaux (traitements thermiques, laminage...), et leur corrosion par elle-même vont entraîner une modification des propriétés et de la composition chimique de la surface du matériau par rapport à celles de la masse. Les différentes techniques d'analyse de surface sont donc des outils indispensables à la prévision du comportement à la corrosion d'un matériau donné comme à la caractérisation a posteriori d'un phénomène de corrosion.

Les différentes techniques couramment employées se caractérisent toutes par l'envoi d'un faisceau (d'électrons, d'ions, de rayons X) sur la surface à étudier et par l'analyse du signal émis en retour. La plupart d'entre elles fonctionnent sous vide poussé, ce qui réduit d'une part le risque de modification de la surface à analyser, et d'autre part le risque de signaux parasites (collision du faisceau avec des molécules de gaz).

Les informations directement obtenues concernent en général des profondeurs faibles, inférieures à 10 nm. On peut aussi obtenir des profils sur des épaisseurs plus importantes par couplage avec une abrasion progressive de la surface.

En première approximation, on peut séparer les différentes techniques en techniques d'analyse chimique, qui, comme leur nom l'indique, fournissent des informations sur la composition chimique de la surface, et en techniques d'analyse physique qui fournissent des informations sur la topographie ou la microstructure de la surface.

### 7.1 Techniques d'analyse chimique

De nombreuses techniques sont couramment employées. Nous décrivons brièvement celles principalement mises en oeuvre dans le cadre des études de corrosion.

#### 7.1.1 Analyses ESCA

La méthode ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) parfois encore appelée XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) est basée sur l'effet photoélectrique. En absorbant un photon du faisceau incident (d'une énergie de 1 à 2 keV), l'élément de la surface à analyser reçoit une énergie  $h\nu$ . Il émet alors en retour un électron possédant une certaine énergie cinétique  $E_c$ . Le faisceau d'électrons ainsi émis arrive sur l'analyseur qui va mesurer les différentes énergies cinétiques des électrons reçus et les traduire sous la forme de pics. Le bilan énergétique du système peut se décomposer de la manière suivante :

$$E_c = h\nu - (E_e - E_{e_0}) - E_{dét} \quad [17]$$

Où  $E_e$  représente l'énergie maximale nécessaire pour libérer l'électron (caractéristique de l'élément analysé),  $E_{e_0}$  l'énergie propre de l'électron (fonction du potentiel auquel se trouve l'échantillon), et  $E_{dét}$  qui caractérise la différence de niveau d'énergie entre l'analyseur et le vide (fonction du potentiel auquel se trouve le détecteur).

Par couplage électrique entre l'analyseur et l'échantillon (mise au même potentiel), on s'affranchit du terme  $E_{e_0}$  et de la part due au potentiel du terme  $E_{dét}$  et le bilan énergétique devient alors :

$$E_c = h\nu - E_e - E_{dét_0} \quad [18]$$

Dans la pratique, plutôt que de déterminer la valeur de  $E_{dét_0}$ , on étalonne l'analyseur grâce à des échantillons standard tel que l'or dont on connaît l'énergie  $E_e$  des photoélectrons.

L'analyse ESCA, très utilisée pour la caractérisation des couches d'oxydes minces formés par corrosion, permet de différencier les différents degrés d'oxydation d'un élément. Les résultats sont en général présentés sous la forme de profils donnant l'évolution de l'intensité du signal d'un élément (proportionnelle à la quantité pour un élément donné) en fonction du temps d'abrasion (proportionnel à la profondeur analysée pour un matériau donné).

L'analyse ESCA n'est en toute rigueur que semi-quantitative car, ainsi que le montrent les relations [17] et [18], le signal émis par l'élément analysé dépend de l'énergie du faisceau incident.

Ce type d'analyse peut aussi être appliqué aux matériaux non métalliques. Toutefois, dans le cas d'une conductivité insuffisante, le couplage électrique échantillon-analyseur peut s'avérer insuffisant pour garantir le même niveau d'énergie et entraîner de ce fait une imprécision des résultats.

### 7.1.2 Spectroscopie Auger

Comparable dans son principe à l'ESCA, ce type d'analyse, souvent dénommé AES (*Auger Electron Spectroscopy*) utilise un faisceau incident d'électrons de 1 à 10 keV (au lieu des photons de l'ESCA), et mesure l'énergie des électrons émis en retour.

Cette méthode d'analyse est quantitative car, contrairement à l'ESCA, le signal émis ne dépend pas de l'énergie du faisceau incident. Toutefois, elle concerne surtout les éléments légers. En effet, une irradiation aux électrons peut entraîner soit l'émission d'un photon X (principe d'analyse de l'EDS que nous verrons plus loin), soit l'émission d'un électron issu des couches externes (électron Auger). Cette dernière émission est plus probable lorsque le numéro atomique de l'élément est faible.

Les couches analysées par cette méthode ont une épaisseur de l'ordre du nanomètre, et l'appareillage possède en général un dispositif d'abrasion par émission d'ions argon permettant l'obtention de profils sur de plus grandes épaisseurs.

### 7.1.3 Analyses SIMS

La méthode SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*) est basée sur l'analyse, par un spectromètre de masse, des ions secondaires émis par le matériau à analyser lorsqu'il est lui-même irradié par un faisceau d'ions d'une énergie de 0,5 à 10 keV.

