PSL
UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Etude des relations entre résistance à l'amorçage de la corrosion intergranulaire et structure des joints de grains sur cuivre polycristallin

Soutenue par

Mohamed BETTAYEB

Le 20 DECEMBRE 2018

Ecole doctorale n° 388

Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre

Spécialité

Physico-Chimie

Composition du jury :

M. Normand Bernard Professeur, INSA Lyon,	*Président*
Mme. Blanc Christine Professeur, ENSIACET Toulouse,	rapporteur
M. Feaugas Xavier Professeur, Université de la Rochelle,	rapporteur
Mme. Duhamel Cécilie Enseignant-chercheur, Mines ParisTech	*Examinateur*
M. Maurice Vincent Directeur de Recherche, Chimie ParisTech,	Directeur de thèse
M. Marcus Philippe Directeur de Recherche, Chimie ParisTech,	Co-directeur de thèse

Chimie Paris ParisTech | PSL

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une bourse ministérielle et a été préparé à l'école de Chimie ParisTech sous la direction de Messieurs Vincent MAURICE et Philippe MARCUS.

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à Monsieur Philippe MARCUS, Directeur de Recherche au CNRS, responsable de l'équipe de Physico-Chimie des Surfaces, pour m'avoir accueilli dans son équipe.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Vincent MAURICE, Directeur de Recherche au CNRS, pour m'avoir encadré tout au long de ma thèse, pour ses précieux conseils qui m'ont permis de progresser et surtout pour sa disponibilité et cela malgré un planning très chargé.

Je remercie également Monsieur Hu CHEN et Madame Lorena KLEIN pour m'avoir initié à la Microscopie à Effet Tunnel et tant d'autres choses que je ne saurais citer ici. Ils ont su me transmettre leur expérience.

Je tiens ensuite à remercier tous les membres du jury pour la confiance qu'ils m'ont accordé et l'honneur qu'ils m'ont fait de juger ce travail.

Mes remerciements vont aussi et surtout à toutes les personnes qui m'ont apporté leur précieuse aide scientifique tout au long de ce travail :
Luis SANTOS pour l'électrochimie; Remi VIROULAUD, Dimitri MERCIER et Pauline CORNETTE pour les diverses discussions scientifiques qui ont enrichi mes connaissances de la corrosion et la science des surfaces.
Monsieur Vincent MAURICE, merci de m'avoir laissé autant de liberté pendant ma thèse, tout en étant toujours présent quand il le fallait. Je vous remercie de m'avoir sans cesse témoigné de la confiance.
Merci à Constance DE VECCHI pour m'avoir soutenu tout au long de mes trois années de thèse, de m'avoir offert la stabilité nécessaire et pour avoir su me remotiver et m'épauler pendant les moments les plus difficiles.
J'ai apprécié travailler au côté de Hu CHEN, Elise GARDIN, Marion ELIE, Elea VERNAK, Pauline CORNETTE, Luis SANTOS, Sandrine Zana, Antoine Seyeux, Anne-Ilham EL-MENJRA, Ma Li et Zuocheng qui ont contribué par leur bonne humeur et leur disponibilité, à rendre ma thèse enrichissante et motivante.
Merci également à tous ceux que j'aurais oublié, mais j'espère que cette ligne est inutile.

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre 1 : Revue bibliographique et état de l'art 5

1.1 Introduction sur les joints de grains (jdg) 5

1.1.1 Construction des jdg 5

1.1.2 Description cristallographique des jdg 6

A. Désorientation cristallographique des jdg 7

B. Joints de grains de coïncidence 8

C. Cas particulier des points triples 12

D. Inclinaison du plan des jdg 12

1.1.3 Les réseaux de jdg 13

1.1.4 Énergie des jdg 13

1.1.5 Ingénierie des jdg 16

1.2 Corrosion du cuivre polycristallin 17

1.2.1 Généralités sur la corrosion et la passivation des métaux 17

1.2.2 Corrosion et passivation du cuivre 18

A. Diagramme potentiel-pH du système Cu/H_2O et passivation du cuivre 19

B. Diagramme potentiel-pH du système Cu/H_2O et passivation du cuivre en présence de chlorures 23

C. Mécanismes de dissolution du cuivre en présence de chlorures 26

D. Cas particulier des monocristaux 28

1.2.3 Influence de la microstructure sur les phénomènes de corrosion du cuivre 29

A. Influence de la taille des grains 29

B. Influence de la structure des grains 29

C. Influence du type de joints de grains 30

Chapitre 2 : Techniques et conditions expérimentales 33

2.1 Étude électrochimique 33
2.1.1 Cellule électrochimique classique 34
2.1.2 Cellule électrochimique STM 35
2.1.3 Nettoyage de la cellule 36
2.2 Microscopie à effet tunnel (STM) 36
2.2.1 Dispositif expérimental et principe de fonctionnement 37
2.2.2 Effet tunnel 40
2.2.3 Aspect théorique 42
2.2.4 Application électrochimique en milieu liquide (ECSTM) 43
2.2.5 Appareillage utilisé 45
2.3 Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) 46
2.3.1 Principe de la méthode 46
2.3.2 Influence du pas d'acquisition et du nettoyage des échantillons 48
2.3.3 Réalisation des cartographies EBSD (IQ et IPF) 49
2.3.4 Exploitation des cartographies d'orientation 50
2.3.5 Appareillage utilisé 51
2.4 Préparation des échantillons et des pointes STM 51
2.4.1 Préparation du cuivre microcristallin 51
2.4.2 Préparation de surface du cuivre 53
A. Polissage mécanique 53
B. Polissage électrochimique 54
2.4.3 Préparation de la pointe STM 55
A. Amincissement du fil 56
B. Taillage de la pointe 57
C. Isolation de la pointe 58
2.5 Micro marquage local de la surface et repositionnement ECSTM/EBSD 59

Chapitre 3 : Amorçage de la dissolution du cuivre à l'émergence des joints de grains et influence de la structure des joints 63
3.1 Caractérisation électrochimique 63

3.2 Mise en évidence de l'amorçage de la dissolution à l'émergence de joints de grains 68
3.3 Etude couplée ECSTM/EBSD de la dissolution à l'émergence de joints de grains spéciaux de type ∑3 77
3.3.1 Caractérisation ECSTM 77
3.3.2 Caractérisation EBSD 82
3.4 Etude couplée ECSTM/EBSD de la dissolution à l'émergence de joints de grains spéciaux et aléatoires 84
3.4.1 Caractérisation ECSTM 84
3.4.2 Caractérisation EBSD 88
3.5 Effet de l'écart à la coïncidence parfaite sur la résistance à l'amorçage de la corrosion intergranulaire des joints de grains spéciaux 90
3.6 Conclusions 93

Chapitre 4 : Passivation du cuivre par l'oxyde cuivreux à l'émergence des joints de grains 95
4.1 Caractérisation électrochimique 95
4.1.1 Réduction de la couche d'oxyde natif 96
4.1.2 Electroactivité du cuivre en milieu alcalin NaOH 98
4.1.3 Domaine de formation et réduction des oxydes Cu(I) 99
4.2 Mise en évidence par ECSTM de la passivation des joints de grains 101
4.3 Étude couplée ECSTM/EBSD des relations entre structure des joints de grains et passivation dans le domaine Cu(I) 109
4.3.1 Caractérisation ECSTM 109
4.3.2 Caractérisation EBSD 116
4.4 Exploitation des données locales et comparaison avec le comportement électrochimique global 120
4.5 Conclusions 125

Chapitre 5 : Passivation du cuivre par l'oxyde cuivrique Cu(II) à l'émergence des joints de grains 127
5.1 Caractérisation électrochimique 127

5.1.1 Réduction de la couche d'oxyde natif 127
5.1.2 Formation des oxydes duplex Cu(I)/Cu(II) 129
5.2 Etude ECSTM de la passivation dans le domaine du Cu(II) 130
5.2.1 Echecs expérimentaux 131
5.2.2 Caractérisation de la passivation des jdg 132
5.2.3 Echec du repositionnement EBSD 141
5.3 Conclusions 142

Conclusion générale 145

Références 148

Introduction générale

Dans leurs conditions d'usage, la grande majorité des métaux et alliages métalliques ne sont pas thermodynamiquement stables et subissent en surface des modifications dues aux phénomènes de corrosion. Ainsi la corrosion est définie comme l'ensemble des phénomènes chimiques et électrochimiques pouvant entrainer la dégradation chimique d'un matériau ou la dégradation de ses propriétés mécaniques. Elle intervient sous l'effet de l'environnement en contact avec le matériau qui peut être le sol, l'atmosphère, un gaz corrosif, l'eau ou d'autres liquides. Bien que la corrosion soit considérée comme un phénomène naturel, la thermodynamique seule ne peut expliquer tous les faits observés. Des considérations cinétiques doivent également être prises en compte dans certains cas. Wagner et Traud sont les premiers à avoir proposé une définition électrochimique de la corrosion en milieu liquide [Wagner, 1938].

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la corrosion intergranulaire qui est l'un des modes de corrosion localisée les plus répandus. En effet, la corrosion intergranulaire est un mode majeur de dégradation des métaux polycristallins. Elle résulte de l'attaque préférentielle de l'émergence en surface du réseau de joints de grains (jdg) par différents milieux corrosifs, gaz, liquides, sels fondus, suivie de la pénétration de l'attaque dans la région subsurfacique et de sa propagation en volume [LIFKA, 1972].

Par définition les jdg sont considérés comme des interfaces métalliques. Ces interfaces séparent deux cristaux de même nature chimique ayant des orientations et / ou des géométries différentes. Leur classification est basée sur leur appartenance ou pas aux groupes des jdg spéciaux définis par un réseau de site de coïncidence (CSL pour « coincidence site lattice » en anglais) mais aussi sur deux paramètres géométriques pouvant influer sur leur énergie : la désorientation et la déviation du jdg. Nous nous sommes donc focalisés sur l'étude de l'effet du type de jdg et de sa microstructure locale sur la susceptibilité à l'amorçage de la corrosion intergranulaire.

La réactivité importante de l'émergence des jdg a été très tôt attribuée à la présence à leur niveau de zones d'énergie élevée. Ces zones sont ainsi énergétiquement favorables à l'amorçage d'une

attaque préférentielle au contact d'un environnement agressif [Flis, 1968]. L'énergie des jdg constitue donc le principal facteur influençant la corrosion intergranulaire [DESESTRET, 1969]. Elle est étroitement liée à la désorientation de chaque jdg. Ainsi pour des jdg de faible désorientation, il a été observé une augmentation de l'attaque intergranulaire avec la désorientation sur des échantillons d'acier inoxydable et de fer pur [LEGGETI, 1962 ; MIELUCH, 1964]. Le lien étroit entre la corrosion intergranulaire et l'énergie des jdg de faible désorientation a été confirmé par des travaux réalisés sur des bicristaux. Cependant, l'influence de l'énergie des jdg sur leurs comportements à la corrosion intergranulaire est plus complexe dans le cas des jdg de forte désorientation.

L'étude de la corrélation entre structure des jdg de forte désorientation et susceptibilité à l'amorçage de la corrosion intergranulaire doit permettre une meilleure compréhension des phénomènes qui accompagnent la corrosion intergranulaire. Les données publiées indiquent que, parmi les jdg de forte désorientation, seuls les jdg de type joint de macle (« coherent twin » en anglais), qui sont des jdg spéciaux CSL de degré 3 avec un plan idéalement orienté {111}, résisteraient à la corrosion intergranulaire. Outre ces jdg très particuliers, aucun autre type CSL de jdg ne se démarquerait des jdg aléatoires, non CSL et fortement énergétiques [Changliang, 2011; Martinez-Lombardia, 2014]. Par ailleurs, aucune étude n'a traité à notre connaissance, de la corrélation étroite entre type et structure fine des jdg et propriétés de passivation. Ainsi, nous avions pour objectifs dans ce travail de thèse d'étudier le comportement de différents types de jdg spéciaux CSL non seulement vis-à-vis de la dissolution à l'état actif en l'absence d'une couche d'oxyde passif mais aussi de leur capacité à former une couche d'oxyde passivante, et de répertorier les différences éventuelles de comportement qui les sépareraient des jdg aléatoires.

L'ingénierie des jdg définit un ensemble de méthodes utilisées pour améliorer le comportement des matériaux polycristallins vis-à-vis de différents modes de dégradation tels que la ségrégation, la corrosion sous contrainte (impliquant la propagation intergranulaire de fissures), ou encore la corrosion intergranulaire en contrôlant leurs réseaux de jdg. Elle repose sur l'idée que certaines classes de jdg possèderaient de meilleures propriétés anti-corrosion que d'autres et qu'il serait donc possible d'améliorer les propriétés macroscopiques des matériaux polycristallins par introduction d'une forte concentration de jdg ayant de meilleures propriétés anti-corrosion. Dans ce cadre, notre travail pourrait contribuer à identifier les types de jdg les plus résistants à l'amorçage de la corrosion

intergranulaire et les mieux à même de se passiver dans l'optique de les incorporer en majorité dans les matériaux polycristallins.

Afin d'éliminer l'effet des éléments d'alliages et des impuretés, qui peuvent ségréger aux jdg et ainsi modifier leurs propriétés chimiques, nous avons décidé de travailler avec un matériau de haute pureté constitué de cuivre pur polycristallin. Les modifications surfaciques locales liées à l'amorçage de la corrosion intergranulaire à l'émergence des jdg ont été suivies au moyen d'analyses topographiques de l'extrême surface réalisées en utilisant la microscopie à effet tunnel sous contrôle électrochimique (ECSTM). Cette technique permet de suivre in situ l'évolution topographique locale (à l'émergence des jdg) dans une même zone d'intérêt suivant différents états de surface. En effet, l'utilisation d'une cellule électrochimique permet de choisir et d'imposer le potentiel électrochimique qui définit l'état de surface des échantillons et ainsi de générer de façon contrôlée des modifications induites par les réactions de corrosion. La structure et la géométrie des jdg préalablement observés par ECSTM ont été renseignées au moyen d'analyses par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). Afin de corréler les analyses locales réalisées par ECSTM et EBSD, nous avons mis au point durant ce travail une technique de micro marquage de la surface permettant de repositionner la zone d'intérêt analysée par ECSTM pour l'analyse EBSD.

Ce mémoire de thèse est structuré en 5 chapitres. Le premier est consacré à une synthèse bibliographique afin de donner au lecteur les bases nécessaires et le contexte pour pouvoir suivre et comprendre ce travail. Le deuxième présente brièvement les différentes techniques d'analyses de surface utilisées. Il détaille également les procédures de préparation de nos expériences ainsi que la méthode de repositionnement ECSTM/EBSD que nous avons développée.

Les trois chapitres suivants sont consacrés à la présentation des résultats obtenus au cours des trois ans de préparation de cette thèse. Ainsi, le Chapitre 3 présente les résultats concernant l'état actif de la surface étudié en milieu acide. Nous y discutons les propriétés observées pour différents types de jdg vis-à-vis de la dissolution active en l'absence de formation de couches d'oxydes passifs ainsi que l'effet de la structure fine des jdg. Les Chapitres 4 et 5 sont consacrés à la présentation et à la discussion des résultats obtenus sur les propriétés de passivation de différents types de jdg en milieu alcalin. L'effet de la structure fine des jdg y est également discuté. Dans le Chapitre 4 nous présentons les résultats obtenus dans le domaine de passivation correspondant à la formation d'une

couche d'oxyde Cu(I). Le Chapitre 5 est consacré aux propriétés de passivation des jdg dans le domaine de formation d'une couche d'oxyde Cu(II).

Enfin, nous clôturons ce mémoire en concluant sur les résultats de nos travaux et leur impact et en présentant des perspectives ouvertes par cette étude.

Chapitre 1

Revue bibliographique et état de l'art

Ce chapitre se propose de rappeler les éléments bibliographiques indispensables pour la compréhension des phénomènes abordés dans ce manuscrit. Il est scindé en deux grandes parties. La première partie est une introduction sur les joints de grains dans laquelle nous décrivons la structure et la classification des joints de grains. La deuxième partie présente les deux phénomènes de réactivité de surface étudiés dans cette thèse qui sont la dissolution et la passivation du cuivre polycristallin.

1.1 Introduction sur les joints de grains (jdg)

Cette partie est dédiée à la présentation des interfaces entre deux grains d'un polycristal qu'on appelle communément joints de grains (jdg). Généralement, un jdg peut être considérer comme une interface séparant deux régions avec des orientations cristallographiques différentes. La géométrie d'un joint de grain est définie par cinq paramètres rotationnels macroscopiques. Deux paramètres définissent l'orientation du plan du joint de grain et son inclinaison [Priester, 2006], les trois autres définissent la rotation nécessaire pour rendre coïncidents les deux cristaux séparés (désorientation) [Rollett, 2009].

D'un point de vue expérimental il est difficile de définir l'orientation du plan d'un joint de grain. L'inclinaison est quant à elle souvent peu prise en compte, seule la désorientation entre les deux cristaux est utilisée pour définir un joint de grain.

1.1.1 Construction géométrique des jdg

Théoriquement, plusieurs opérations de symétrie peuvent être utilisées pour reconstruire un jdg en partant de deux réseaux 1 et 2. Les étapes sont les suivantes :

A. Application d'une transformation de type $(A/\overline{T})$ permettant de passer du réseau du cristal 1 à celui du cristal 2. A est une transformation linéaire homogène et $\overline{T}$ la translation associée. Cette transformation fait partie d'un complexe $(A/\overline{T})$G.
B. Détermination d'une interface plane à l'aide de sa normale $\vec{n}$ et de la position de l'un de ces atomes. On supprime les atomes du réseau 1 et on colle les atomes du réseau 2 de l'autre côté de l'interface.
C. Application d'une translation rigide qui consiste en la relaxation des atomes au voisinage de l'interface avec, si cela est nécessaire, soustraction ou adjonction d'atomes à l'interface.

Ces trois étapes conduisent à la formation du bicristal réel.

La caractérisation géométrique complète d'un jdg nécessite de définir 9 paramètres géométriques, qu'on appelle degrés de liberté géométriques, appartenant à deux catégories : les degrés de liberté macroscopiques et les degrés de liberté microscopiques.

Les degrés de liberté macroscopiques d'un jdg sont au nombre de 5 :

- Un degré de liberté est attribué à l'angle de rotation faisant correspondre les deux réseaux du cristal.
- Deux degrés de libertés attribués aux cosinus directeurs de l'axe de rotation [u v w].
- Le plan de jdg quant à lui nécessite de définir deux degrés de liberté macroscopiques attribués aux deux cosinus directeurs du vecteur normal unitaire n.

Un jdg de grains possède également 4 degrés de liberté microscopiques :

- La translation rigide du cristal 1 par rapport au cristal 2 (le vecteur de translation rigide τ) se voit attribuer trois degrés de liberté microscopiques.
- L'amplitude d du vecteur normal au plan du jdg, qui doit être inférieure à l'amplitude du vecteur unitaire n macroscopique, est le quatrième degré de liberté microscopique.

1.1.2 Description cristallographique des jdg

La description cristallographique des jdg repose sur un paramètre géométrique qui est la désorientation entre les deux réseaux cristallins de part et d'autre du jdg. La valeur de la désorientation est celle pour laquelle l'interface aboutit à un arrangement atomique particulier. L'identification et l'étude de ces arrangements atomiques sont le fondement de la théorie des réseaux de coïncidences.

A. Désorientation cristallographique des jdg

La désorientation cristallographie d'un jdg est un angle défini autour d'une direction cristallographique choisie [u v w]. Cet angle permet le passage d'un réseau cristallin à l'autre de part et d'autre du jdg. Il existe deux types de jdg selon le mode de désorientation. Ainsi, un jdg est dit de flexion si l'axe de rotation est dans le plan du jdg, ou de torsion si l'axe de rotation est normal au plan du jdg (cf. Figure 1.1).

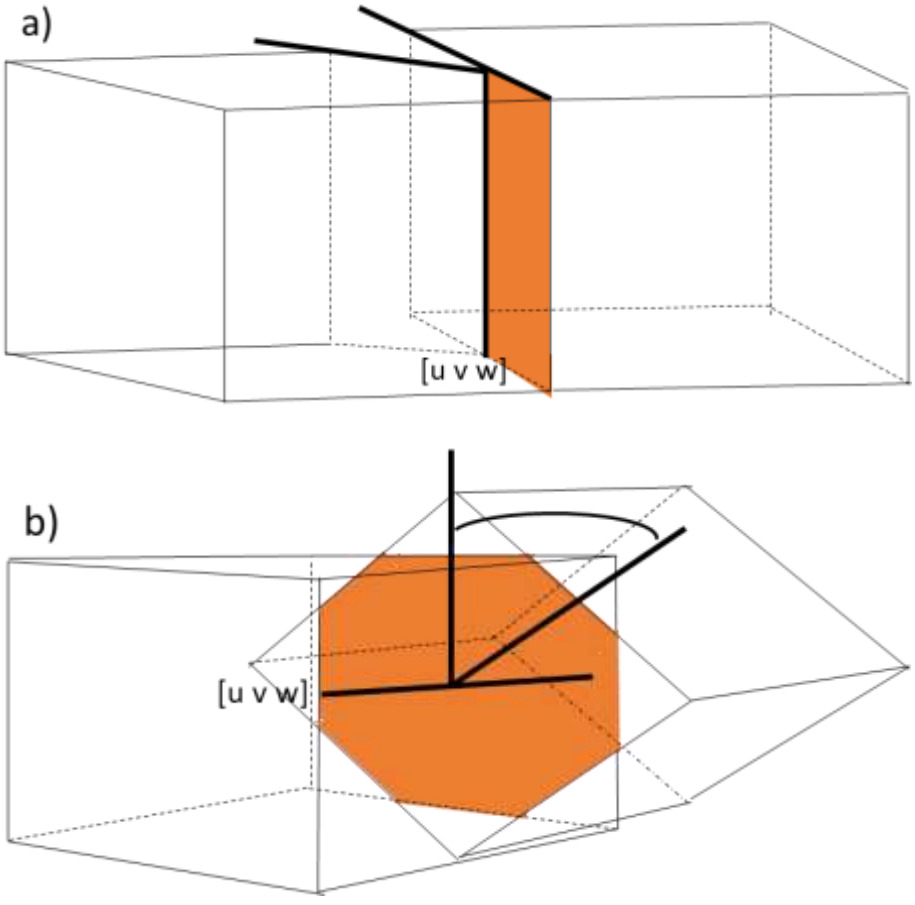


Figure 1.1 : relation de désorientation autour d'un axe cristallographique [u v w] entre deux cristaux pour un jdg de a) flexion et b) de torsion [Randle, 1993].

Un même jdg peut être représenté par plusieurs modes de rotation. Par convention, la rotation de plus petit angle est prise en compte. Cet angle de rotation est la valeur de la désorientation entre les deux cristaux de part et d'autre du jdg. La désorientation des jdg de torsion dans les réseaux cubique est toujours inférieure ou égale à 62°. Plusieurs autres façons de décrire un jdg existent. Parmi elles on trouve : la matrice de rotation, les angles d'Euler et le vecteur de Rodrigues [Bausch, 2003].

B. Joints de grains de coïncidence

La théorie des réseaux de coïncidence (ou CSL pour « coincident site lattice ») permet l'attribution d'un indice de coïncidence noté ∑n à un jdg de désorientation connue [Tezenas du Montcel, 2009].

Le réseau de coïncidence est définit comme étant le plus petit réseau inclus dans les réseaux des deux grains (cf. Figure 4.2 pour un jdg de flexion de type ∑7).

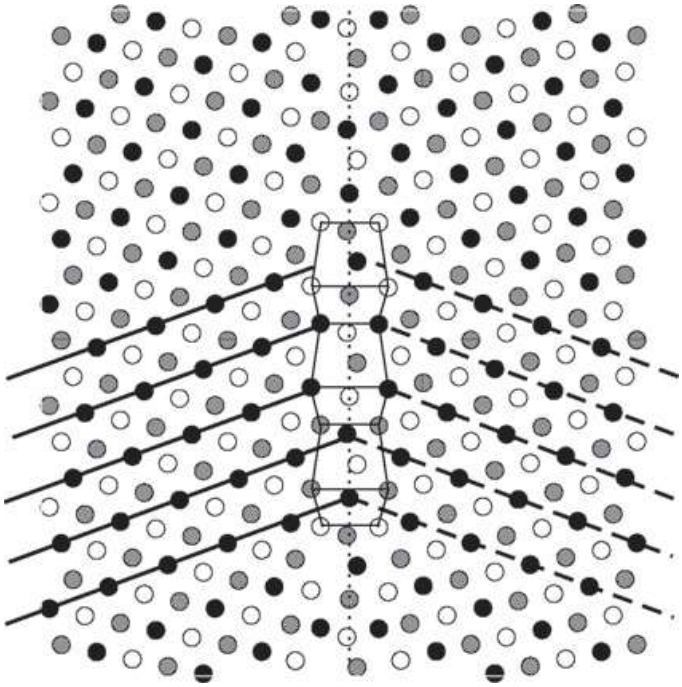


Figure 1.2 : structure atomique d'un jdg de flexion de type ∑7 (désorientation=38.21°). L'axe de flexion est l'axe (111) perpendiculaire au plan de la figure [Bachurin, 2010].

L'indice ∑ peut être calculé par la relation suivante [Hardouin Duparc, 2011]

$$\sum = \frac{volume\ de\ la\ maille\ de\ coincidence}{volume\ de\ la\ maille\ primaire\ du\ cristal} \qquad \text{Eq. (1.1)}$$

Dans un réseau cubique, les indices de coïncidence sont impairs.

La désorientation des joints de grains réels correspond rarement à celle d'un réseau CSL parfait. Ainsi, on définit un critère de déviation angulaire maximale $\Delta\theta_{max}$ pouvant être tolérée par rapport à la désorientation théorique. Le critère de Brandon est le plus utilisé [Brandon, 1966]. Il permet de calculer $\Delta\theta_{max}$ à partir du degré de coïncidence considéré par la relation suivante :

$$\Delta\theta_{max} = 15°\sum^{-0.5} \qquad \text{Eq. (1.2)}$$

D''autres critères plus restrictifs existent comme le critère de Palumbo-Aust [Palumbo, 1990] selon lequel $\Delta\theta_{max}$ se calcule en utilisant la relation suivante :

$$\Delta\theta_{max} = 15°\sum^{-5/6} \qquad \text{Eq. (1.3)}$$

Ce critère est surtout utilisé dans le cas où un jdg satisfait deux relations de coïncidence. Ainsi, selon le critère de Brandon, un jdg présentant un angle de désorientation de 30° autour d'un axe (100) correspondrait à un jdg de type ∑5 (36,86°/(100)) pour lequel $\Delta\theta_{max} = 6{,}7°$ ou à un jdg de type ∑17a (28,07°/(100)) pour lequel $\Delta\theta_{max} = 3{,}63°$. Selon le critère de Palumbo-Aust, $\Delta\theta_{max} = 3{,}92°$ pour un jdg ∑5 et $\Delta\theta_{max} = 1{,}41°$ pour un jdg pour ∑17a. Le jdg présentant un angle de désorientation de 30° ne correspondrait alors à aucun de ces deux jdg de type CSL.

Pour ∑=1, les deux critères admettent une tolérance de 15°. Ainsi, en dessous de cette valeur, les jdg sont considérés comme étant de faible désorientation. Il s'agit de jdg dits d'angle faible par opposition aux jdg dits d'angle élevé pour lesquels la désorientation est supérieure à 15°. Les jdg d'angle faible peuvent être décris par une succession de dislocations coin ou dislocations de désorientation (cf. Figure 1.3). On parle alors de paroi de dislocation. Parmi ces jdg, nous pouvons citer les sous jdg.

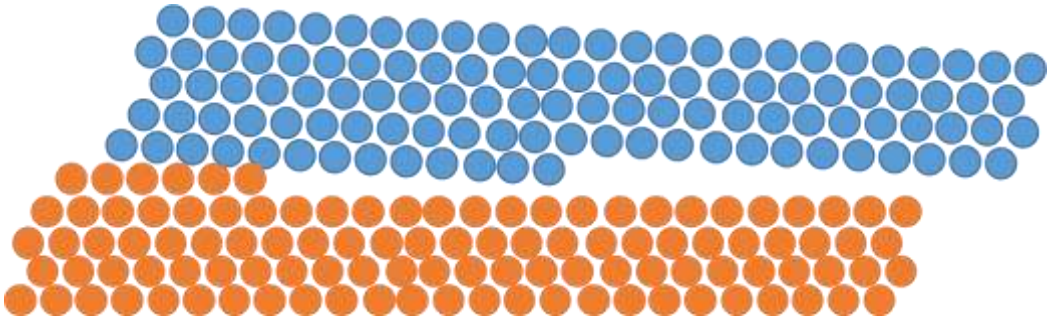


Figure 1.3 : schéma d'un jdg de faible désorientation (ou d'angle faible) décrit par une paroi de dislocation coin.

A l'interface des jdg de forte désorientation (ou d'angle élevé), seuls restent les atomes communs aux deux cristaux que définissent le réseau de coïncidence (*cf* Figure 1.4). Les jdg de forte désorientation sont dits de coïncidence (de type CSL) si $\sum \leq 29$. Ils sont dits aléatoires et n'obéissent à aucune relation de coïncidence si $\sum > 29$.

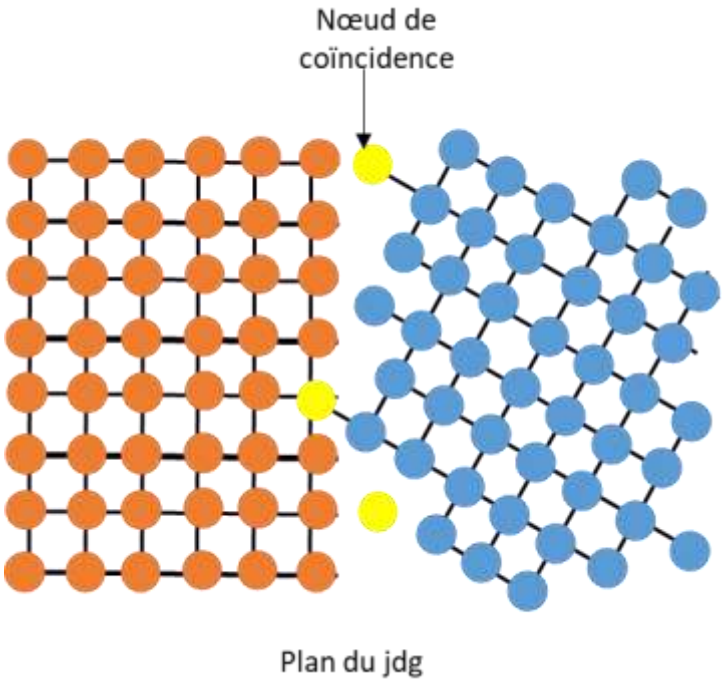


Figure 1.4 : schéma d'un jdg de forte désorientation (ou d'angle élevé). Les atomes communs aux deux réseaux cubiques sont en jaune.

Les jdg de type CSL sont souvent qualifiés de spéciaux du fait de nombreuses propriétés les distinguant des autres types de jdg. Les plus connus des jdg spéciaux dans le système cubique sont les joints de macle (ou CT pour « coherent twin » en anglais). Ce type de jdg a un indice de coïncidence égale à 3 et sont dits CT s'ils présentent un plan parfaitement orienté (111). Ils possèdent alors les propriétés suivantes : pas de ségrégation, résistance à la corrosion, pas de volume libre à l'interface et absence de défauts structuraux [Meyers, 1984; Fullman, 1951]. Le Tableau 1.1 répertorie les paramètres caractérisant les jdg de type CSL pour le système cubique ($3<\sum<29$).

Tableau 1.1 : Angle de désorientation, axe de rotation et angles de Euler des jdg de coïncidence de torsion de type CSL ($3<\sum<29$) dans le système cubique [Priester, 1980].

$\sum$	$\Theta(°)$	[u v w]	$\Phi_1(°)$	$\Phi(°)$	$\Phi_2(°)$
3	60	111	45	70,53	45
5	36,86	100	0	90	36,86
7	38,21	111	26,56	73,4	63,44
9	38,94	110	26,56	83,62	26,56
11	50,47	110	33,68	79,53	33,68
13a	22,62	100	0	90	22,62
13b	27,79	111	18,43	76,66	71,57
15	48,19	210	19,65	82,33	42,27
17a	28,07	100	0	90	28,07
17b	61,9	221	45	86,63	45
19a	20,53	110	18,44	89,98	18,44
19b	46,8	111	33,69	71,59	56,31
21a	21,78	111	14,03	70,02	75,97
21b	44,41	211	22,83	79,02	50,91
23	40,45	311	15,25	82,51	52,13
25a	16,26	100	0	90	16,26
25b	51,68	331	38,87	90	53,13
27a	31,59	110	21,8	85,75	21,8
27b	35,43	210	15,07	85,75	31,33
29a	43,6	100	0	90	43,6
29b	46,4	221	33,69	84,06	56,31

Pour résumer, la désorientation est le critère majeur de classification des jdg qui permet de les séparer en deux groupes majeurs : les jdg de faible ou forte désorientation. Au-delà d'une désorientation de 15° les jdg sont considérés de grand angle et se sépare en deux sous-groupes : les jdg spéciaux qui montrent une relation de coïncidence entre les deux réseaux de part et d'autre

du joint (avec $\sum \leq 29$) et ceux considéré comme aléatoires et qui n'affichent pas de coïncidence de faible indice $\sum$.

C. Cas particulier des points triples

Un point triple est constitué par la rencontre de trois jdg. La présence de jdg spéciaux dans un point triple implique certaines règles. En effet, si deux des trois jdg se rencontrant au point triple sont spéciaux, le troisième doit parfois aussi être de type CSL. La règle de Frary [Frary, 2003] permet de définir l'orientation du troisième jdg d'un point triple si les deux premiers sont de type CSL. Cette règle est appelé « règle de combinaison des $\sum$ ». Elle s'exprime comme suit :

$$\sum_1 \sum_2 = d^2 \sum_3 \qquad \text{Eq. (1.4)}$$

où $\sum_1, \sum_2$ et $\sum_3$ sont les valeurs respectives des indices de coïncidence $\sum$ des trois jdg spéciaux se rencontrant au point triple et d le diviseur commun, s'il existe, entre les valeurs des indices $\sum_1$ et $\sum_2$.

Dans le cas des joints de grains spéciaux de type $\sum 3^n$ pour lesquels d=1, la règle de combinaison peut s'écrire comme suit :

$$\sum 3^1 + \sum 3^1 \rightarrow \sum 3^2 \qquad \text{Eq. (1.5)}$$

$$\sum 3^2 + \sum 3^1 \rightarrow \sum 3^3 \qquad \text{Eq. (1.6)}$$

$$\sum 3^2 + \sum 3^1 \rightarrow \sum 3^3 \qquad \text{Eq. (1.7)}$$

D. Inclinaison du plan des jdg

La présentation des jdg par leur relation de coïncidence tire son intérêt dans l'arrangement atomique particulier qui peut résulter de la rencontre des deux cristaux. La désorientation n'est pas l'unique paramètre qui contrôle l'arrangement atomique à l'interface des deux réseaux cristallins. L'inclinaison du plan du jdg contrôle également l'indice de coïncidence à l'interface elle-même [Priester, 1989]. L'inclinaison du plan de jdg est aussi responsable de l'introduction ou pas de défauts intrinsèques au niveau de ce dernier.

1.1.3 Les réseaux de jdg

La théorie des réseaux de coïncidence, bien qu'elle soit la plus utilisée pour décrire les jdg, n'est pas la seule et est considérée par certains comme incomplète car elle ne repose que sur l'interprétation des réseaux sans prendre en compte la position du plan du jdg dans ces réseaux. Le critère de la grande distance inter-planaire effective proposé par Wolf [Wolf, 1990] prend en compte la distance entre les plans globaux des deux cristaux de part et d'autre du jdg. L'application de ce critère à des mesures expérimentale reste difficile car les jdg réels ne sont pas plans à l'échelle atomique, aussi la mesure de l'orientation du jdg est soumise à des approximations faites par l'observateur tel que le choix du plan de coupe du polycristal. Cependant, des coupes successives permettent de mesurer l'orientation du plan de jdg. Les coupes peuvent être réalisées manuellement par polissage ou par faisceau d'ions localisés [Xu, 2007]. La fonction de distribution de la désorientation permet de décrire la texture des joints de grains. A noter qu'il n'y a pas de rapport entre celle-ci et la fonction de distribution des orientations [Schwartz, 1998].

1.1.4 Energie des jdg

Par définition, les jdg représentent une interface entre deux cristaux ce qui a pour effet d'augmenter l'énergie globale du polycristal. Cette énergie est directement liée à l'arrangement atomique de chaque type de jdg. En effet plus les plans atomiques sont compacts à l'interface plus le volume libre est réduit et l'énergie du jdg est faible.

Certains jdg peuvent être répertoriés comme spéciaux car ils possèdent une faible énergie, pas nécessairement une structure spéciale. Des propriétés spéciales peuvent résulter d'une faible énergie.

Une condition géométrique a été proposée pour prédire l'énergie des jdg [Mackenzie, 1957]. Elle est qu'une densité plus élevée des sites de coïncidence, $\rho = 1 / \sum$, ce qui correspond à de faibles indices $\sum$ [Randle , 1957], induit une énergie plus faible du jdg. En effet, il a été démontré pour les matériaux *cfc* que les jdg de faible indice de coïncidence ont une énergie plus faible. Ainsi, les jdg de type $\sum 3$ doivent leur propriétés à leur très faible énergie en comparaison des autres jdg spéciaux [Ratanaphan, 2017]. Les matériaux de faible énergie de faute d'empilement tels que les superalliages présentent une classe de jdg la plus faible énergétiquement [Skipmore, 2004]. Il s'agit

des joints de grains résultant du maclage multiple noté $\sum 3^n$. Cette condition a été confirmée par Shvindlerman et al qui ont étudié l'influence de la distance Inter-planaire sur l'énergie des joints de grains [Shvindlerman, 1985].

Dans le cas des jdg d'angle faible, l'énergie propre de chaque jdg est fonction de sa désorientation [Shih, 1975]. L'énergie des jdg de faible désorientation peut être calculée grâce à la formule de Read-Shockley [Hasson, 1971; Read, 1950; Skipmore, 2004]. Cette formule permet le calcul de l'énergie d'une succession de dislocations coin. Son expression est :

$$\Upsilon_{ij} = \begin{cases} \Upsilon_{max} \, {}^{\theta}/_{\theta_0} \, (1 - \log(\theta/\theta_0)) \quad / \; \theta < \theta_0 \\ \Upsilon_{max} \quad / \; \theta > \theta_0 \end{cases} \qquad \text{Eq. (1.8)}$$

où θ est la désorientation du jdg et θ_0 la désorientation limite des jdg de faible désorientation ($\theta_0 = 15$). Υ_{max} est l'énergie d'un jdg avec une désorientation supérieure à θ_0. Υ_{max} peut etre calculée grâce à l'équation suivante :

$$\Upsilon_{max} = \frac{\mu b \theta_0}{4\,\pi\,(1 - v)} \qquad \text{Eq. (1.9)}$$

où μ est le module de cisaillement, b le vecteur de Burgers et v le coefficient de Poisson.

Pour les jdg à grand angle de désorientation, aucune relation entre les valeurs des angles de désorientation et celle de l'énergie des jdg n'a pu être établie jusqu'à présent. Néanmoins, des études ont invoqué une différence énergétique entre les jdg de flexion et les jdg de torsion. Hasson et al [Hasson, 1971] ont montré la présence de minima énergétique pour les jdg de flexion (autour de l'axe (110)) de coïncidence $\sum 11$ et $\sum 3$ contrairement aux jdg de torsion. La Figure 1.5 présente l'évolution de l'énergie de jdg de type CSL en fonction de l'angle de désorientation.

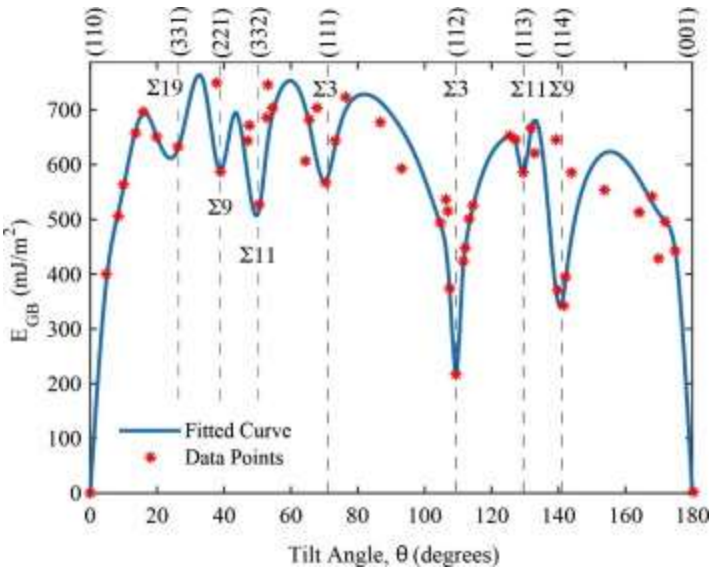
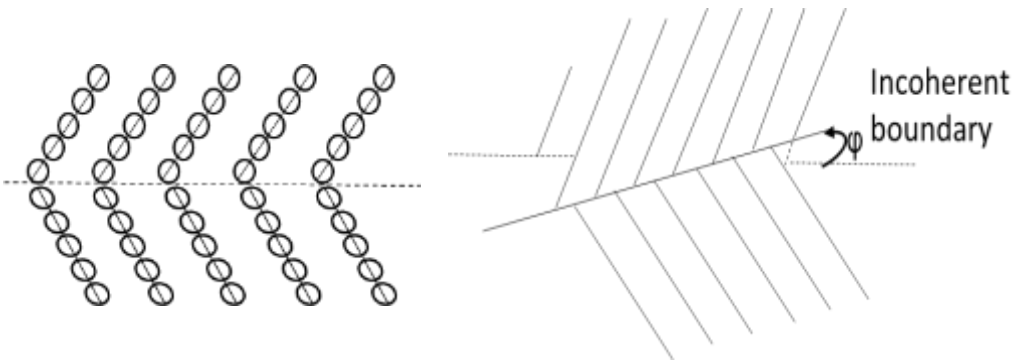
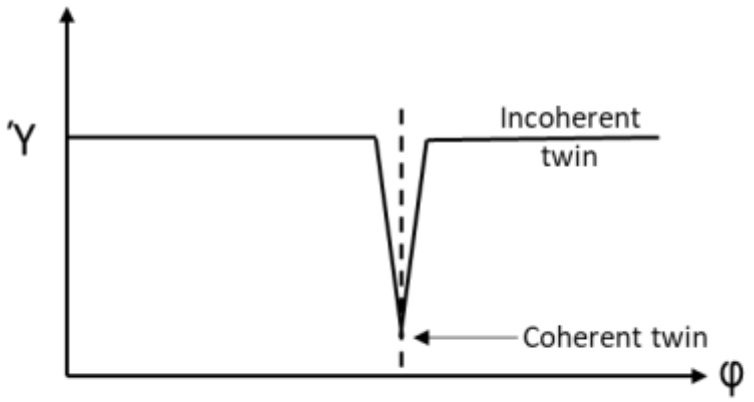


Figure 1.5 : énergie des jdg en fonction de l'angle de désorientation suivant un axe d'inclinaison (110) [Yazdandoost, 2017].

Pour une désorientation identique, l'orientation (ou inclinaison définie ci-dessus) du plan de jdg par rapport au cristal peut influencer l'énergie du jdg. C'est le cas des jdg de type ∑3. En effet, l'énergie des jdg ∑3 cohérents (parois de macle) est plus faible que celle des jdg ∑3 incohérents. Cette plus faible énergie résulte de l'empilement compact et ordonné des jdg ∑3 cohérent ainsi que leurs morphologies planaire (*cf.* Figure 1.6) [Porter,1992]. Le plan des jdg incohérents se voit dévier de sa position théorique compacte par l'introduction de segments désordonnés, ce qui a pour effet d'augmenter son énergie.



(a) **(b)**



(c)

Figure 1.6 : schemas de jdg de type (a) ∑3 cohérent et (b) ∑3 incohérent, et évolution (c) de l'énergie du jdg avec l'angle φ [Porter,1992]

1.1.5 Ingénierie des jdg

L'ingénierie des jdg est l'ensemble des méthodes et procédés appliqués dans le but d'améliorer le comportement de la région intergranulaire des matériaux polycristallin vis-à-vis de leur environnement ou des sollicitations mécaniques (corrosion, ségrégation, rupture…).

Les jdg étant répertoriés suivant des catégories ayant des propriétés différentes, il est considéré en ingénierie des jdg que la proportion de chaque catégorie dans un polycristal a une influence directe sur les propriétés macroscopiques de ce dernier. Ainsi, la fraction de chaque catégorie de jdg est définie après chaque étape d'élaboration du matériau. L'ingénierie des jdg a ainsi pour but de contrôler les propriétés du matériau polycristallin par le contrôle des fractions des différentes catégories de jdg introduites dans le matériau polycristallin. La technique d'analyse la plus utilisée pour mesurer la fraction d'une certaine catégorie de jdg est la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD pour Electron Back Scatter Diffraction en anglais).