La détection par spectrométrie de masse offre l'avantage de séparer les ions selon le rapport de leur masse  $M$  à leur charge électrique  $q$ . Elle permet donc de distinguer non seulement différents éléments ionisés, mais aussi les différents isotopes d'un même élément.

Ce dernier point est particulièrement intéressant car il permet la détection de traceurs dont l'emploi est souvent utile en corrosion. Suivant la densité de courant du faisceau incident, on distingue le mode SIMS statique et le mode SIMS dynamique.

En mode statique (faible densité de courant), la surface est peu perturbée et la vitesse d'abrasion est considérablement réduite, ce qui permet d'étudier des couches minces.

Le mode dynamique (forte intensité de courant) sert au contraire à effectuer des profils de mesure en profondeur.

#### 7.1.4 Spectroscopie à Décharge Luminescente

La technique de SDL (*en anglais GDS, Glow Discharge Spectroscopy*) consiste à irradier le matériau à analyser par un faisceau d'ions argon provoquant la formation d'un plasma. Les éléments ainsi irradiés émettent en retour des photons dont on analyse la longueur d'onde.

Cette technique offre l'avantage d'utiliser le même faisceau pour l'analyse et l'abrasion, et donc de ne pas entraîner d'erreurs de stoechiométrie dues à une abrasion sélective. Elle permet d'analyser tous les éléments de la classification, mais ne fournit pas d'information quantitative. L'utilisation d'étalons permet toutefois une approche semi-quantitative, comme dans le cas de l'ESCA.

#### 7.1.5 Analyses EDS

Ce dispositif d'analyse (*Electron Diffraction Spectroscopy*) est couplé à un Microscope Électronique à Balayage. Ainsi que pour la spectroscopie Auger, le faisceau incident est constitué d'électrons. Le détecteur, en revanche, analyse l'énergie des photons X émis en retour par l'élément. Ainsi que nous l'avons vu au § 7.1.2, il ne permet donc pas d'analyser les éléments les plus légers et ne fournit au mieux qu'une information semi-quantitative.

### 7.2 Techniques d'analyse physique

Ainsi que nous l'avons signalé, on regroupera sous ce terme les méthodes d'observation fournissant soit des informations sur la topographie de la surface, soit sur sa structure cristalline.

#### 7.2.1 Microscope mécanique à balayage

Ce dispositif, aussi appelé micro-rugosimètre, est constitué d'un palpeur soit mécanique soit optique que l'on déplace sur la surface à caractériser. Le mouvement vertical du capteur (ou la réflexion du faisceau laser) est traduit en termes d'informations sur le relief de la surface explorée.

D'une résolution typique de 100 nm, ce moyen d'analyse permet notamment d'effectuer une cartographie et une analyse statistique de la morphologie des piqûres de corrosion à la surface d'un échantillon.

#### 7.2.2 Microscope à effet tunnel et microscope à force atomique

Ces deux techniques, aussi connues sous les sigles de STM (*Scanning Tunelling Microscope*) et AFM (*Atomic Force Microscope*), sont assez voisines et peuvent être considérées comme des versions élaborées du dispositif ci-dessus.

Dans le cas du microscope à effet tunnel, une tension est appliquée entre une pointe métallique très fine et la surface à analyser qu'elle balaye. Les électrons qui s'échappent par effet tunnel du matériau à analyser produisent un courant dont l'intensité dépend de la distance entre la pointe et la surface.

L'enregistrement des déplacements verticaux de la pointe nécessaires au maintien constant de ce courant donne une carte topographique de la surface analysée, dont la résolution peut atteindre 0,01 nm en vertical et 0,2 nm en horizontal.

Cette méthode offre l'avantage de ne pas nécessiter d'enceinte à vide et de pouvoir même effectuer des mesures en présence d'une solution. En toute rigueur, l'information obtenue est en fait une indication sur la densité d'électrons au voisinage de la pointe. Pour que l'information soit purement topographique, il est nécessaire que tous les atomes de la surface aient les mêmes propriétés électroniques, et donc ne se différencient pas chimiquement.

Le microscope à force atomique fonctionne sur un principe identique, mais on mesure dans ce cas la force d'attraction ou de répulsion entre la pointe et les atomes de la surface au lieu d'un courant électrique. En fonction de la force mesurée, un mécanisme maintient une distance constante entre la pointe et la surface.

Du fait de l'absence de courant électrique et contrairement au STM, l'AFM permet l'étude de surfaces isolantes.

Ces deux dispositifs de caractérisation de surface sont en général équipés d'un puissant système d'analyse d'image permettant une représentation tridimensionnelle des surfaces observées.

### 7.2.3 Diffraction des rayons X

Ce système d'analyse, utilisant un faisceau incident de rayons X, est basé sur la loi de diffraction de Bragg :

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad [19]$$

Il fournit donc une information sur la distance  $d$  entre les plans réticulaires du composé à analyser à partir de la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau diffracté.

Utilisé en incidence normale (Debye-Scherrer), il permet de déterminer la composition d'un corps (placé sous forme de poudre dans un capillaire) à condition que l'on ait une idée préalable des éléments qui le composent.

Utilisé en incidence rasante, il permet de déterminer la structure (et donc la variété) cristalline d'une fine couche d'oxyde de composition chimique connue.

Enfin, ce type d'analyse est aussi utilisé pour la détermination des contraintes résiduelles présentes à la surface d'un matériau (dues par exemple à sa mise en forme), par la variation de la distance réticulaire qu'elles entraînent.