Deux types de traitement sont utilisés pour contrôler les proportions de chaque catégorie de jdg. Ils consistent en une alternance de traitements mécaniques et thermiques. Selon le taux de déformation introduit, il peut s'agir de recuit de restauration (strain-annealing en anglais) ou de recristallisation (strain-recrystalization en anglais) [Zelinski, 2005]. Un recuit de quelques heures précède le traitement mécanique.

Les traitements de restauration succèdent à un traitement mécanique introduisant un faible taux de déformation (5-10%). Les recuits thermiques sont réalisés à basse température afin d'éviter une recristallisation des grains. Cependant, les températures doivent être suffisamment élevées pour permettre le réarrangement des jdg afin de minimiser leur énergie. L'énergie générée par les déformations mécaniques est stockée puis réutilisée pour la création de nouvelles interfaces intergranulaires lors du traitement thermique.

Pour les traitements de recristallisation, le taux de déformation initial est plus important (20-30%). Les traitements thermiques sont réalisés à des températures plus élevées permettant la recristallisation rapide des grains. La recristallisation est de type statique et fait suite à une déformation à froid. Après un certain nombre de cycle de déformation à froid et recristallisation, et selon le type de matériaux, la proportion des jdg spéciaux augmente considérablement [Zelinski, 2005]. Il s'agit là de la méthode utilisée pour l'élaboration des échantillons de cuivre microcristallin que nous avons utilisés lors de cette thèse.

1.2 Propriétés de corrosion du cuivre

1.2.1 Généralités sur la corrosion et passivation des métaux

L'interaction d'un métal avec un environnement corrosif aqueux peut conduire à la formation de produits de corrosion solubles ou insolubles. La formation de produits de corrosion fait suite à une réaction d'oxydation du métal:

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^{-} \qquad \text{Eq. (1.10)}$$

Dans ce cas le métal est consommé par oxydation et les produits formés sont dissous dans le milieu s'ils sont solubles.

Les cations métalliques (M^{n+}) peuvent réagir avec les anions du milieu (A^{m-}) pour former des composés plus ou moins solubles selon la réaction :

$$xM^{n+} + yA^{m-} \rightarrow M_xA_y \qquad \text{Eq. (1.11)}$$

Les produits insolubles peuvent se former directement à la surface ou se redéposer après formation en solution pour recouvrir celle-ci partiellement ou complétement. Les produits de corrosion insolubles formés en milieu aqueux sont le plus souvent des oxydes ou hydroxydes de métaux.

Dans le cas des métaux et alliages passivables, l'oxydation du métal conduit en milieu aqueux à la formation de films protecteurs sur la surface. Ces films sont constitués d'oxydes et/ou d'hydroxydes insolubles qui forment une couche compacte, adhérente et continue, isolant le substrat métallique du milieu agressif environnant. Cette barrière ralentit considérablement la cinétique des réactions d'oxydation du métal, limitant ainsi sa vitesse de dissolution sous forme d'ions dans le milieu [D'Aloya, 2012; Narayanan, 2015; Xu, 2015 ; XinGai, 2018].

La passivation est un phénomène spontané mais il est parfois nécessaire de le promouvoir par un traitement anodique oxydant. Les aciers inoxydables, les alliages d'aluminium et de cuivre sont parmi les meilleurs exemples d'alliages passivables et sont très utilisés dans différent domaines d'applications.

Plusieurs facteurs peuvent modifier la cinétique et influencer les mécanismes de corrosion et passivation des métaux et alliages. Coté matériau, les principaux facteurs sont la nature du métal et des éléments d'alliage et d'addition, la structure et microstructure de la surface, l'état de surface chimique et mécanique [Alvarez-Lopez, 2009; Chen, 2016]. Coté environnement, les principaux facteurs sont le pH, la température, la teneur en oxygène du milieu ainsi que la présence d'espèces d'origine chimique ou microbiologique [Alfantazi, 2009; Choudhary, 1998; Cieslewicz, 1989; Licina, 1993; Soror, 2009; Videla, 2002].

1.2.2 Corrosion et passivation du cuivre

Le cuivre, de numéro atomique 29, fait partie des métaux de transition. Sa configuration électronique est [Ar] $3d^{10}4s^{1}$ et sa masse molaire égale à 63.546 $g.mol^{-1}$. Il existe sous forme métallique, Cu(0), ou oxydée, Cu(I) et Cu(II). Le cuivre est l'un des premiers métaux à avoir été utilisé par l'homme du fait de propriétés telles que sa malléabilité et sa très bonne conductivité électrique et thermique.

En solution aqueuse, le cuivre peut s'oxyder selon les réactions d'équilibre suivantes :

$$Cu_s = Cu^+ + e^- \qquad E^0 = 0{,}521\ V\ /\ ESH \qquad \text{Eq. (1.12)}$$

$$Cu^+ = Cu^{2+} + e^- \qquad E^0 = 0{,}154\ V\ /\ ESH \qquad \text{Eq. (1.13)}$$

L'espèce Cu^+ est instable et se dismute selon la réaction :

$$2\,Cu^{+} = Cu^{2+} + Cu \qquad K=\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{+}]} = 1{,}3\times10^{6} \qquad \text{Eq. (1.14)}$$

La constante d'équilibre K indique que les ions Cu^{+} prédominent à faible concentration ionique. Au contraire, à concentration plus importante, l'ion Cu^{2+} devient majoritaire. Ainsi, seuls le cuivre métallique Cu et l'ion Cu^{2+} sont stables à forte concentration. Le passage d'une espèce à l'autre se fait selon l'équilibre suivant :

$$Cu^{2+} + 2e^{-} = Cu \qquad E^{0} = 0.337\ \text{V/ESH.} \qquad \text{Eq. 1.15}$$

A. Diagramme potentiel-pH du système Cu/H_2O et passivation du cuivre

Le diagramme potentiel-pH permet d'anticiper, sur une base thermodynamique, les domaines de prédominance de chacun des différents composés formés par le cuivre métallique et ses ions.

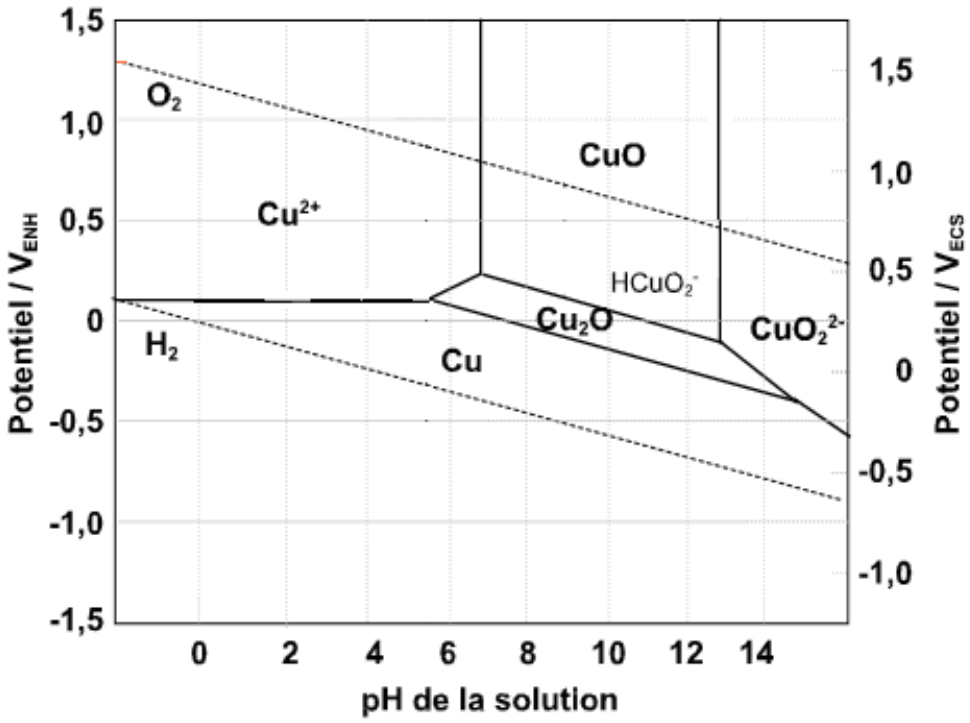


Figure 1.7 : diagramme de Pourbaix du système Cu/H_2O, à 25°C et pour des concentrations de 10^{-6} mol/L [Pourbaix, 1963]

Le diagramme établi par Pourbaix [Pourbaix, 1963] pour le système Cu/H_2O illustre l'étendue des domaines d'immunité du cuivre, lorsqu'il est sous forme métallique stable, de corrosion, lorsqu'il se

dissous sous forme ionique soluble, et de passivité, lorsqu'il forme un oxyde stable. Ces différents domaines sont compris dans le domaine de stabilité de l'eau (cf. Figure 1.7).

Le potentiel d'oxydoréduction du couple Cu/Cu^+ est supérieur à celui du couple H^+/H_2 dans un large domaine de pH. Par conséquent le cuivre se corrode très peu en solution aqueuse en conditions faiblement oxydantes. D'un autre côté, le potentiel d'oxydoréduction du couple O_2/H_2O est supérieur à celui du couple Cu^+/Cu. Une augmentation de la concentration d'oxygène dissous a pour conséquence de favoriser la corrosion du cuivre.

Au potentiel de circuit ouvert et en présence d'oxygène dissous, l'oxydation du cuivre métallique conduit à la formation de l'hydroxyde de cuivre selon les réactions suivantes :

$$4Cu \rightarrow 4Cu^+ + 4e^- \qquad \text{Eq. (1.16)}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad \text{Eq (1.17)}$$

$$4Cu + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Cu(OH) \qquad \text{Eq. (1.18)}$$

La déshydratation de l'hydroxyde conduit ensuite à la formation de la cuprite (Cu_2O) :

$$4Cu(OH) \rightarrow 2Cu_2O + 2H_2O \qquad \text{Eq. (1.19)}$$

La présence d'oxygène dissous peut donc favoriser la formation de l'oxyde Cu_2O.

Cet oxyde peut aussi se former uniquement à partir de la dissociation de l'eau selon la réaction anodique :

$$2\,Cu + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2H^+ + 2e^- \qquad \text{Eq. (1.20)}$$

La cuprite est un oxyde de cuivre à degré d'oxydation +1 (Cu(I)). Cet oxyde est stable à la surface du cuivre lorsque le pH est supérieur à 5.5 et à un potentiel relativement peu oxydant (*cf* Figure 1.7). Le Tableau 1.2 récapitule ses propriétés.

Tableau 1.2 : propriétés physiques et cristallographiques de la cuprite

Propriété	Valeur
Formule	Cu_2O
Apparence	Solide rouge-brun
Masse molaire	143.09 $g.mol^{-1}$

Température de fusion	1232 °C
Température d'ébullition	1800°C
Largeur de de bande interdite	2.137 eV
Structure cristalline	Cubique (oxygène en cubique et cuivre en cubique face centré)
Groupe d'espace	$Pn\bar{3}m$
paramètre de maille	4.2696 $\hat{A}$
Toxicité	Nocif par inhalation et par ingestion, dangereux pour l'environnement

La cuprite Cu_2O a une structure cubique dans laquelle les ions $Cu^+ et\ O^{2-}$ se positionnent sur deux sous réseaux de mailles distinctes. Le rôle protecteur de cet oxyde formé sur le cuivre pur et les alliages cuivre-nickel a été attribué à son caractère semi-conducteur [Blundy, 1972; North, 1970] La cuprite est un semi-conducteur non stœchiométrique de type p du fait d'une carence en ions Cu^+ [Blundy, 1972; Craig, 1991; Eiselstein; 1983 ; Kear, 2004; North, 1970; Shams El Din, 1964; Vazquez, 1994; Yamashita, 1980]. La diffusion des ions cuivreux est drainée par un gradient de lacunes qui sont plus concentrées à l'interface oxyde/électrolyte qu'à l'interface métal/oxyde [Millet, 1994; Millet, 1995; Trethewey, 1995]. L'oxygène est réduit à la surface de l'oxyde en O^{2-} et est incorporé dans la maille de l'oxyde. Les électrons requis pour cette réduction sont fournis par l'oxydation des atomes de cuivre en ions Cu^+ .

La diffusion des ions Cu^+ à travers la couche de cuprite est l'étape limitante de la cinétique de croissance de l'oxyde formé dans le domaine passif Cu(I). C'est cette même diffusion au travers de la couche passive qui ralentit la cinétique de corrosion du cuivre à l'état passif.

A potentiel plus oxydant, la couche de cuprite Cu_2O est transformée en ténorite (CuO) par oxydation des ions Cu^+ en ions Cu^{2+} [Hamilton, 1986; Strehblow, 1980; Van Ingelgem, 2008]. La réaction d'oxydation de la cuprite en ténorite est la suivante :

$$Cu_2O + H_2O \rightarrow 2CuO + 2H^+ + 2e^- \qquad \text{Eq. (1.21)}$$

La formation de CuO n'est possible qu'en surface d'une couche de Cu_2O suffisamment épaisse. La formation de ténorite peut s'accompagner de la dissolution d'une partie de la couche de cuprite selon la réaction suivante [FitzGerald, 2006] :

$$Cu_2O + 2H^+ \rightarrow 2Cu^{2+} + H_2O + 2e^- \qquad \text{Eq. (1.22)}$$

Le Tableau 1.3 récapitule les propriétés de la ténorite.

Tableau 1.3 : propriétés physiques et cristallographiques de la ténorite

Propriété	Valeur
Formule	CuO
Apparence	Vert
Masse molaire	76.545 g/mol
Température de fusion	1326 °C
Structure cristalline	Monoclinique
Groupe d'éspace	mC8
Toxicité	Nocif, dangereux pour l'environnement

La couche passive formée dans le domaine de formation de l'oxyde Cu(II) est une couche duplex constituée dans sa partie interne d'oxyde Cu(I) (Cu_2O) et dans sa partie externe d'oxyde Cu(II) (CuO) (cf. Figure 1.8) [Jian-BoHe, 2006; Kunze, 2004; Strehblow, 1980]. Cette couche passive est nanométrique en épaisseur. Il a également été montré que la couche externe pouvait contenir de l'hydroxyde de cuivre Cu(II) ($Cu(OH)_2$) [Kunze, 2004; Strehblow, 1980].

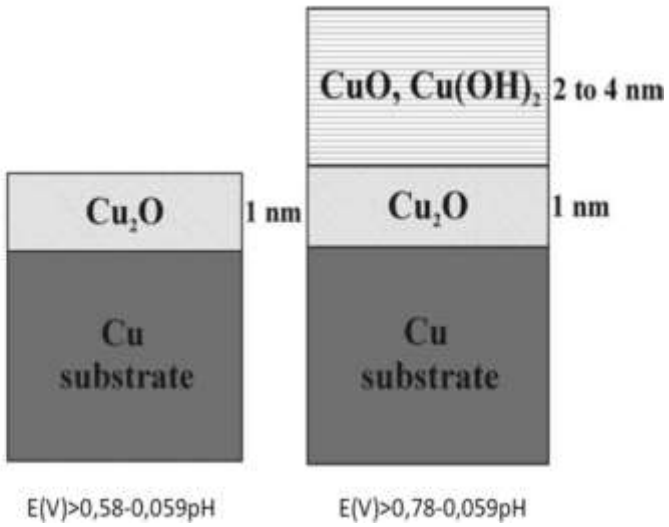


Figure 1.8 : schéma des couches formées sur le cuivre dans les domaines passifs Cu(I) et Cu(II) [Kunze, 2004]

Cet oxyde duplex est formé par une fine couche d'oxyde Cu_2O ne dépassant pas 2 nm d'épaisseur et une couche externe d'oxyde CuO d'une épaisseur allant jusqu'à 4 nm. Ces deux oxydes sont des semi-conducteurs de type p [Bari, 2013; Jayatissa, 2009] et sont tous les deux non-toxiques. Une structure métastable de formule brute Cu_4O_3 a été identifiée comme intermédiaire entre les deux formes connues des oxydes de cuivre [Zhu, 2009]. L'oxyde CuO est de structure monoclinique tandis que l'oxyde Cu_2O est de structure cubique, ce dernier possède une bande interdite (gap) plus large que celle de CuO [Heinemann, 2013; Pham, 2013; Serin, 2005].

Pour un pH inférieur à 5, les oxydes Cu(I) et Cu(II) ne sont pas stables et il est impossible de former un film d'oxyde de cuivre protecteur. Les concentrations d'ions Cu^+ et Cu^{2+} augmente donc au fur et à mesure de la dissolution. Elles sont dépendantes du pH de la solution [Feng, 1997]:

$$\text{Log } [Cu^+] = -0.84 - pH \qquad \text{Eq. (1.23)}$$

$$\text{Log } [Cu^{2+}] = 9.21 - 2pH \qquad \text{Eq. (1.24)}$$

B. Diagramme potentiel-pH du système Cu/H_2O et passivation du cuivre en présence de chlorures

En présence d'espèces agressives, le cuivre peut se comporter différemment vis-à-vis de la corrosion. Les ions chlorures par exemple empoisonne la formation du film passif ou la fragilisent [Sathiyanarayanan, 1999], ce qui rend le cuivre vulnérable à la corrosion localisée même à des pH basiques. Le diagramme potentiel pH proposé pour le système $Cu/H_2O/Cl$ est présenté sur la Figure 1.9 [Bianchi, 1973].

D'un point de vue thermodynamique, les espèces stables pouvant être présentes à l'interface métal/électrolyte sont : le chlorure de cuivre CuCl, l'oxyde de cuivre Cu(I) (Cu_2O), l'hydroxyde de cuivre Cu(I) ($Cu(OH)_2$), l'oxyde de cuivre Cu(II) (CuO), l'acatamite $Cu_2(OH)_3Cl$ ou la malachite $CuCO_3.Cu(OH)_2$ [Bengough, 1920; Dabosi, 1994; Kear, 2004]. La Figure 1.10 présente l'ordre dans lequel ces composés ont été observés à la surface de cuivre [Bengough, 1920; Kear, 2004].

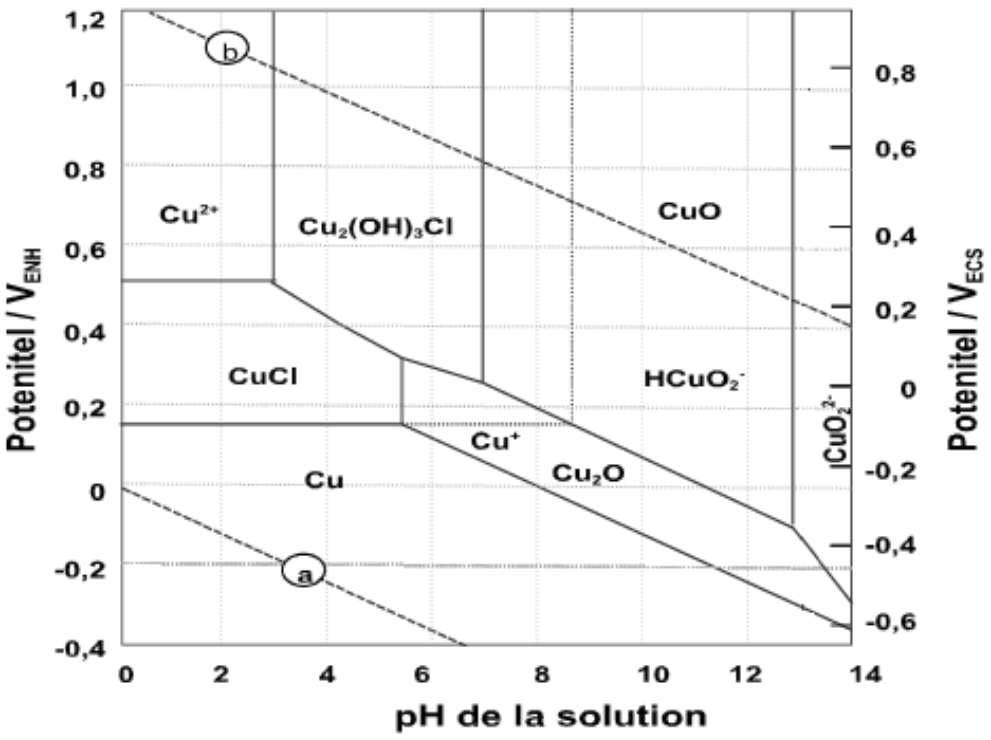


Figure 1.9 : diagramme E-pH du système $Cu/H_2O/Cl^-$ à T=25°C et pour des concentrations de 10^{-4} mol/l. Les lignes a et b indique de domaine de stabilité de l'eau [Bianchi, 1973].

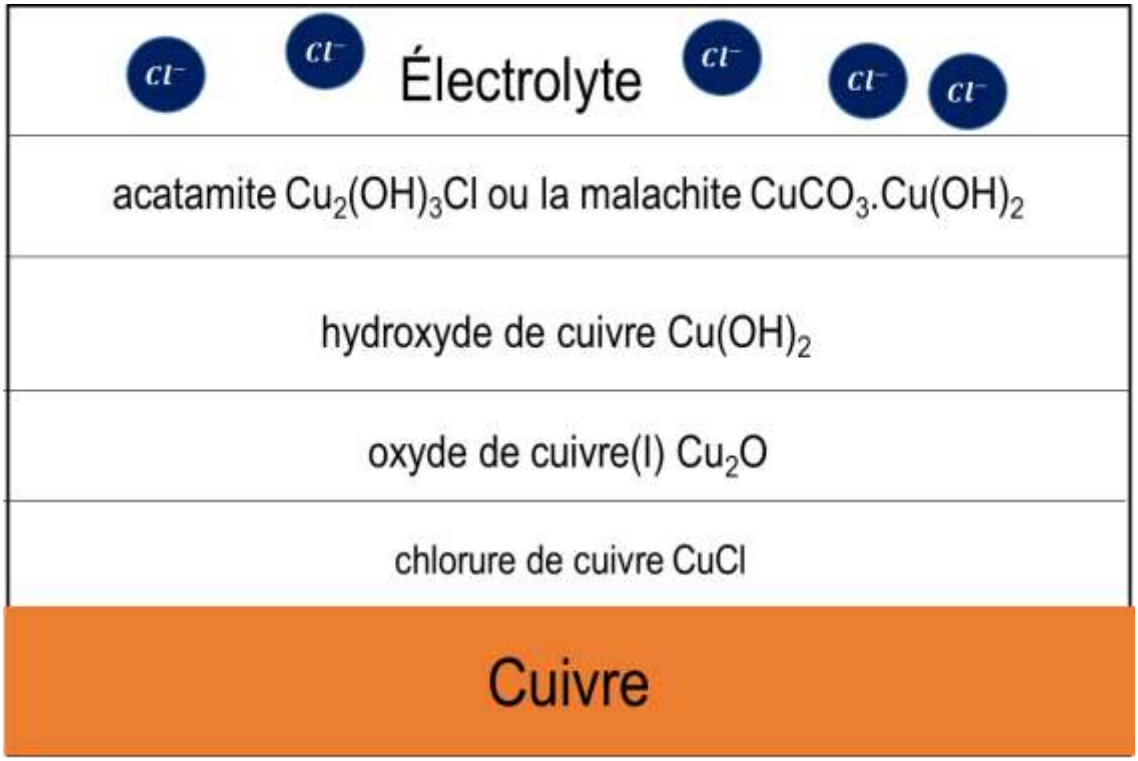


Figure 1.10 : Ordre de formation des produits de corrosion sur le cuivre en milieu aqueux contenant des chlorures [Bengough, 1920; kear, 2004].

Ces produits de corrosion sont solubles, cependant certains comme l'oxyde de cuivre Cu_2O, l'acatamite et la malachite peuvent être partiellement protecteurs. Ces trois espèces ont été observées expérimentalement à potentiel de circuit ouvert. Il ne serait pas possible d'observer l'acatamite et la malachite simultanément car les précipitations de ces deux espèces sont compétitives [Bianchi, 1973].

Les ions chlorures stabilisent la dissolution du cuivre en se liant à l'espèce Cu(I). Le film formé à la surface du cuivre est ensuite recouvert d'une couche d'oxyde Cu_2O, le constituant principal de la couche formée par les produits de corrosion à la surface du cuivre en milieu chloruré. La stabilité de l'oxyde dans un milieu chloruré dépend essentiellement du pH et de la quantité d'oxygène dissous. L'oxyde CuO peut également apparaitre par dissolution du cuivre sous forme Cu^{2+}. À potentiel de circuit ouvert, il existe en réalité un équilibre entre la dissolution du cuivre sous ses deux formes ionisées Cu(I) et Cu(II)) et la réduction de ces ions en cuivre métallique [Kruger, 1959; Miller, 1972].

La corrosion localisée du cuivre en contact avec des ions chlorures est inévitable. Ce phénomène a été attribué à l'adsorption d'ions chlorure en surface du cuivre découvert. En effet, les ions $CuCl_2^-$ déstabilisent la formation et la croissance de l'oxyde Cu_2O [Killinççeker, 2008; Moreau, 1982]. D'autres composés solubles peuvent se former tels que $Cu_2(OH)_2^{2+}$, $Cu_2(OH)_3^-$ et $Cu(OH)_4^{2-}$. Ces complexes hydroxylés perturbent les mécanismes de croissance des couches d'oxydes, ce qui a pour effet d'accélérer les phénomènes liés à la corrosion du cuivre. Il est donc possible de former des oxydes de cuivre Cu(I) et Cu(II) dans un milieu aqueux en présence de chlorures. Toutefois, la croissance de ces oxydes pour former une couche suffisamment épaisse et compacte pour protéger efficacement le cuivre contre la corrosion est impossible [Bianchi, 1973; Dhar, 1985; Evans, 1925; Faita, 1975; Lee, 1985; Mathiyarasu, 1999; Macdonald, 1974; Mansfeld, 1994; Preston, 1935; Vazquez, 1994].

C. Mécanismes de dissolution du cuivre en présence de chlorures

Trois mécanismes ont été proposés pour expliquer les espèces formées.

Selon Bacarella et Griess [Bacarella, 1973], la dissolution du cuivre en milieux chlorure est contrôlée seulement par la diffusion des ions $CuCl_2^-$. Les réactions impliquées seraient :

$$Cu + 2Cl^- \underset{K}{\Leftrightarrow} (CuCl_2^-)_i + e^- \qquad \text{Eq. (1.25)}$$

$$(CuCl_2^-)_i \rightarrow (CuCl_2^-)_s \qquad \text{Eq. (1.26)}$$

où i et s font respectivement référence aux espèces se trouvant à l'interface cuivre / solution et dans la solution. La cinétique est limitée par la réaction 1.26 qui représente la diffusion des $CuCl_2^-$ de l'interface vers la solution. L'oxydation du cuivre en $CuCl_2^-$ est supposée à équilibre et l'application de l'équation de Nernst permet d'obtenir la concentration $(CuCl_2^-)_i$ comme suit :

$$(CuCl_2^-)_i = E^0 + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{[(CuCl_2^-)_i]}{(Cl^-)^2}\right) \qquad \text{Eq. (1.27)}$$

La diffusion étant l'étape militante, sa vitesse est obtenue par application de la loi de Fick :

$$i = \frac{zFD[(CuCl_2^-)_i]}{\delta} \qquad \text{Eq (1.28)}$$

où i est le flux de diffusion, z la charge de l'espèce diffusante, D le coefficient de diffusion et δ l'épaisseur de la couche de diffusion. En prenant en compte l'énergie d'activation de la diffusion (ΔH_d^*) l'équation 1.28 devient :

$$i = \frac{zFD_0}{\delta} Cl^{-2} \exp(-\Delta H_d^*/RT) \exp(F(E-E^0)/RT \quad \text{Eq. (1.29)}$$

Moreau et al ont montré l'existence de trois régions distinctes sur les courbes $\log i = f\ (E)$ obtenues par voltamétrie cyclique [Moreau, 1982]. La première région correspond à l'oxydoréduction du couple $Cu/CuCl_2^-$. La cinétique de réaction dans cette région est régie par la diffusion des espèces $CuCl_2^-$. Une deuxième région correspond à la formation et à la réduction d'un composé insoluble, identifié comme CuCl par diffraction des rayons X. Ce composé peut recouvrir partiellement la surface du cuivre mais la partie découverte continue à former les espèces solubles $CuCl_2^-$. Dans la troisième région, l'analyse par diffraction des rayons X a également permis d'identifier la formation des composés CuCl et du $Cu_2(OH)_3Cl$. Ainsi les trois réactions suivantes ont été proposées pour décrire la formation des espèces observées :

$$Cu + Cl^- \rightarrow CuCl + e^- \quad \text{Eq. (1.30)}$$

$$CuCl + Cl^- \rightarrow CuCl_2^- \quad \text{Eq. (1.31)}$$

$$2CuCl + 3H_2O \rightarrow Cu_2(OH)_3Cl + Cl^- + 3H^+ + 2e^- \quad \text{Eq. (1.32)}$$

Selon ces travaux, la première réaction n'est pas stationnaire, CuCl est un composé insoluble qui ne recouvre que partiellement la surface du cuivre et le transport de masse est limité par un seul produit : $CuCl_2^-$. D'autres travaux ont confirmé ces mécanismes [Deslouis, 1988; Deslouis, 1993; Lee, 1986; Moreau, 1981].

Selon Crousier et al, le composé insoluble $CuCl_2^-$ serait le premier à se former et serait suivi par la précipitation de CuCl, les deux composés formant un film poreux et non adhérent [Crousier, 1988]. Cependant, lors d'une polarisation anodique un équilibre pourrait s'établir entre le $CuCl$ et le $CuCl_2^-$.

Ces mécanismes de dissolution restent discutés de nos jours. Il en ressort néanmoins que, dans les stades d'amorçage de la dissolution étudiés dans cette thèse, le cuivre s'oxyde d'abord en Cu^+ pour former $CuCl$ et/ou $CuCl_2^-$ selon les réactions suivantes :

$$Cu \leftrightarrow Cu^{+} + e^{-} \quad \text{Eq. (1.33)}$$

$$Cu^{+} + Cl^{-} \leftrightarrow CuCl \quad \text{Eq. (1.34)}$$

$$Cu^{+} + 2Cl^{-} \leftrightarrow CuCl_2^{-} \quad \text{Eq. (1.35)}$$

Les mêmes mécanismes de corrosion se produisent en milieu chlorure neutre ou acide. La seule différence résiderait dans la transformation de $CuCl_2^-$ en Cu_2O selon la réaction suivante [Bacarella, 1973; Bianchi, 1978; Crousier, 1988; Deslouis, 1988; Dhar, 1985; Killinççeker, 2008; Mansfeld, 1994; Tribollet, 1984; Wood, 1990;]:

$$2CuCl_2^{-} + 2OH^{-} \leftrightarrow Cu_2O + H_2O + 4Cl^{-} \quad \text{Eq. (1.36)}$$

La concentration en ions chlorures peut modifier la réponse du cuivre à la corrosion. Ainsi, il a été montré que certaines espèces n'apparaissaient qu'au-delà d'une certaine concentration en chlorure (entre 0.7 et 1 mol/L). Ces espèces sont les complexes $CuCl_3^{2-}$ et $CuCl_4^{3-}$ qui se forment selon les réactions suivantes [Braun, 1979; Lee, 1985] :

$$Cu^{+} + 2Cl^{-} \leftrightarrow CuCl_2^{-} \quad \text{Eq. (1.37)}$$

$$CuCl_2^{-} + Cl^{-} \leftrightarrow CuCl_3^{2-} \quad \text{Eq. (1.38)}$$

$$CuCl_3^{2-} + Cl^{-} \leftrightarrow CuCl_4^{3-} \quad \text{Eq. (1.39)}$$

Il y a compétition pour la formation des composés Cu_2O et CuCl. L'oxyde prédomine pour des concentrations en chlorure inférieures à 1mM tandis que le composé CuCl prédomine pour des concentrations en chlorure supérieures à 0,1M [El-Warraky, 2004].

D. Cas particulier des monocristaux

Sur un matériau monocristallin, les réactions de dissolution et passivation sont initiées préférentiellement aux bords de marches qui délimitent les terrasses qui ont l'orientation nominale de la surface. La présence de ces bords de marche résulte de la désorientation résiduelle de la surface par rapport à son orientation nominale. Aux bords de marches, la coordinance des atomes aux plus proches voisins est réduite par rapport à celle des atomes de terrasses ce qui augmente leur réactivité. Pour le système cubique, la densité de bords de marche augmente fortement dans le

cas d'orientations complexes, éloignées de celles des poles (001), (101) et (111)). La cinétique de dissolution augmente fortement par conséquent [Dickinson, 1977; Marcus, 1979; Maurice, 1999; Maurice, 2001].

1.2.3 Influence de la microstructure sur les phénomènes de corrosion du cuivre

Plusieurs études ont montré que la vitesse de corrosion du cuivre polycristallin est influencée par la microstructure (taille et orientation des grains) ainsi que par les défauts de microstructures (les joints de grain, parois de dislocations).

A. Influence de la taille des grains

Il a été observé dans des études traitant de l'effet de la taille des grains dans le cuivre polycristallin que la cinétique de corrosion du cuivre à grains ultrafins est nettement plus faible que celle du cuivre à grains grossiers, et donc que le cuivre à grains ultrafins présente une meilleure résistance à la corrosion [Miyamoto, 2008]. Selon les auteurs, cet effet serait dû à une plus grande densité de dislocations et de joints de grains dans le cuivre à grains ultrafins qui favoriserait la formation des couches passives [Miyamoto, 2008; $Vinogradov$, 2002]. Cette interprétation implique que la formation de couche passive serait préférentielle à l'émergence en surface des joints de grains ou des parois de dislocations, ce qui à notre connaissance n'a pas été mis en évidence.

B. Influence de la structure des grains

La passivation étant un phénomène se déroulant à la surface des matériaux, elle est fortement liée à la densité de sites réactifs et donc à l'orientation cristallographique des grains se trouvant à la surface du métal. Cette dépendance a été étudiée. Ainsi, il a été rapporté qu'une couche passive plus épaisse se formerait sur des grains ayant de faible indice (h,k,l). Cet effet a été attribué par certains auteurs à une plus grande densité d'atomes surfaciques [$Zhao$, 2015].

La formation des couches d'oxyde de cuivre dépend aussi de l'orientation cristallographique des grains. J. Kunze et al ont étudié la cristallinité du film passif Cu(I)/Cu(II) formés respectivement sur

des grains d'orientation (001) et (111) [Kunze, 2004]. Le film duplex formé sur un substrat de cuivre Cu(111) est toujours cristallin et terminé par des terrasses ayant jusqu'à 20 nm de largeur et des marche de l'ordre d'une monocouche atomique de CuO orienté (001). L'oxyde CuO formant la couche externe de ce film duplex, sa structure selon l'orientation (001) consiste en une alternance entre plans d'ions Cu^{2+} et d'ions O^{2-}. Le film duplex formé sur la surface de cuivre (001) est lui terminé par une structure cristalline ou amorphe. Dans le cas d'une terminaison cristalline la structure observée était la même que celle de l'oxyde formé sur un substrat d'orientation (111). La formation d'une couche de CuO amorphe a été expliquée par la redéposition des produits de corrosion. En effet, un mécanisme de dissolution et précipitation a été proposé pour expliquer l'oxydation des ions Cu^{+} en ions Cu^{2+} dans le cas d'un pic d'oxydation anodique intense [Shoesmith, 1976]. La dissolution du cuivre est donc suivie par la redeposition de produits de corrosion à l'interface électrode/électrolyte [Strehblow, 1980].

C. Influence du type de joints de grains

Il est bien établi que la corrosion intergranulaire des matériaux polycristallins résulte des propriétés particulières de corrosion des jdg qui sont moins résistants que les grains.

Les études des relations entre type de jdg et corrosion intergranulaire sont le plus souvent réalisées par caractérisation de la microstructure et du réseau de jdg après attaque chimique dans des stades plus ou moins avancés où la corrosion a pénétré sous la surface et s'est propagé dans le réseau de jdg. De telles études ont montré que les jdg d'angle faible (ou jdg de type Σ1, cf. § 1.3) sont tout autant résistants à la corrosion que les grains [LEGGETT, 1962]. Watanabe et al [$Watanabe$,1984] ont en particulier montré qu'une faible désorientation des joints de grains est significative d'une faible énergie et confère une plus grande résistance à la corrosion, confirmant ainsi que l'énergie emmagasinée au niveau des joints de gains (et proportionnelle à l'énergie de défaut d'empilement (γ)) joue un rôle très important dans la résistance des métaux à la corrosion intergranulaire.

Parmi les jdg à angle élevé, les jdg de type CSL diffèrent des jdg de type aléatoires par la présence d'un réseau de site coïncidence à l'interface (cf. § 1.4). Toutefois et malgré cette particularité, ces jdg spéciaux, à l'exception des jdg Σ3, sont tout autant sensibles à la corrosion intergranulaire que des jdg aléatoires [Changliang, 2011; Michiuchi, 2006].

Les jdg de type Σ3 sont fréquents dans les matériaux cristallins cubiques à face centrée, notamment le cuivre. Selon l'inclinaison du plan du jdg (cf. § 1.6), ils peuvent être divisés en deux groupes : Σ3 cohérents (ou joints de macle) et Σ3 incohérents. Il a été observé que parmi ces deux groupes, seuls les jdg Σ3 cohérents sont résistants à la propagation de la corrosion intergranulaire [Changliang, 2011]. Cette propriété a également été observée en extrême surface par ECSTM dans les stades d'initiation de la corrosion intergranulaire pour des jdg de morphologie rectilignes et disposés en parallèle, sans toutefois que les caractéristiques de joints de macle soient confirmées [Martinez-Lombardia, 2014].

Concernant les propriétés de passivation des jdg, il n'y a à notre connaissance aucune étude de caractérisation locale de la couche passive formée en extrême surface à l'émergence de jdg dont le type et la structure ont été identifiés. Seule une étude ECSTM a été réalisée sur le cuivre dans le domaine passif Cu(II) sur des jdg de morphologie rectilignes ou courbes en surface, là aussi sans que les caractéristiques de jdg soient confirmées [$Chen$, 2015]. Cette étude a montré que la couche duplex Cu(I)/Cu(II) formée à l'émergence des jdg rectilignes serait moins épaisse que celle formée à l'émergence des jdg courbes et que la dissolution de cuivre accompagnant la formation du film passifs serait plus prononcée aux jdg que sur les grains.

Chapitre 2
Techniques et conditions expérimentales

Ce chapitre est dédié à la présentation des techniques et conditions expérimentales utilisées dans cette étude. Différentes techniques de polarisation électrochimique ont été utilisées pour la caractérisation, la préparation et le contrôle de l'état de surface des échantillons de cuivre polycristallin. La microscopie à effet tunnel sous contrôl électrochimique (ECSTM) nous a permis de caractériser la topographie et la morphologie de la surface du cuivre à l'échelle nanométrique tout en appliquant à l'échantillon le potentiel électrochimique correspondant à l'état de surface que l'on souhaitait étudier. La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) a été utilisée pour obtenir les informations microstructurales et cristallographiques nécessaires à la compréhension des phénomènes locaux mis en évidence par l'étude topographique ECSTM. Ce chapitre présente également les conditions de préparation des échantillons et de leur surface ainsi que la préparation des pointes pour l'étude ECSTM. Enfin, la procédure de micro marquage de surface, mis au point lors de cette thèse permettant de coupler analyse ECSTM et analyse EBSD d'une même région locale de surface, est présentée en fin de chapitre.

2.1 Étude électrochimique

L'étude électrochimique a été réalisée par polarisation dynamique ou statique de l'échantillon dans deux électrolytes alcalin et acide permettant ou pas la formation de couches passives stables sur le cuivre. Les deux électrolytes sélectionnés sont des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium (NaOH 0.1 M, pH ~13) préparée à partir d'une solution concentrée à 10 M et de l'eau ultra-pure (résistance > 18 MΩ cm) et d'acide chlorhydrique (HCl 1 mM, pH ~3) préparée à partir d'une solution de HCl ultra pure et d'eau ultra-pure.

La polarisation dynamique par voltamétrie linéaire ou cyclique fournit les courbes de polarisation ou voltammogrammes permettant de déterminer les domaines d'électroactivité du cuivre dans le milieu

étudié. Les potentiels d'oxydation et de réduction des différents états du cuivre sont ainsi définis. Ils permettent ensuite de fixer les conditions de polarisation permettant de passiver la surface ou de la dissoudre. L'analyse des densités de charges transférées permet de quantifier le nombre de monocouches d'oxyde formées ou de cuivre dissout.

La polarisation potentiostatique a été utilisée pour maintenir l'échantillon aux potentiels électrochimiques souhaités et ainsi caractériser la surface de cuivre dans différents états de surface.

2.1.1 Cellule électrochimique classique

Avant étude par ECSTM, nous avons réalisé des courbes de polarisation en cellule électrochimique classique afin de confirmer le comportement électrochimique du cuivre polycristallin dans les électrolytes sélectionnés et à des potentiels électrochimiques appliqués par rapport à une référence réelle.

La cellule est en verre avec trois entrées : une entrée principale dédiée à l'électrode de travail et deux entrées situées sur le dessus de la cellule pour insérer la contre-électrode et l'électrode de référence. La contre électrode est un simple fil de platine ayant une surface environ 10 fois plus grande que celle de l'électrode de travail. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (+248 mv/ESH). Un pont électrolytique sert à protéger l'électrode de référence. Le pont est muni de verre fritté à son extrémité et est rempli de solution calomel. Un porte échantillon en Kel-F maintient l'échantillon (électrode de travail) et l'étanchéité est assurée par un joint VITON® offrant une surface de travail de 0,3 cm^2. Le volume de l'électrolyte est d'environ 500 µl.

Une procédure de nettoyage de la cellule, du porte échantillon en Kel-F et du joint VITON permet de minimiser toute sorte de contamination organique ou métallique. Cette procédure est la même que celle utilisé pour le nettoyage des cellules STM (*cf*. 2.1.2).

La cellule est connectée à un potentiostat PGSTAT30 (AUTOLAB) et l'ensemble est contrôlé par le logiciel GPES.

Les mesures potentiodynamiques ont été réalisées à une vitesse de 20 mV/s pour définir les deux domaines d'électroactivité qui nous intéressent :

(i) le domaine passif de la surface en milieu alcalin NaOH (0.1 M) (balayage entre -1100 mV et +600 mV / ECS),

(ii) le domaine actif de la surface en milieu acide HCl (1 mM) (balayage entre -1100 mV et -0,05mV / ECS).

2.1.2 Cellule électrochimique STM

La cellule a été conçue et fabriquée au sein de notre groupe. Elle s'adapte sur un dispositif STM et est faite en Kel-F (Figure 2.1). Il s'agit d'une cellule à trois électrodes : (i) une électrode de travail (échantillon) (ii) une électrode de référence (ER) en platine (iii) une contre-électrode (CE) également en platine. A la différence d'une cellule classique, le dispositif ECSTM comporte une quatrième électrode qui est la pointe STM, plongée dans la solution de travail et sur laquelle peuvent se produire des réactions électrochimiques pouvant générer un courant faradique. Entre l'échantillon et la cellule un joint VITON® assure l'étanchéité et délimite une surface de travail d'environ 0,16 cm^2. La cellule a un volume d'environ 400 µl. Ce système permet de caractérisée simultanément la surface de l'échantillon par électrochimie classique et microscopie à effet tunnel. Cette cellule est nettoyée suivant la même procédure que la cellule classique.

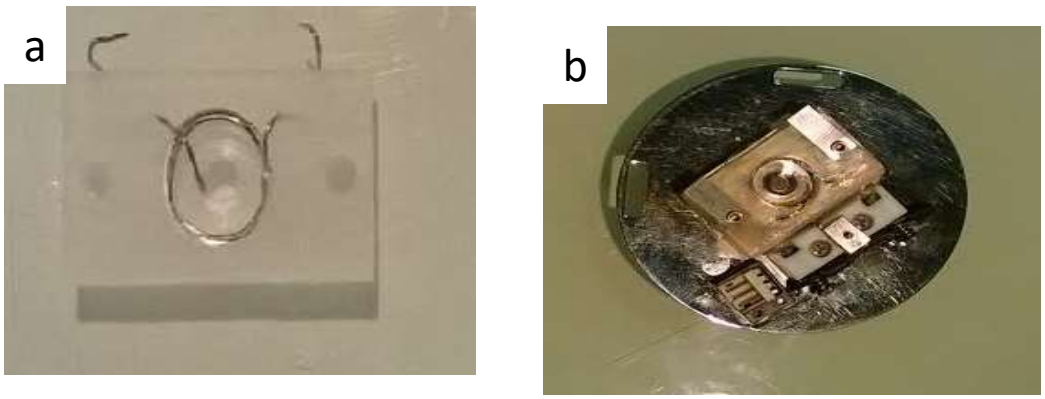


Figure 2.1 : (a) cellule électrochimique ECSTM. (b) Cellule montée sur le porte échantillon du microscope STM

Les courbes de polarisation réalisées en cellule STM étaient similaires à celles obtenues en cellule classique en tenant compte du décalage de potentiel entre l'ECS et le potentiel standard de platine. Les courbes ont été réalisées à une vitesse de balayage de 20 mV/s dans le même domaine d'électroactivité du cuivre, entre – 700 mV/ESH et- 150 mV/ESH dans HCl et entre -1300 mV/ESH et +600m V/ESH dans NaOH.

Avant toute analyse électrochimique, en cellule classique ou STM, on réalise un prétraitement par balayage cathodique afin de réduire l'oxyde natif qui se forme à l'air de façon spontanée sur la surface du cuivre et ainsi garantir un état initial métallique. Ensuite, suivant le type d'étude à réaliser, le changement d'état de la surface, par exemple de l'état métallique à l'état passivé, est réalisé par saut ou par balayage du potentiel appliqué. La réactivité résiduelle de la pointe conditionne également le choix des conditions adoptées pour faire varier le potentiel appliqué à l'échantillon. En fin d'analyse in situ et avant transfert pour analyse ex situ, l'échantillon doit être rincé à l'eau ultra pure et séché à l'air comprimée afin de minimiser les traces résiduelles d'électrolyte à la surface.

2.1.3 Nettoyage de la cellule

La cellule ainsi que les joints torique sont d'abord rincée à l'aide d'une solution pyrana (2/3 H_2SO_4 + 1/3 H_2O_2) à froid. Les solutions de pyrana déjà utilisées doivent être activées avant utilisation par rajout de quelques gouttes d'eau oxygénée. Ensuite le nettoyage se passe en 3 étapes :

A. La cellule est d'abord chauffée dans l'acide nitrique à 3 mol/l jusqu'à ébullition. Cette étape sert à éliminer les contaminations métalliques qui s'accumulent essentiellement sur l'électrode de référence.
B. Les cellules sont ensuite rincer à l'eau utra-pure puis de nouveau chauffées dans la solution de pyrana jusqu'à disparition des bulles, signe de consommation de l'eau oxygénée, afin d'éliminer les contaminations organiques.
C. Avant utilisation les cellules et les joints toriques sont plongés dans de l'eau ultra-pure et chauffées jusqu'à ébullition. On répète cette étape 3 à 5 fois.

2.2 Microscopie à effet tunnel (STM)

2.2.1. Dispositif expérimental et principe de fonctionnement

La microscopie à effet tunnel, ou STM pour « scanning tunneling microscopy », est un outil très puissant de caractérisation des surfaces conductrices et semi-conductrices. Son atout majeur est sans aucun doute sa capacité à traduire la topographie des surfaces de l'échelle nanométrique à l'échelle atomique. En effet, avant la création du premier microscope à effet tunnel, les techniques de microscopie existantes étaient de deux types : (i) microscopie optique ou classique dont le pouvoir de résolution dépendait de la longueur d'onde du rayonnement incident et (ii) microscopie électronique (microscope électronique à balayage ou à transmission). Ces techniques de microscopie étaient incapables d'observer les structures atomiques des surfaces. Seule la microscopie ionique à effet de champ (FIM pour « field ion microscopy ») permettait de visualiser des atomes à la surface d'échantillon à fort rayon de courbure (équivalent à celui d'une pointe STM).

Le premier microscope à effet tunnel) a été mis au point en 1981 dans les laboratoires d'IBM à Zurich par G Binnig et H Roher [Binnig, 1987 ; Binnig, 1982], ce qui leur a valu le prix Nobel en 1986 [Binnig, 1999 ; Behm, 1990 ; Binnig, 1987]. Le principe de fonctionnement de la microscopie à effet tunnel est présenté sur la Figure 2.2.

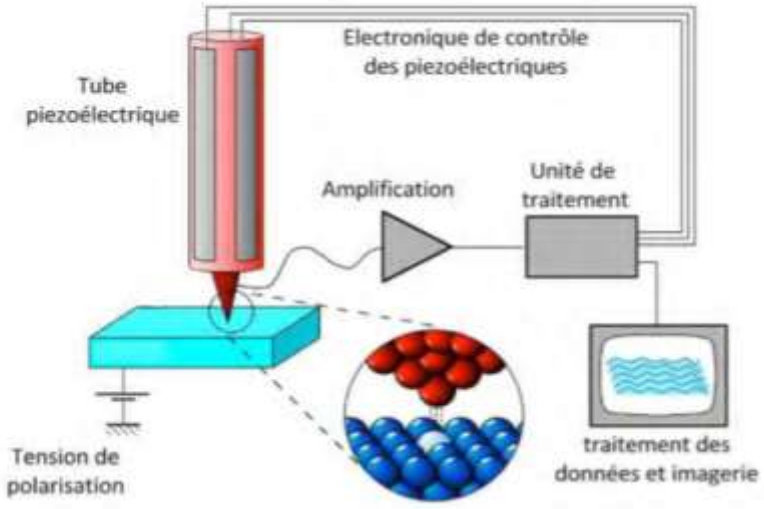


Figure 2.2 : schéma illustrant le principe de la microscopie à effet tunnel

Pour obtenir une cartographie de la surface, une pointe métallique très fine qui peut être faite en W ou en Pt/ Ir, est utilisée pour balayer la surface et joue le rôle de sonde. La pointe approche la surface à une distance de quelques angströms grâce à un tube piézo-électrique fabriqué en PZT (Titano-Zirconate de Plomb) et se contractant ou se relâchant en fonction de la polarisation appliquée. Ce tube confère un excellent contrôle de la position de la pointe et ainsi de l'échange de courant tunnel avec la surface à condition qu'une différence de potentiel soit appliquée entre les deux électrodes. Si la différence de potentiel est positive, les électrons vont transiter par effet tunnel d'un niveau occupé de la pointe à un niveau vide de l'échantillon et inversement si cette différence de potentiel est négative.

La pointe balaye ensuite la surface suivant les axes x et y en mesurant l'intensité du courant tunnel, point par point. Le tube piézo-électrique ajuste la position de la pointe suivant l'axe z. La distance pointe / échantillon est ainsi contrôlée avec une précision de l'ordre de quelques picomètres (centièmes d'angströms). Ce contrôle est effectué au moyen d'une boucle de rétroaction qui ajuste la hauteur de la pointe point par point en fonction des variations du courant.

Ce contrôle précis permet de garder à la pointe une distance constante de la surface de l'échantillon. Il correspond au mode d'imagerie à courant constant (Figure 2.3(a)). Dans ce cas, ce sont les variations du courant tunnel qui traduisent la topographie de la surface. Si la pointe relève une augmentation de courant tunnel, cela traduit une baisse de la distance pointe/surface et donc qu'une protubérance est détectée. Ce mode d'imagerie du STM est le plus couramment utilisé car permettant de suivre la topographie de surface. L'étude de surfaces fortement rugueuses requiert d'optimiser les gains d'asservissement de la boucle de rétroaction avec toutefois des risques de détérioration de la pointe par contact avec la surface.

Le mode d'imagerie à hauteur constante peut aussi être utilisé (Figure 2.3(b)). Dans ce cas, la hauteur de la pointe n'est pas ajustée par la boucle de rétroaction et les images produites sont des images du courant mesuré point par point à hauteur constante. Ce mode d'imagerie du STM est peu utilisé et réservé à l'étude de surfaces lisses à l'échelle atomique.

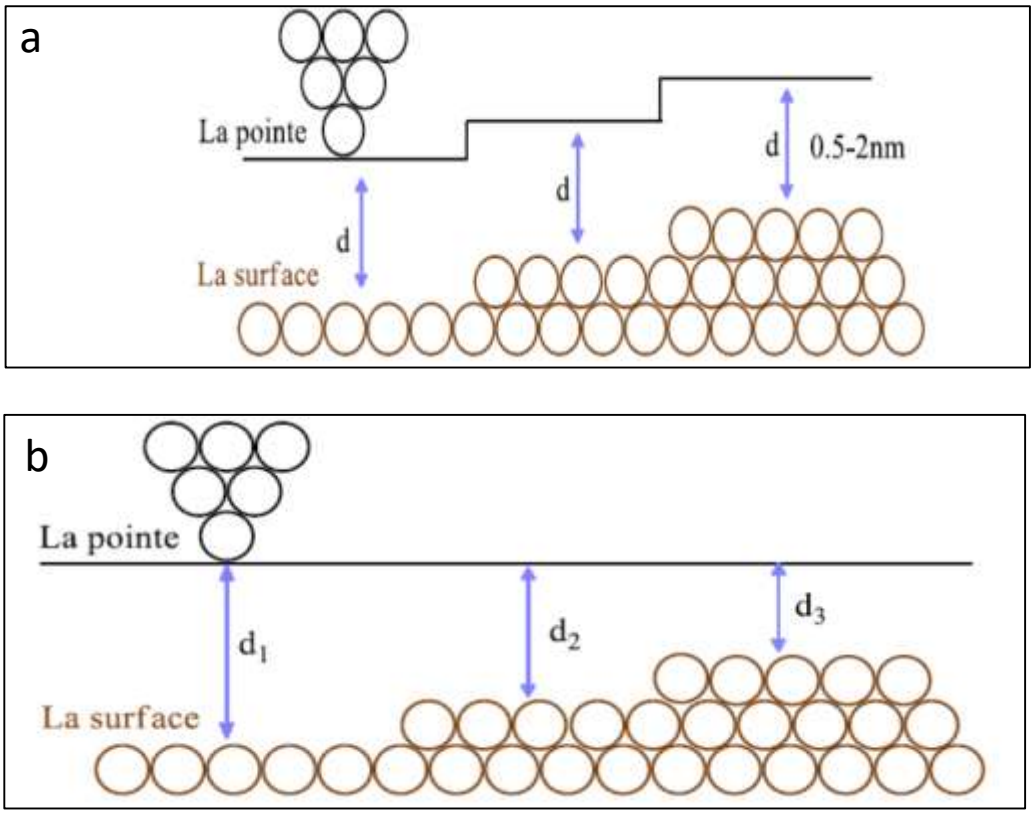


Figure 2.3 : schéma des deux modes d'imagerie du STM : (a) mode topographique à courant constant et (b) mode courant à hauteur constante

Les mesures STM dépendent fortement du comportement du tube piézo-électrique et sont très sensibles à la non-linéarité entre la tension appliquée et le déplacement. Les paramètres tels que la température, la dépolarisation et l'hystérésis peuvent causer la compression ou l'étirement des images. Pour retrouver un comportement normal du piézo-électrique plusieurs méthodes de calibration sont possibles. Parmi elles on trouve la méthode développé par Jorgensen et al et qui consiste à la détection de la cellule réciproque dans l'espace de Fourier pour estimer les facteurs de calibration latéraux et la dérive dans le sens de balayage [Jorgensen, 1994]. Dans notre cas nous avons choisi le graphite comme référence pour calibrer nos scanners STM. Ainsi, nous avons comparé les valeurs des distances interatomiques obtenus expérimentalement avec celles théoriques et nous avons ajusté nos scanners de sorte à minimiser l'erreur et à corréler les deux valeurs.

La bonne qualité des pointes STM est indispensable à l'obtention de bonnes images, spécialement pour des mesures in situ en milieu électrochimique. Une pointe STM idéale est celle dont le sommet est très fin et terminé par un atome. Cette forme favorise la présence d'une orbitale dz^2 qui pointe perpendiculairement à la surface. Il s'agit de la configuration idéale pour collecter les électrons tunnel provenant des orbitales des atomes de surfaces.

Du fait de l'extrême proximité entre pointe et surface des échantillons, les vibrations environnantes peuvent induire l'écrasement de la pointe sur la surface et l'arrêt d'une expérience STM. Ainsi pour éviter ce genre d'accident, le microscope STM doit être positionné sur une plateforme très lourde, suspendu à l'aide d'élastiques pour amortir les vibrations extérieures. En outre, l'enfermement dans un caisson permet de diminuer la sensibilité aux ondes sonores.

2.2.2 Effet tunnel

G. Gamow fut le premier à introduire l'effet tunnel [Gamow, 1928]. Il a représenté l'atome comme un puits de potentiel et les interactions coulombiennes comme une barrière de potentiel pour expliquer la nature du rayonnement alpha. Ainsi la désintégration devenait cohérente d'un point de vue énergétique. S'ensuivirent plusieurs travaux et articles portant sur l'effet tunnel Appelbaum, 1969; [Simmons,1964 ; Weiner, 1969].

Pour comprendre l'effet tunnel, il faut décrire l'électron comme étant un ensemble d'onde mais aussi présenter la fonction d'onde comme une onde éphémère au-delà de la surface du cristal. Si deux surfaces métallique sont séparées par du vide, la probabilité spatiale de présence de cette onde éphémère est $|\Psi(t)|^2$ et donc l'effet tunnel est typiquement de l'ordre du nanomètre.

Dans le cas de la Figure 2.4, simplifiant la représentation et la compréhension du phénomène, les travaux de sortie (φ) et les niveaux de Fermi E_F des deux électrodes sont supposés égaux. Les électrons transitent de la gauche vers la droite et exactement le même nombre d'électrons empruntent le chemin inverse ce qui correspond à une différence de flux nulle et donc un courant nul.

Pour détecter du courant tunnel il est nécessaire de fournir un déséquilibre énergétique au système. Par application d'une tension V la jonction entre les deux électrodes est polarisée (Figure 2.5). La

barrière de potentiel est déformée suite à l'apparition d'un champ électrique. Les niveaux de Fermi ne sont plus alignés ce qui rend possible et spontané le passage d'un courant tunnel.

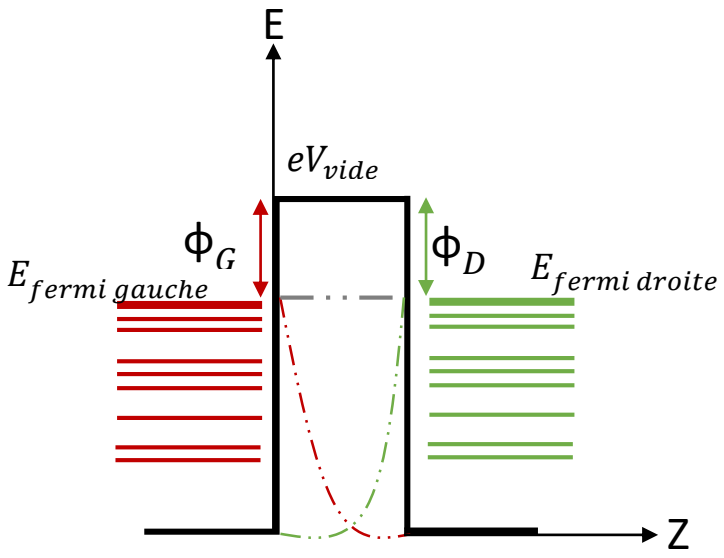


Figure 2.4 : schéma d'une barrière de potentiel entre deux électrodes séparées par du vide. Les niveaux de Fermi de part et d'autre finissent par s'aligner. Dans ce cas, le nombre d'électrons transitant dans la jonction est le même dans les deux sens, aucun courant tunnel n'est mesuré.

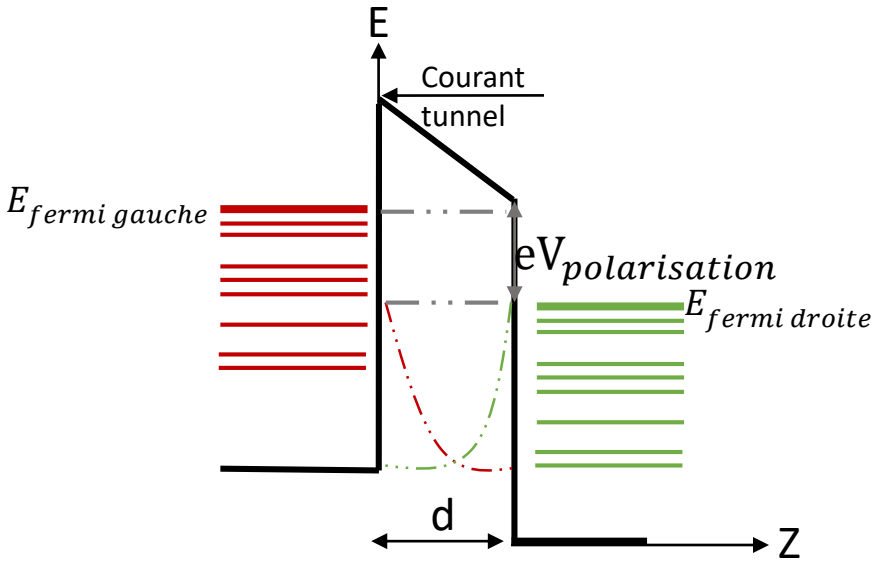


Figure 2.5 : schéma d'une jonction polarisée entre deux électrodes. Les électrons transitent par effet tunnel de la gauche vers la droite, vers l'électrode positive.

Dans un modèle simple à une dimension le courant est donné par :

$$I \, \alpha \, A.V_{polarisation}.\exp(-B.\sqrt{\varphi}.d) \qquad \text{Eq (2.1)}$$

Où A et B sont des constantes et d la distance entre les deux surfaces.

Ainsi, il y a une dépendance exponentielle du courant tunnel à la distance pointe-échantillon. Cette variation exponentielle du courant explique la bonne résolution spatiale de microscopie tunnel (< 0.01 nm) dans la direction perpendiculaire à la surface.

2.2.3 Aspect théorique

T. Tersoff et D.R. Hamann ont considéré la pointe STM comme une fonction d'onde sphérique [Tersoff, 1985]. Lorsque la différence de potentiel V appliquée est inférieure aux travaux de sortie des électrodes le courant tunnel s'exprime comme suit :

$$I \, \alpha \, V\left(E_f\right)\exp(-2kR)\, n_s(E_f, Z_0) \qquad \text{Eq (2.2)}$$

Où Z_0 est la distance entre le sommet de la pointe et la surface, E_f est le niveau de Fermi de la pointe, et $n_s(E_f, Z_0)$ la densité d'états au niveau de Fermi de la surface. R est le rayon de courbure de la pointe. Pour une valeur de V donnée, cette équation traduit le courant tunnel comme étant proportionnel à la densité d'état de la pointe et de la surface analysée au voisinage de leurs niveaux de Fermi respectifs. Cette équation se limite aux faibles tensions de polarisation V. En prenant en compte les tensions importantes, l'expression du courant devient :

$$I \, \alpha \int_0^{ev} n_s(E, Z_0)\, n_p(E - eV) T(E, eV) dE \qquad \text{Eq (2.3)}$$

Où $n_p(E - eV)$ et $n_s(E, Z_0)$ sont respectivement les densités d'états aux niveaux de Fermi de la pointe et de la surface. $T(E, eV)$ est le coefficient de transmission d'un électron à travers la barrière de potentiel.

La pointe étant de nature métallique, sa densité d'état est peu variable en fonction de la tension et peut être simplifié. En dérivant cette expression par rapport à V, elle devient :

$$\frac{dI}{dV} \alpha\, e n_s(eV) T(eV, eV) + \int_0^{ev} n_s(E) \frac{dT}{dV}(E, eV) dE \qquad \text{Eq (2.4)}$$

Ici la dérivé du courant, soit la conductance différentielle, est donnée par la somme du : (i) produit de la densité d'état de la surface par la probabilité de transmission tunnel T(eV,eV) et (ii) d'une intégrale qui exprime la probabilité de transmission tunnel pour une tension appliquée donnée. Si on divise le tout par I/V et qu'on simplifie $T(E, eV)$ et $T(eV, eV)$, on peut exprimer la conductivité différentielle normalisée comme suit :

$$\frac{dI\ /dV}{I/V}\ \alpha\ \frac{n_s\ (eV)C + X(V)}{Y(V)} \qquad \text{Eq (2.5)}$$

Où C est une constante. X(V) et Y(V) varient très peu avec la tension appliquée. Seul le nombre d'états accessibles suivant une surface donnée peut influencer la valeur de la conductivité différentielle normalisée qui peut s'exprimer comme suit :

$$\frac{dI\ /dV}{I/V}\ \alpha\ n_s\ (eV) \qquad \text{Eq (2.6)}$$

Autrement dit, selon la polarisation positive ou négative de la jonction, seuls les états énergétiques vides ou pleins de la surface participent à la production du courant tunnel. Il s'agit bien d'une interaction entre états occupés de la surface et état vides de la pointe ou inversement. Dans d'autres travaux, Lang a pris en compte les effets de polarisation de la barrière de potentiel [Lang, 1986].

Dans ce traitement simplifié, l'effet de la température n'a pas été pris en compte. En effet, les états énergétiques sont représentés par la distribution de Dirac, ce qui est vrai seulement si T=0. Pour des températures non nulles et en raison du principe d'exclusion de Pauli, la température n'a un effet que s'il existe un état libre entre $E_{0-}K_BT$ et $E_{0+}K_BT$, où E_0 est l'énergie de l'état en question et K_BT l'énergie thermique apportée par une température non nulle.

2.2.4 Application électrochimique en milieu liquide (ECSTM)

Les études de corrosion nécessitent de caractériser les échantillons par des techniques d'analyse chimique et structurale de surface. Les techniques d'analyse chimique de surface les plus employées (XPS, SIMS) opèrent *ex situ* et nécessitent des chambres ultra vides. Or, dans le domaine de la corrosion, les informations collectées sont très sensibles au changement

d'environnement auquel est soumise la surface lors de transfert vers ces chambres ultra vides [Marcus, 2006]. Pour éviter des artefacts de caractérisation, les conditions de transfert doivent être les mieux contrôlées possibles. Une autre stratégie consiste à utiliser des méthodes de caractérisation opérant *in situ.* La technique ECSTM (pour « electrochemical scanning tunneling microscopy ») permet d'étudier les surfaces métalliques en milieu aqueux et sous contrôle électrochimique, et donc de caractériser *in situ* les altérations topographiques d'une surface soumises à des réactions de corrosion.

La théorie du courant tunnel repose sur la présence d'une barrière de potentiel entre la surface étudiée et la pointe. Il a été montré qu'un milieu aqueux peut remplacer l'air ou le vide et constituer cette barrière de potentiel. En effet, plusieurs études ECSTM antérieurs ont démontré la possibilité d'étudier et d'imager des substrats métalliques passivables dans des milieux électrochimiques bien définis [Maurice, 1999 ; Zamborini, 1979; Martinez-Lambardia, 2014 ; Chen, 2016 ; Kunze, 2004 ; Del Barrio, 2014].

Le contrôle électrochimique de la surface implique d'ajouter au dispositif STM la cellule électrochimique présentée précédemment (cf 2.1.2). Le dispositif obtenu après assemblage est celui présenté sur la Figure 2.6. Cette cellule à 4 électrodes (surface, pointe, électrode de référence et contre-électrode) requiert l'utilisation d'un bipotentiostat qui permet le contrôle indépendant des potentiels appliqués à l'échantillon et à la pointe par rapport à la même référence. Ainsi, la tension de polarisation pour le transfert tunnel correspond à la différence entre les potentiels appliqués indépendamment à l'échantillon et à la pointe.

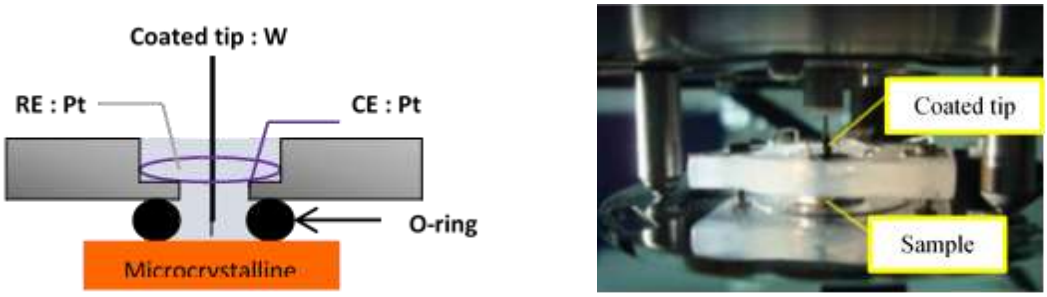


Figure 2.6 : schema et photo du system cellule + échantillon + platine porte-échantillon

Immergée dans la solution, la pointe est le siège de réactions électrochimiques qui génèrent du courant faradique. Ces courants perturbent de façon non négligeable les mesures de courant sur la pointe, puisque le circuit d'asservissement est incapable de différencier le courant faradique I_f (parasite) du courant tunnel I_t. Pour rendre l'imagerie ECSTM possible, on se doit de s'affranchir du courant faradique et donc des réactions électrochimiques à la surface de la pointe. Nous détaillerons par la suite les différentes étapes de la préparation d'une pointe ECSTM.

2.2.5 Appareillage utilisé

Le microscope STM est composé d'une base qui inclue une plateforme pour positionner échantillon et pointe, ainsi qu'un moteur d'approche pas-à-pas qui permet l'approche (et le retrait) entre pointe et échantillon. Le contrôle précis de la position (x,y,z) de la pointe se fait grâce à un scanner sur lequel est fixée la pointe.

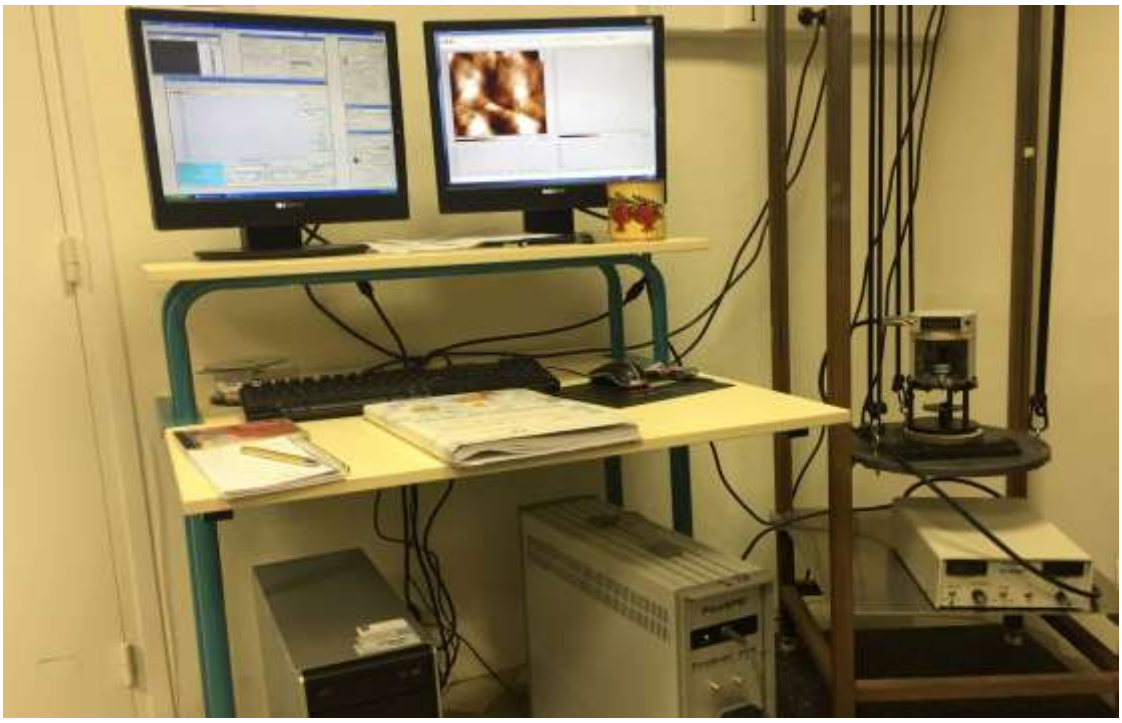


Figure 2.7 : Microscope ECSTM utilisé dans cette thèse.

L'appareil STM utilisé dans ce travail est présenté Figure 2.7. Il est de marque Agilent (Modèle 4500, Pico SPM). Il permet le travail à l'air libre ou en milieu liquide avec ou sans contrôle électrochimique. Le logiciel utilisé pour le contrôle du système est le PicoScan 5.3.3. La microscopie STM étant très sensible aux vibrations, une plateforme d'isolation est utilisée afin de minimiser l'impact des vibrations environnantes.

2.3 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD pour « Electron BackScattered Diffraction ») est une technique d'analyse cristallographique locale basée sur l'exploitation des diagrammes d'électrons rétrodiffusés. Cette technique permet de relier la cristallographie d'une surface à sa microstructure, c'est son avantage par rapport à la diffraction des rayons X qui est la méthode conventionnelle d'identification des phases cristallographiques.

Cette technique utilise les propriétés ondulatoires des électrons et leur capacité à diffracter sur un réseau cristallin. Elle permet l'analyse de surfaces polycrisatllines et la détermination des différentes orientations cristallographique locales.

La réalisation d'une cartographie EBSD consiste à balayer une large zone de la surface d'un polycristal et répertorier ainsi les orientations cristallographiques de ces grains. Si le nombre de grains est statistiquement représentatif, certaines caractéristiques du polycristal peuvent être quantifiées :

- la morphologie et la taille des grains,
- les éventuelles textures cristallographiques,
- la désorientation et les indices de coïncidences des joints de grains.

2.3.1 Principe de la méthode

Une installation EBSD est composée d'un microscope électronique à balayage muni d'un détecteur EBSD composé au minimum d'un écran phosphorescent (sur lequel vont se former les diagrammes de diffraction), d'un objectif compact et d'une caméra à faible lumière.

La technique EBSD repose sur l'acquisition et l'analyse des clichés de diffraction de Kikushi produits par l'interaction entre un faisceau électronique et une surface cristalline (Figure 2.7). Les électrons rétrodiffusés se trouvant en incidence de Bragg avec les plans réflecteurs diffractent selon l'expression $n\lambda=2d\sin\theta$, où n est l'ordre de réflexion, λ la longueur d'onde incidente, d la distance entre plans diffractants et θ l'angle d'incidence des électrons. Les électrons diffractent selon deux cônes très ouverts (cônes de Kossel). Les bandes de Kikuchi résultent de l'interaction de ces cônes avec l'écran phosphorescent (Figure 2.7). L'indexation des bandes de Kikuchi permet de déterminer l'orientation des grains présents dans la zone balayée par rapport à un repère lié à l'échantillon (Figure 2.8) [Schwarzer, 2003].

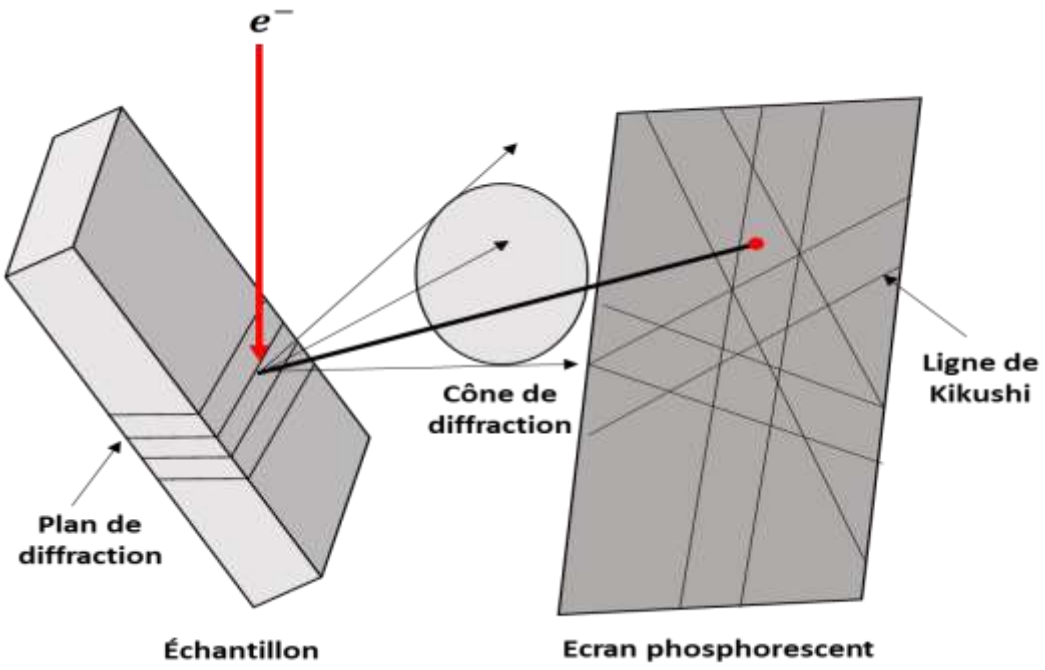


Figure 2.7 : formation d'un diagramme de Kikushi

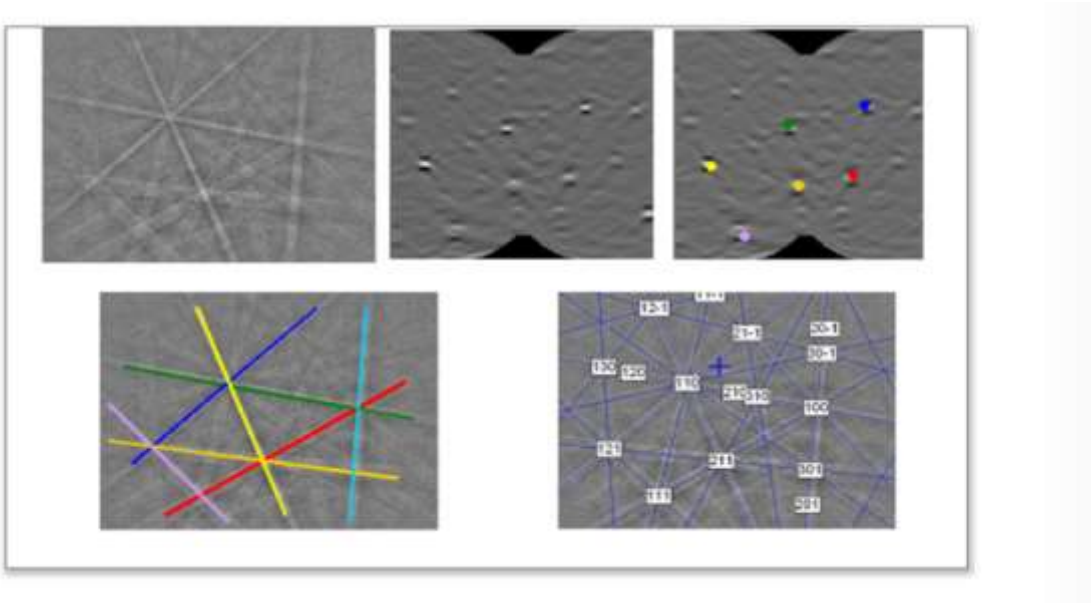


Figure 2.8 : Indexation d'un diagramme de Kikushi

L'échantillon est incliné de 70°, ce qui constitue le meilleur compromis entre une émission maximale d'électrons rétrodiffusés et la limitation des effets dus à la rugosité de la surface. Une focalisation convenable du faisceau primaire d'électrons doit être assurée afin d'obtenir une résolution spatiale correcte.

2.3.2 Influence du pas d'acquisition et de la préparation de surface

Afin de se rendre compte de l'importance du pas d'acquisition sur les cartographies EBSD, nous avons réalisé plusieurs cartographies avec des pas différents de 0.125, 0.25 et 0.5 µm. Nous avons ensuite mesurer la fraction de joints de grains (jdg) spéciaux sur chacune des cartographies obtenues.

Avec l'augmentation du pas de mesure, une légère dégradation du réseau des jdg apparait sur les cartographies du fait de la perte de résolution. Dans le cas des cartographies réalisées avec un pas de mesure suffisamment fin, l'ensemble des jdg est correctement décrit. Dans le cas des pas d'acquisition plus larges, on remarque une diminution de la fraction de jdg spéciaux mesurée.

Généralement, on remarque que la mesure de l'orientation ou de la taille des grains est plus sensible au pas d'acquisition que les mesures de fraction de jdg.

Comme pour toute technique d'analyse de surface, la préparation de surface est primordiale. Il est indispensable de préserver la structure cristalline de la surface analysée, car les électrons rétrodiffusés ne peuvent diffuser que sur une épaisseur très faible allant de 15 à 20 nm. À cet effet il faut s'affranchir des couches d'oxyde épaisses et des contaminations de surface tout en préservant la topographie et en évitant l'écrouissage superficiel. Plusieurs techniques permettent une telle préparation de surface comme le recuit ou l'électropolissage.

Du fait de l'inclinaison de l'échantillon analysé, le volume d'interaction entre le faisceau incident et la surface est modifié. On note que l'inclinaison entraine également un changement de la résolution latérale des cartographies (Figure 2.9).

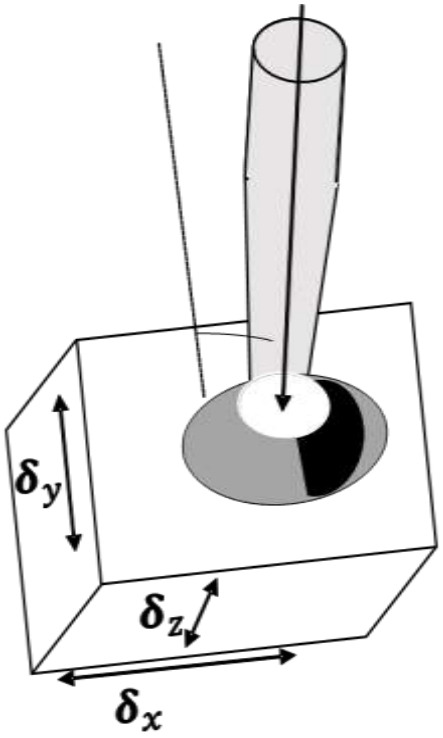


Figure 2.9 : volume d'interaction et résolution spatiale induite par la focalisation du faisceau incident et l'inclinaison de l'échantillon lors de l'acquisition des clichés de diffraction des électrons rétrodiffusés

2.3.3 Réalisation de cartographies EBSD

Les cartographies d'orientation sont réalisées par balayage de la surface suivant une grille de points. La figure associée à chacun des points donne l'orientation locale des grains (les 3 angles d'Euler) mais aussi les paramètres IQ et CI. La qualité de l'image (IQ) traduit le contraste du cliché de diffraction, l'indice de confiance (CI) traduit la différence entre la figure de diffraction expérimentale et la meilleure figure théorique à laquelle elle a été associée.

Deux modes de fonctionnement sont possibles : balayage du faisceau incident sur la surface de l'échantillon ou balayage de l'échantillon sous le faisceau. Pour la réalisation de cartographie sur des zones larges, le balayage de l'échantillon sous le faisceau incident est souhaitable pour éviter les distorsions géométriques et les déplacements du centre des figures de diffraction. Cette méthode permet aussi de conserver la même résolution spatiale sur la totalité de la zone analysée.

Dans notre cas, nous balayons des surfaces de faible taille ce qui nous laisse le choix de la méthode de balayage. Néanmoins nous avons choisi le balayage de l'échantillon sous le faisceau afin de préserver la résolution en tout point car nous nous intéressons aux caractéristiques locales (caractère sigma, déviation) le long d'un même jdg.

Dans le cadre de l'analyse du cuivre polycristallin, nous avons réalisé des cartographies de taille allont de 30 µm à 200 µm avec une taille de faisceau de 1 nm et un pas de mesure de 0.15 µm ce qui confère une assez bonne résolution.

2.3.4 Exploitation des cartographies EBSD

Les cartographies EBSD fournissent des informations cristallographiques mais aussi des informations statistiques telles que les proportions de jdg spéciaux ou la distribution de taille des grains.

Le marquage des jdg spéciaux et aléatoires permet d'obtenir les proportions de chaque type de jdg. Dans notre cas nous nous intéressons au jdg de type « cohent twin » (sigma 3 avec un plan (111)). Les résultats obtenus après chaque analyse étaient en accord avec les données obtenues précédemment sur des zones beaucoup plus larges.

Les cartographies EBSD ne fournissent pas d'information cristallographique locale. Afin d'obtenir ces informations locales, nous nous somme servis du logiciel d'analyse de notre appareil (OIM

analysis). En effet, une fonction appelé « grain boundary » sur la barre d'outils permet de tracer des traits perpendiculaires au jdg et de mesurer les paramètres des jdg tels que la déviation ou la misorientation de façon locale.

2.3.5 Appareillage utilisé

Les analyses ont été réalisées au LISE (Laboratoire Interfaces et Systèmes Électrochimique de l'Université Pierre et Marie Curie) avec un microscope électronique à balayage ZEISS Ultra55 équipé d'un filament à tungstène (SEM-FEG) (Figure 2.10). Le microscope est doté du logiciel OIM XM4 version 5.31 qui nous sert dans l'analyse locale et le traitement des cartographies.



Figure 2.10 : Image de l'installation EBSD utilisée dans cette thèse.

2.4 Préparation des échantillons et des pointes STM

2.4.1 Préparation du cuivre microcristallin

Le champ d'observation du microscope STM utilisé est de 10*10 μm^2. Le but de ce projet étant l'étude des joints de grains en ECSTM puis en EBSD, nos chances d'observer des jdg sur des images STM vont être d'autant plus réduites que la taille des grains est grande, voire quasi nulle si celle-ci excède les dimensions du champ d'observation. Il faut donc réduire la taille des grains pour augmenter le maillage du réseau de jdg. Dans ce but, nous avons utilisé des échantillons de type

micro-polycristallins. Ces échantillons ont été préparés à l'Université de Gand en Belgique par L. Lapeire, L. Kestens et K. Verbeken, initiée à l'occasion d'une collaboration avec l'Université Libre de Bruxelles (E. Martinez-Lombardia, I. Degraeve, H. Terryn) [Martinez-Lombardia, 2014; Chen, 2014]. Ces échantillons sont produits à partir de cuivre ETP (« Electro Tough Pich »), un cuivre de haute pureté très utilisé dans l'ingénierie électrique. Ils sont préparés par des cycles de deux étapes chacun : (i) laminage cryogénique après immersion dans l'azote liquide puis (ii) traitement de recuit limité en temps et température. La réduction finale après laminage est de 90%. Les traitements thermiques sont de 2 min à 200°C. Le nombre de cycle est de 2 à 6.

D'après les analyses EBSD réalisée à l'Université de Gand après préparation *(*Figure 2.11), la taille moyenne des grains est de 1,4 µm avec une dispersion très large, allant de 0,1 à 3,7 µm. On note l'absence d'orientation cristallographique préférentielle et donc une texture aléatoire des échantillons produits. Cette texture aléatoire des surfaces étudiées permet de s'affranchir des effets d'orientation préférentielle des grains environnants sur le comportement local des jdg vis-à-vis des phénomènes de corrosion et de passivation.

Les données EBSD révèlent aussi que les jdg de type $\sum 3$ sont dominants et représentent 66% de la totalité des jdg présents dans la zone analysée. Il est connu que les jdg spéciaux et précisément ceux de type $\sum 3$ sont très abondants dans les matériaux cubique à face centrée comme le cuivre.

La haute pureté du cuivre microcristallin utilisé et les conditions des recuits réalisés contribuent à minimiser la contamination des jdg par du soufre et autres espèces qui peuvent ségréger aux jdg. Des mesures par ToF-SIMS ont montré que le soufre et l'oxygène étaient en deçà de la limite de détection de la technique, et donc en quantité de traces infimes si présents dans les échantillons. De même, l'absence d'élément d'alliage permet de s'affranchir des effets de ségrégation aux jdg qui peuvent modifier le comportement du cuivre. Le comportement étudié est donc celui du cuivre pur.

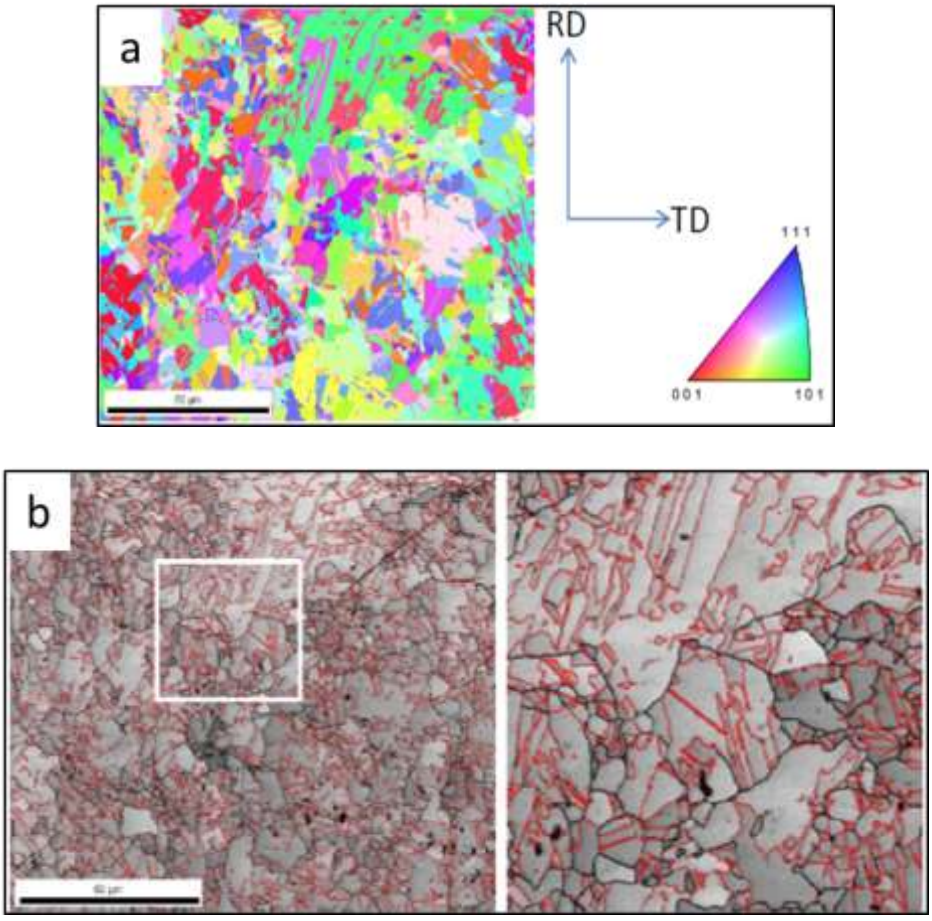


Figure 2.11 : Analyse EBSD des échantillons de cuivre microcristallin. (a) cartographie IFP des grains et (b) cartographie IQ des joints de grains. En (b) les jdg Σ3 sont figurés en rouge et les jdg aléatoires et autres Σ sont figurés en noir. L'image IQ de droite est un zoom réalisé dans le carré sur l'image IQ de gauche.

2.4.2 Préparation de la surface du cuivre

Pour toute analyse de surface et tout particulièrement pour les analyses STM et EBSD, il est nécessaire de procéder à une préparation de surface qui permette de révéler la cristallographie de surface et ce jusqu'en extrême surface pour les analyses STM. A cet effet deux étapes de polissage ont utilisées : polissage mécanique et polissage électrochimique.

A. Polissage mécanique

On utilise un disque de polissage sur lequel est appliquée une solution lubrifié et diamantée. Le polissage mécanique se fait en appliquant une force constante sur l'échantillon tout en le tournant dans le sens inverse de rotation du disque (Figure 2.12). Dans ce travail, nous avons utilisé successivement des solutions diamantées de 6 µm, 3 µm, 1 µm puis 0,25 µm. Ce type de polissage nous permet d'éliminer toutes rugosités ou rayures d'une profondeur supérieure ou égale à environ 0,25 μm. Les couches épaisses de produits de corrosion ou autre formées en surface sont aussi éliminées.

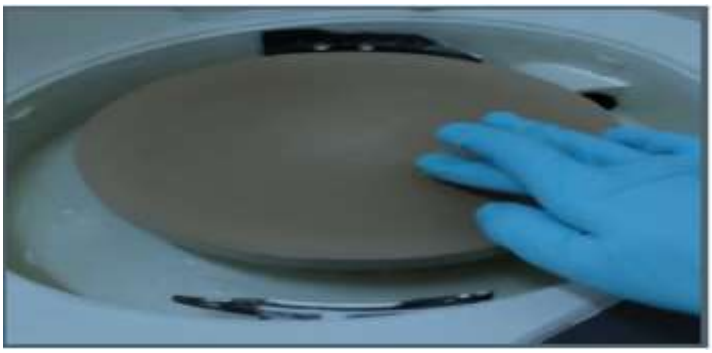


Figure 2.12 : dispositif de polissage mécanique

Avant de passer d'une solution diamanté à une autre il est nécessaire de vérifié que toute les rayures présentes en surface sont de même profondeur. Cependant, pour passer de la solution diamanté à 1 µm à celle à 0.25 µm aucune rayure ne doit être visible à l'œil nu. On doit aussi augmenter le temps de polissage en passant d'une solution à une autre pour éviter les surfaces bosselées. Les échantillons sont rincés successivement dans des bains agités aux ultrasons d'acétone, d'éthanol puis d'eau ultra pure et enfin séchés à l'air comprimé filtré en fin de polissage.

B. Polissage électrochimique

Cette étape permet d'éliminer la couche écrouie formée en surface par le polissage mécanique. On utilise un dispositif de polissage électrochimique à deux électrodes (Figure 2.13). On applique une tension de 3 V entre la cathode (en cuivre) et l'anode qui est notre échantillon pendant 15 s. L'électrolyte utilisé est l'acide orthophosphorique (66%). Ensuite, l'échantillon est rincé à l'acide

orthophosphorique dilué (6 fois en volume) puis abondamment à l'eau ultra pure (1 L). Il doit être rapidement séché à l'azote.

Il s'agit d'un procédé de traitement de surface électrochimique durant lequel la couche superficielle de l'échantillon métallique est décapée suite à sa dissolution anodique. Le décapage permet à l'échantillon de s'affranchir de sa couche d'oxyde natif. A la sortie de cette étape de polissage la surface du cuivre présente des rugosités globales ne dépassant pas les 30 nm.



Figure 2.13 : cellule de polissage électrochimique du cuivre

2.4.3 Préparation des pointes STM

La STM est une technique d'analyse très puissante capable de fournir des images de la surface résolues à l'échelle atomique. Cependant, la forme de la pointe et les propriétés électroniques de sa région active influent fortement sur la résolution de l'image [Ohnishi, 1989]. Plusieurs types de pointe métallique ou non métallique existent mais les plus utilisées restent celle faites en W ou en Pt/Ir. Les travaux théoriques ont montré que l'orbitale dz^2 est la plus appropriée à la conduction du courant tunnel et à l'obtention d'images bien résolues à l'échelle atomique.

Il existe deux méthodes de préparation pour les pointes STM : (i) clivage mécanique ou (ii) érosion électrochimique. Le clivage mécanique n'est pas très utilisé car il produit des pointes grossières inappropriées pour l'étude nanométrique de surfaces relativement rugueuses comme celles étudiées dans cette thèse. Nous avons opté pour l'érosion électrochimique qui consiste à dissoudre un fil

métallique de tungstène en utilisant une cellule électrochimique à deux électrodes dans laquelle le tungstène constitue l'anode. Les deux demi-réactions et la réaction globale sont les suivantes :

$6\ H_2O + 6\ e^- \rightarrow\ 3\ H_2(g) + 6\ OH^-$ (demi-réaction cathodique) Eq (2.7)

$W(s) + 8\ OH^- \rightarrow WO_4^{2-} + 4\ H_2O + 6\ e^-$ (demi-réaction anodique) Eq (2.8)

$W(s) + 2\ OH^- + 2\ H_2O \rightarrow WO_4^{2-} + 3\ H_2(g)$ (réaction totale) Eq (2.9)

Afin d'obtenir une pointe fine, nous procédons par deux étapes d'érosion électrochimique.

A. Amincissement local du fil

Cette étape est réalisée avec le dispositif présenté sur la Figure 2.14. On coupe environ 2 cm de fil rectiligne de tungstène (0.25 mm de diamètre). Cette tige qui constitue l'anode est plongée à moitié dans une solution de $NaOH$ (3 M). Un fil de platine constitue la cathode.



Figure 2.14 : montage électrochimique pour la dissolution localisée d'un fil de tungstène.

On applique ensuite une tension de 10 V entre les deux électrodes pendant quelques minutes. La zone de tungstène se trouvant à l'interface solution/air se corrode en priorité et son diamètre diminue considérablement (Figure 2.15). L'attaque est arrêtée avant coupure du fil. Le fil est rincé avec de l'eau ultra pure et séché à l'air comprimé. Afin d'obtenir une forme correcte (en huit au col d'amincissement), le fil de tungstène doit être placé dans une position perpendiculaire à la surface de la solution.

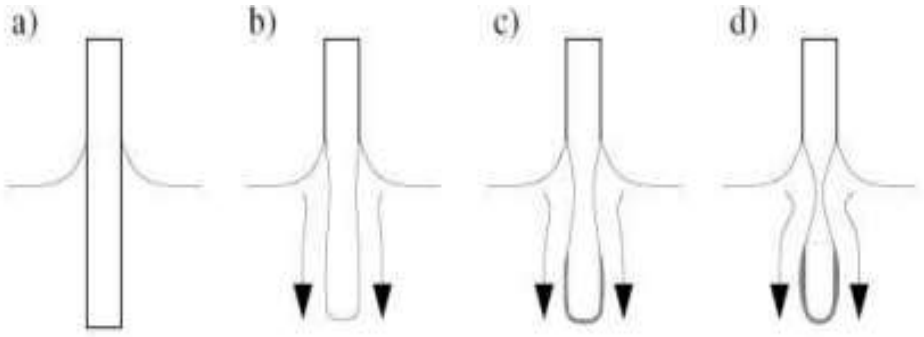


Figure 2.15 : schéma d'amincissement local par dissolution préférentielle d'un fil de tungstène à l'interface air/solution.

B. Taillage de la pointe

Cette deuxième étape est réalisée au moyen du montage présenté sur la Figure 2.16(a). Elle consiste à couper la partie amincie de la tige de tungstène pour produire la pointe. Cette étape aboutit à la formation d'une pointe droite avec un embout très fin en forme de cône évasé (Figure 2.16(b)). La tension appliquée entre les deux électrodes pendant cette étape est de 2 V. La cathode est constituée d'un anneau de platine rempli d'une goutte d'électrolyte $NaOH$ (3 M). On y insère le fil de tungstène (anode) qui sera coupé au niveau de la zone amincie à l'aide de petits mouvements répétitifs autour de cette zone. A nouveau, la pointe est bien rincée à l'eau ultra pure.

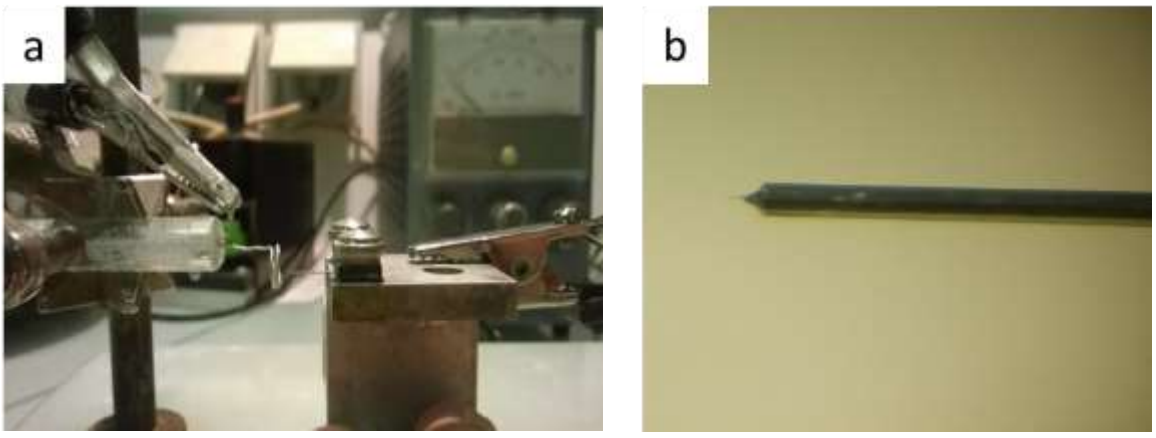


Figure 2.16 : (a) montage pour tailler éléctrochimiquement la pointe, (b) forme finale d'une pointe STM

C. Isolation de la pointe

Pour finaliser la préparation d'une pointe ECSTM, la partie destinée à être immergée en solution (longueur de 6-7 mm) doit être isolée afin de minimiser le courant faradique (i_F) associé aux réactions électrochimiques se produisant à sa surface en solution. En effet, en milieu électrochimique, le courant total i_t mesuré par la pointe est la somme du courant tunnel et du courant faradique : $i_t = i_T + i_F$. Pour pouvoir imager la surface, le courant faradique doit être le plus faible possible. La pointe est donc recouverte par un isolant (cire Apiezon) pour que le courant faradique soit négligeable.

On utilise un four en forme de U pour enduire la pointe de cire Apiezon (Figure 2.17). Dans une premier temps, la pointe est totalement enduite de cire Apiezon par passage dans une goutte de cire liquide (Figure 2.17(a)). Dans un deuxième temps, le four est approché à chaud de l'extrémité du fil de tungstène pour provoquer l'écoulement de la cire (Figure 2.17(b)). La pointe émerge de la cire lorsque qu'un cône se forme à l'extrémité du fil enduit (Figure 2.17(c)).

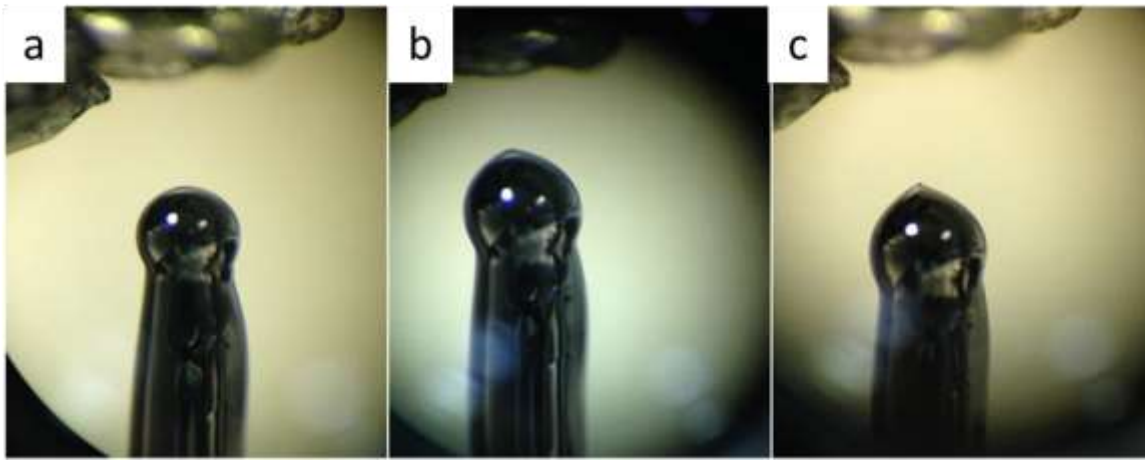


Figure 2.17 : (a) pointe totalement enduite de cire Apiezon, (b,c) pointe partiellement découverte par écoulement de la cire Apiezon

Le contrôle du potentiel électrochimique appliqué à la pointe lorsque celle-ci est immergée en solution après assemblage de la cellule ECSTM est également utilisé pour minimiser le courant faradique (i_F). Ainsi, pour chaque nouveau système étudié (solution / échantillon), le potentiel de la

pointe (E_t) est ajusté pour obtenir le courant faradique minimum. Puisque la qualité des images STM obtenue est sensible à la tension de polarisation, soit la différence de potentiel ($E_s - E_t$), il est donc nécessaire de trouver un compromis entre inertie électrochimique de la pointe et qualité des images STM.

2.5 Micro marquage local de la surface et repositionnement ECSTM/EBSD

L'un des objectifs de notre étude étant de relier les caractéristiques cristallographiques des jdg aux modifications topographiques se produisant à leurs émergences après dissolution ou passivation de la surface, il est nécessaire de pouvoir caractériser localement les mêmes surfaces de cuivre par ECSTM pour extraire les informations topographiques et par EBSD pour déterminer les paramètres cristallographique des jdg étudiés par ECSTM. L'absence d'accès optique sur notre équipement ECSTM (cf Figure 2.6) ne permet pas d'adopter une méthodologie consistant à analyser la surface en EBSD puis marquer une zone d'intérêt pour ensuite relocaliser optiquement les marques afin de positionner l'analyse ECSTM. Nous devions donc mettre en place une méthode de marquage de la zone d'intérêt étudiée par ECSTM pour ensuite repositionner l'analyse EBSD. Pour se faire, nous avons choisi de nous servir de la pointe STM pour marquer la surface par indentation une fois l'analyse ECSTM terminée. Cette procédure de repositionnement ECSTM/EBSD se fait en trois étapes.

La première étape est l'indentation de la surface au moyen de la pointe STM. Après la caractérisation ECSTM de la surface d'intérêt, le balayage STM est stoppé et la pointe, tout en restant engagée, c'est-à-dire à distance tunnel de la surface, est positionnée en X et Y à l'un des sommets de la zone précédemment analysée au moyen du tube piézoélectrique. On approche ensuite la surface de la pointe en déplaçant l'échantillon suivant l'axe Z du microscope jusqu'à ce que la pointe pénètre la surface. Pour ce déplacement, nous utilisons le moteur pas-à-pas du microscope qui contrôle l'approche (ou le retrait) de l'échantillon. Nous arrêtons l'indentation lorsque le courant tunnel atteint 10 nA. Nous déplaçons ensuite la pointe selon les axes X et Y du microscope afin de graver des marques géométriques plus facilement identifiables (lignes ou croix). Ces déplacements sont contrôlés au moyen du tube piézoélectrique normalement utilisé pour balayer la surface. Puis, le microscope est désengagé par retrait de l'échantillon sur quelques dizaines de micromètres au moyen du moteur pas-à-pas. La cellule est ensuite désassemblée pour pouvoir transférer

l'échantillon. Afin de préserver la surface d'intérêt la pointe doit être la plus fine possible. Aussi, la pointe doit être plus dure que le matériau à indenter pour pouvoir pénétrer la surface. La Figure 2.18 illustre le positionnement du micro marquage en bordure du champ d'analyse STM.

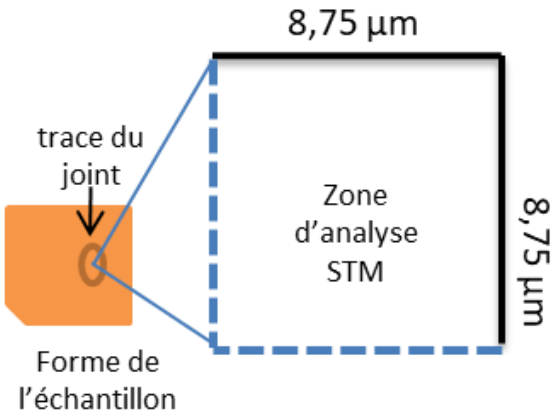


Figure 2.18 : représentation schématique de l'orientation des micromarques par rapport à la forme de l'échantillon et au champ d'analyse STM

La deuxième étape est la caractérisation par microcopie optique des micro marques réalisées. En effet, pour faciliter le repositionnement EBSD, nous nous assurons de retrouver les micro marques sous le microscope optique pour réaliser des images et mesurer les distances entre ces micro marques réalisées par indentation et les autres marques/trous préexistants sur la surface. Pour cette étape, nous utilisons un microscope numérique Keyence série VHX-5000 fourni.

La troisième étape est le repositionnement et la caractérisation EBSD des zones micro marquées : En raison de l'inclinaison de 70° requise pour les mesures EBSD, il est préférable de repositionner la zone d'intérêt en utilisant la caméra optique du microscope MEB puis de réaliser des images MEB avant de procéder aux mesures EBSD.

La Figure 2.18 reprend les trois étapes du repositionnement et illustre sa précision. Les mêmes motifs de grains observés en ECSTM sont retrouvés sur les cartographies EBSD. La micro marque réalisée par indentation est facilement identifiable sur la micrographie optique et sur la cartographie EBSD. On constate qu'elle est gravée avec une légère désorientation par rapport à la zone analysée en ECSTM.

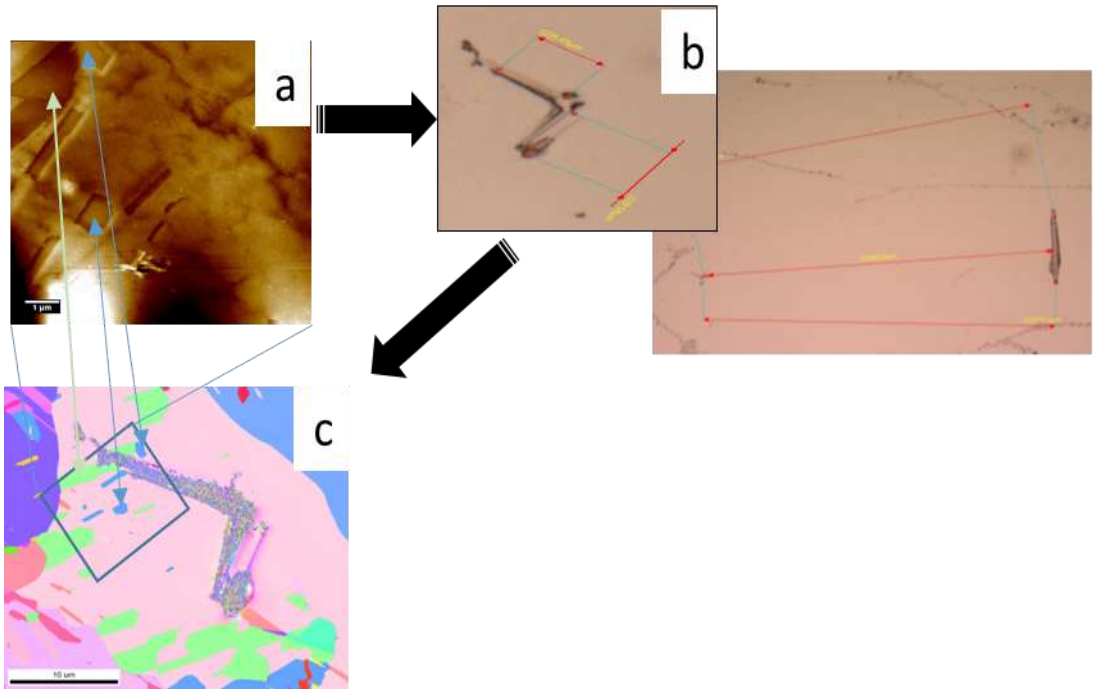


Figure 2.19 : exemple d'un repositionnement ECSTM / EBSD par micro marquage local : (a) image ECSTM de la zone étudiée, (b) image optique des micro marques, (c) cartographie EBSD IFP de la zone micro marquée avec identification de la zone analysée par ECSTM

Chapitre 3

Amorçage de la dissolution du cuivre à l'émergence des joints de grains et influence de la structure des joints

Ce chapitre rend compte de l'étude, à l'échelle nanométrique, de l'amorçage de la dissolution à l'émergence de joints de grains (jdg) et de sa relation avec la structure des joints de grains. Dans un premier temps nous allons nous appuyer sur la caractérisation de la surface de cuivre microcristallin par ECSTM afin de rechercher les conditions dans lesquelles les jdg sont sensibles à l'amorçage de la dissolution dans des quantités nanométriques en épaisseur équivalente. Ensuite, nous allons coupler caractérisation ECSTM et EBSD afin de détailler et discuter le comportement de chaque type de jdg observé.

3.1 Caractérisation électrochimique

Dans cette partie nous allons discuter la caractérisation électrochimique du cuivre poly microcristallin dans un milieu acide ne permettant pas la formation de couches d'oxydes stables et donc la passivation de la surface. Comme présenté dans le Chapitre 2 (cf. § 2.4.2), la préparation de surface se termine par un traitement d'électropolissage dans une solution d'acide ortho phosphorique suivi du rinçage puis du séchage de la surface. La cellule ECSTM est ensuite assemblée avec l'échantillon comme électrode de travail.

Pour l'étude de la dissolution nous avons choisi de travailler dans une solution d'acide chlorhydrique non désaérée de concentration 1 mM/L (pH=3). Cette solution a été préparée par dilution d'une solution ultra pure de HCl dans de l'eau ultra pure (résistivité > 18 MΩ cm). Le potentiel de circuit

ouvert est d'environ -0,25 V/ESH, légèrement supérieur au potentiel correspondant au seuil de dissolution (-0,3 V/ESH). Pour éviter toute dissolution incontrôlée de la surface lors de la mise en solution de l'échantillon, nous avons immergée la surface dans l'électrolyte à un potentiel de -0,35 V/ESH, inférieur au potentiel à circuit ouvert. Avant chaque caractérisation ECSTM, nous devons nous assurer de la mise à nu de la surface métallique du cuivre. En effet, celle-ci se couvre d'un film d'oxyde natif formé à l'air ambiant dès le séchage de l'échantillon. Ainsi, le potentiel a été balayé à partir de la valeur de départ de -0,35 V/ESH jusqu'à une borne cathodique à -0,68 V/ESH au seuil du dégagement d'hydrogène. Puis un balayage retour jusqu'à -0,35 V/ESH est effectué. Ces balayages de potentiel sont réalisés à une vitesse de 20 mV/s. Ce cycle de balayage est répété plusieurs fois jusqu'à ce que le CV résultant ne montre aucun pic lié à la réduction des couches d'oxyde natif. Généralement, deux cycles sont nécessaires à la réduction totale de l'oxyde natif.

La Figure 3.1 présente un voltammogramme du cuivre microcristallin réalisé à une vitesse de 20 mV/s dans la cellule ECSTM en milieu aqueux HCl 1 mM à partir d'une surface préalablement réduite et donc à l'état métallique. Ce CV a été réalisé dans le domaine d'électroactivité du cuivre s'étendant entre le mur de dégagement d'hydrogène (balayage stoppé à -0,68 V/ESH) et le mur anodique (balayage stoppé à -0,14 V/ESH). L'augmentation du courant anodique observée pour un potentiel supérieur à -0,3 V/ESH résulte de la dissolution du cuivre. Ce courant anodique devient très intense à potentiel plus anodique en raison de l'instabilité des oxydes de cuivre en milieu acide [Strehblow, 1980; Tromans, 1991]. Pour nos expériences, la dissolution a été volontairement limitée à des courants faibles de façon à ne dissoudre que des quantités limitées à quelques nanomètres en épaisseur équivalente. Dans ce régime de dissolution, le cuivre se dissout selon la réaction : $Cu(0) \rightarrow Cu(I) + e^{-}$. Lors du balayage retour apparait un pic cathodique à -0,18 V/ESH attribué à la réaction de redéposition du cuivre par réduction des ions dissous auparavant selon la réaction : $Cu(I) + e^{-} \rightarrow Cu(0)$. L'analyse des charges de dissolution et rédéposition présentées ci-après permet de discuter de la réversibilité de la réaction de dissolution/redéposition.

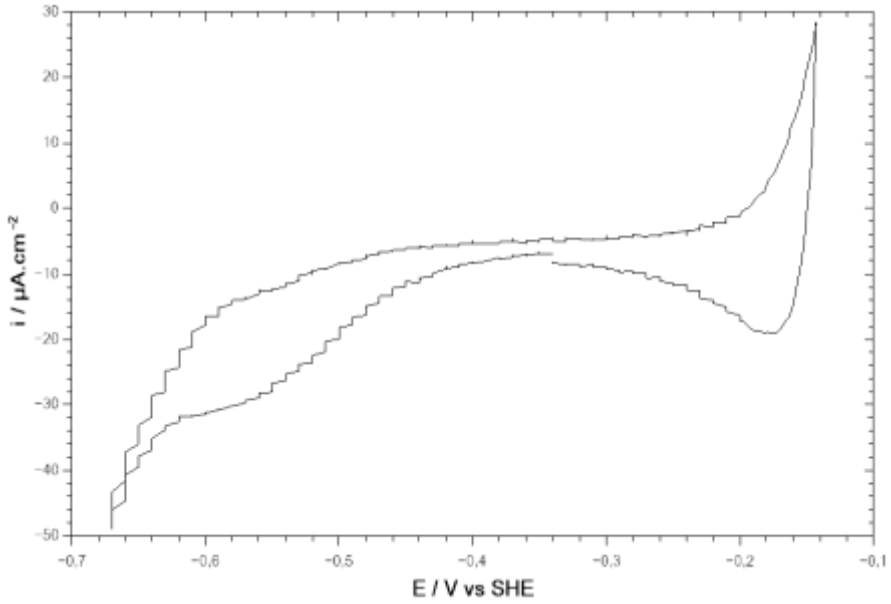


Figure 3.1 : voltampérogramme réalisé entre –0,68 et -0,14 V/ESH en cellule ECSTM sur cuivre microcristallin dans HCl 1 mM (dE/dt = 20 mV/s)

A potentiel plus cathodique, le voltammogramme présente un pic mesuré à environ -0,56 V/ESH. Ce pic est attribué à la désorption des ions chlorures adsorbés sur la surface métallique [Wohlmann, 1998]. Lors du balayage anodique, aucun pic d'adsorption des ions chlorures n'est mis en évidence dans cette expérience. Ce pic peut être masqué par la réaction de dégagement d'hydrogène qui a pour effet d'étirer le voltammogramme vers le bas.

Nos expériences ECSTM d'étude des altérations topographiques générées par l'amorçage de la dissolution du cuivre sont réalisées de la façon suivante. Tout d'abord, l'échantillon est polarisé à -0,55 V/ESH après le traitement de réduction de l'oxyde natif. Ainsi la surface est maintenue à l'état métallique à un potentiel suffisamment éloigné du seuil de dissolution observé à -0,3 V/ESH pour garantir l'absence de dissolution lors de la mesure de la topographie. Une première caractérisation par STM est effectuée. Après cette première étape d'imagerie, des cycles de dissolution/redéposition sont réalisés puis la surface est de nouveau caractérisée par STM afin de pouvoir comparer les images obtenues avant et après traitement électrochimique et ainsi étudier les altérations produites. Les cycles de dissolution se font à une vitesse de 20 mV/s. Le potentiel est dans un premier temps balayé dans le sens positif jusqu'à une valeur de courant ne dépassant pas 30 µA cm^{-2} puis en retour jusqu'à -0,35 V/ESH. Plusieurs cycles de dissolution sont réalisés avant de caractériser la

surface de nouveau par imagerie ECSTM. Avant la caractérisation STM, le potentiel est de nouveau balayé jusqu'à -0,68 V/ESH et est arrêté au retour à -0,55 V/ESH afin de reproduire les conditions de la première étape d'imagerie. Dans les expériences couplant ECSTM et EBSD et réalisées avec succès pour cette étude, les images ECSTM ont été obtenues après 0, 2, 4 et/ou 6 cycles de dissolution/redéposition. Pendant le balayage du potentiel entre deux images ECSTM, la pointe STM a été maintenue engagée sur la surface, c'est-à-dire à distance tunnel de la surface, en arrêtant toutefois le balayage de la surface suivant les axes X et Y du microscope. Cette procédure permet de minimiser les effets de dérive et contribue à ce que la même zone d'intérêt de la surface puisse être imager avant et après réalisation de cycles de dissolution/redéposition.

La Figure 3.2 présente un voltammogramme typique correspondant à un cycle de dissolution réalisé entre -0,38 et -0,15 V/ESH. L'analyse des densités de courant transférés permet de discuter les quantités de matière ayant réagi. Les mesures de densités de charge de dissolution et de redéposition se font par rapport à une seule et même ligne de base représentée sur la figure. La charge de dissolution correspond à toute l'aire sous la courbe et se situant au-dessus de la ligne de base. Nous considérons ainsi que la dissolution se poursuit au début du balayage retour du potentiel. Elle s'arrête au moment où la redeposition commence, c'est-à-dire lorsque le courant est en dessous de la ligne de base. La charge de redéposition correspond à l'aire au-dessus de la courbe et sous la ligne de base.

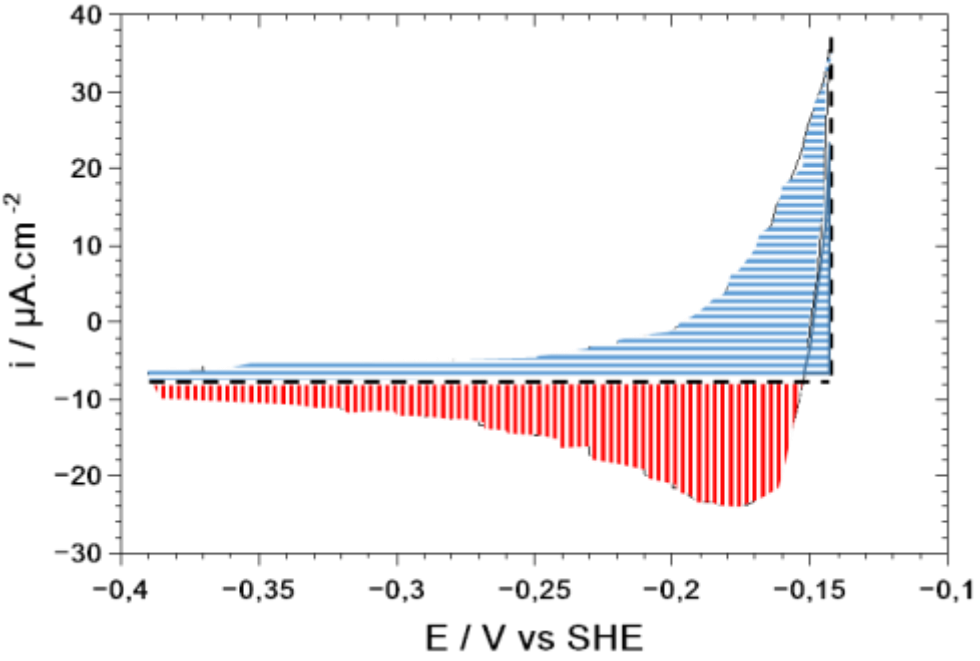


Figure 3.2 : voltampérogramme réalisé entre –0,38 et -0,15 V/ESH en cellule ECSTM sur cuivre microcristallin dans HCl 1 mM (dE/dt = 20 mV/s).

Discutons maintenant les valeurs de densité de charge mesurées lors de l'une des expériences réalisées dans ces conditions. Après deux cycles de dissolution/redéposition, la valeur cumulée de la densité de charge de dissolution est de 110,5±7 µC cm^{-2} et celle de redéposition 101,5±7 µC cm^{-2}. Ces valeurs sont très proches et l'incertitude ne permet pas de conclure s'il y a irréversibilité ou pas. Après 4 cycles les valeurs cumulées sont respectivement de 333,25±15 µC cm^{-2} et 281,15±15 µC cm^{-2} pour la dissolution et la redéposition, traduisant alors le caractère en partie irréversible des réactions engendrées par le traitement électrochimique.

L'équation de Faraday permet de convertir les densités de charge mesurées en épaisseur équivalente réagissant selon l'expression

$$\delta = \frac{qV_m}{zF} \qquad \text{(Eq. 3.1)}$$

où δ est l'épaisseur équivalente, q la densité de charge mesurée, V_m le volume molaire du cuivre métallique (7,1 cm^3 mol^{-1}), z le nombre d'électrons échangés (1) et F la constante de Faraday (96500 C). A partir des densités de charge de dissolution, nous calculons des épaisseurs équivalentes de 0,08 et 0,24 nm pour le cuivre ayant réagi respectivement après deux et quatre cycles de

dissolution/redéposition. Ces valeurs sont extrêmement faibles et ne représentent que l'équivalent d'environ une monocouche (MC) de cuivre après quatre cycles. En effet, une monocouche (111) de cuivre a une épaisseur de 0,208 nm. En moyenne, l'épaisseur équivalente réagissant à chaque cycle peut être estimée à 0,06 nm soit 29% d'une monocouche de cuivre.

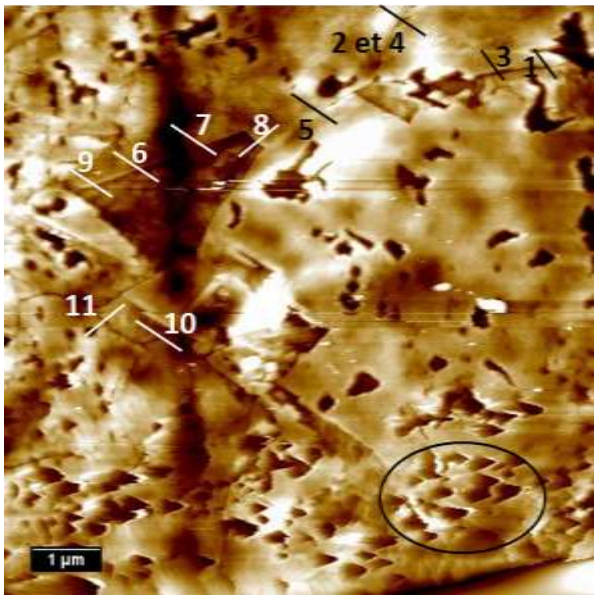
Les voltammogrammes traduisent le comportement macroscopique des surfaces étudiées car mesurés sur des aires d'au moins plusieurs millimètres carrés (16 mm^2 dans nos expériences). Sur un matériau polycristallin, ils peuvent être généralement associés au comportement des grains car la surface de ces derniers représente la très grande majorité de l'aire exposée à la solution. Toutefois, dans le cas présent où la quantité de matière réagissant est extrêmement faible, la réactivité à l'émergence des jdg ne doit pas être négligée et il est même raisonnable de considérer qu'elle domine la réactivité totale de la surface puisque ce sont les tous premiers stades de réaction qui sont activés par nos cycles de dissolution/redéposition. Les analyses EBSD de nos échantillons de cuivre microcristallin indiquent une taille moyenne de grains de 1,4 µm (cf. § 2.4.1). Si l'on considère une largeur moyenne de 14 nm pour l'émergence des jdg en surface, soit 1 % de la largeur moyenne des grains, nous calculons une fraction surfacique des jdg de 2% pour un réseau de jdg carré. En supposant maintenant que la surface des grains (98% de fraction surfacique) est inerte et que seule la surface à l'émergence des jdg (2% de fraction surfacique) est réactive, l'épaisseur équivalente de cuivre réagissant aux jdg serait de 3 nm pour chaque cycle de dissolution/redéposition. Cette estimation s'applique si la totalité du réseau de jdg est réactive. Or, d'après la littérature, les jdg de type $\Sigma 3$ cohérents (« coherent twin ») ne sont pas susceptibles à la corrosion intergranulaire [Changliang, 2011; Martinez-Lombardia, 2014]. En prenant en compte uniquement les jdg aléatoires à grand angle dont la fraction est de 34% selon la caractérisation EBSD de nos échantillons (cf. § 2.4.1), l'épaisseur équivalente de cuivre réagissant à chaque cycle aux jdg serait de 8,8 nm. Ces estimations de l'épaisseur équivalente réagissant aux jdg indiquent que le traitement électrochimique adopté semble approprié pour l'étude des stades d'amorçage de la corrosion intergranulaire par ECSTM. En outre, elles montrent que le phénomène doit être étudié à l'échelle nanométrique pour être correctement appréhendé.

3.2 Mise en évidence de l'amorçage de la dissolution à l'émergence de joints de grains

Avant de discuter les différences de comportement entre types de jdg dans les stades d'amorçage de la corrosion intergranulaire, nous nous proposons dans ce paragraphe de mettre en évidence le phénomène de dissolution localisée à l'émergence des jdg dans les conditions adoptées pour l'étude ECSTM.

A cet effet, nous présentons l'étude d'une surface microcristalline avant et après dissolution activée par cyclage électrochimique tel que décrit précédemment. Ceci revient à suivre l'évolution topographique à l'émergence de plusieurs jdg avant et après dissolution/redéposition. Nous avons pour cela réalisé une première image ECSTM d'une surface à l'état métallique puis nous avons caractérisé cette même surface après réalisation de deux cycles de dissolution/redéposition.

(a)



(b)

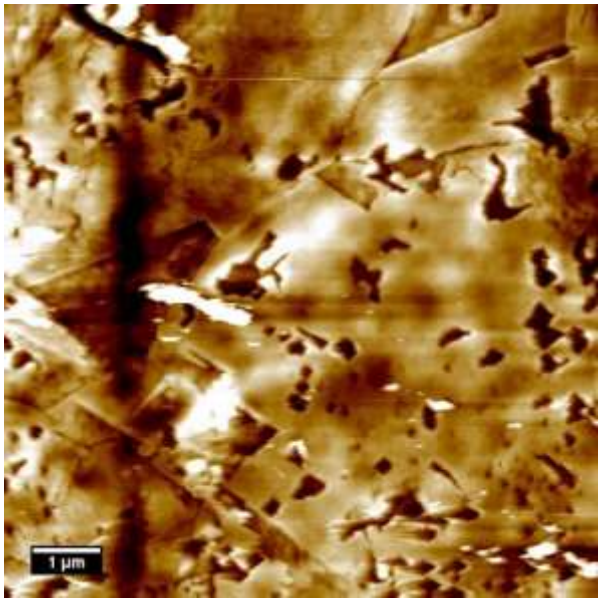


Figure 3.3 : images topographiques ECSTM de la surface du cuivre microcristallin à l'état métallique obtenues *in situ* dans HCl 1 mM à $E_s = -0{,}55\ V/ESH$ avant (a) et après (b) réalisation de deux cycles de dissolution/redéposition. (a) $E_t = -0{,}4\ V/ESH$, $I_t = 1{,}5\ nA$, Δz = 42 nm, (b) $E_t = -0{,}4\ V/ESH$, $I_t = 1\ nA$, Δz=44 nm

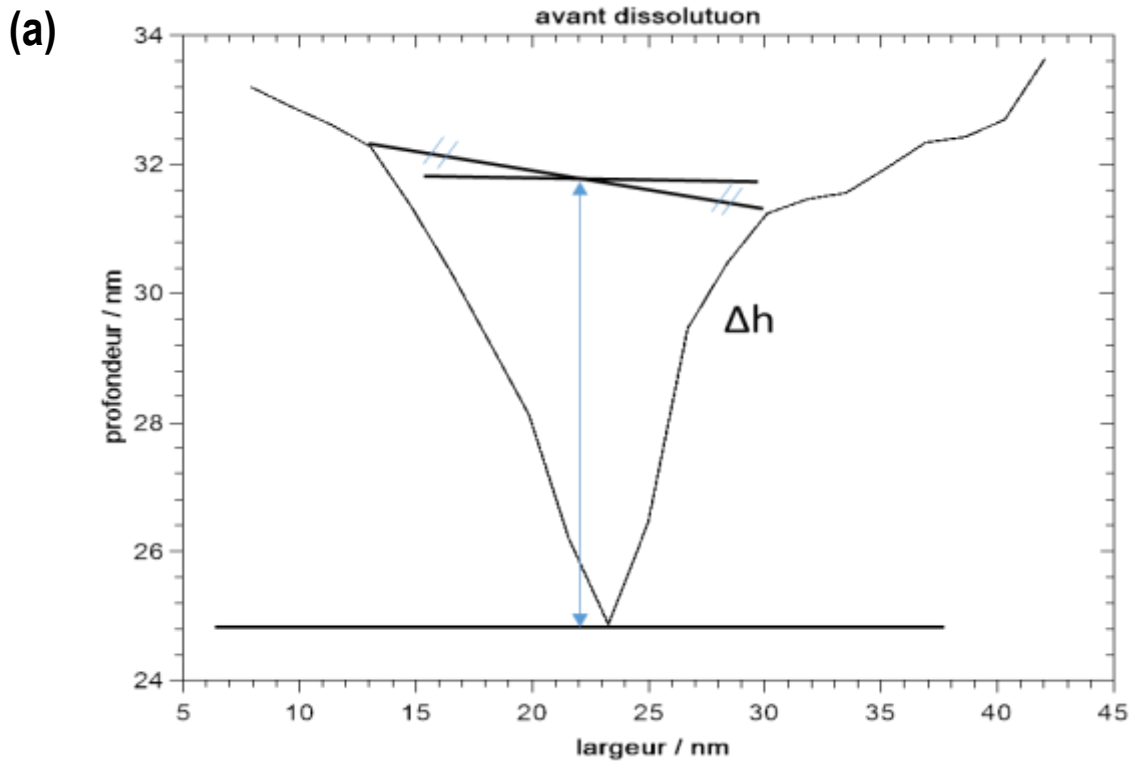
La Figure 3.3 présente les deux images obtenues avant et après réalisation des deux cycles. La topographie révélée par ces deux images est très rugueuse (environ 40 nm de dénivelé maximal). Cela est dû principalement à la présence de plusieurs trous d'une profondeur allant jusqu'à 20 nm. Ces trous sont probablement formés par attaque préférentielle lors de l'électropolissage. Malgré la présence de ces trous, les deux images montrent une surface polycrisatlline avec une topographie non homogène au sein des grains. Toutefois, les images sont insuffisamment résolues pour révéler une éventuelle topographie en marches et terrasses à la surface des grains. L'image (b) est mieux résolue que l'image (a). Dans la partie basse de l'image (a), nous pouvons observer des motifs triangulaires (certains sont encerclés sur l'image) qui semblent se répéter, suggérant un phénomène d'image démultipliée par effet de pointe multiple. Ce phénomène est moins présent sur l'image (b), du fait d'un décalage vers le haut de la zone observée entre l'image (b) et l'image (a). Ce décalage résulte d'un phénomène de dérive engendrant le déplacement non contrôlée du positionnement relatif de la pointe et de l'échantillon.

Les deux images présentent également des jdg dont l'émergence se traduit par une variation de topographie locale. Pour rendre compte des modifications qui se produisent à l'émergence des jdg après réalisation des cycles de dissolution et caractériser ainsi la réactivité des jdg vis-à-vis de la

dissolution, nous avons choisi de mesurer la profondeur des jdg avant et après réalisation des cycles de dissolution/redéposition. Les jdg qui voient leur profondeur varier après réalisation de cycles de dissolution sont considérés comme réactifs. Au contraire ceux qui gardent leur profondeur inchangée après traitement électrochimique sont considérés comme inertes et donc résistants à l'amorçage de la dissolution.

L'analyse des images ECSTM que nous avons pu obtenir est faite à l'aide du logiciel Gwyddion. Des lignes de profil surfacique sont tracées au travers des jdg sur un même site dans les différentes images réalisées. Afin de limiter la dispersion de la mesure, les lignes de profil sont moyennées sur un total de 30 lignes adjacentes disposées sur une largeur de 170 nm. En tout nous avons pu isoler 11 sites identiques de mesure locale à l'émergence des jdg identifiés sur les deux images de la Figure 3.3. Ces sites sont marqués sur Figure 3.3(a).

La Figure 3.4 présente à titre d'exemple les profils obtenus sur le site 4 avant et après les deux cycles de dissolution/redéposition.



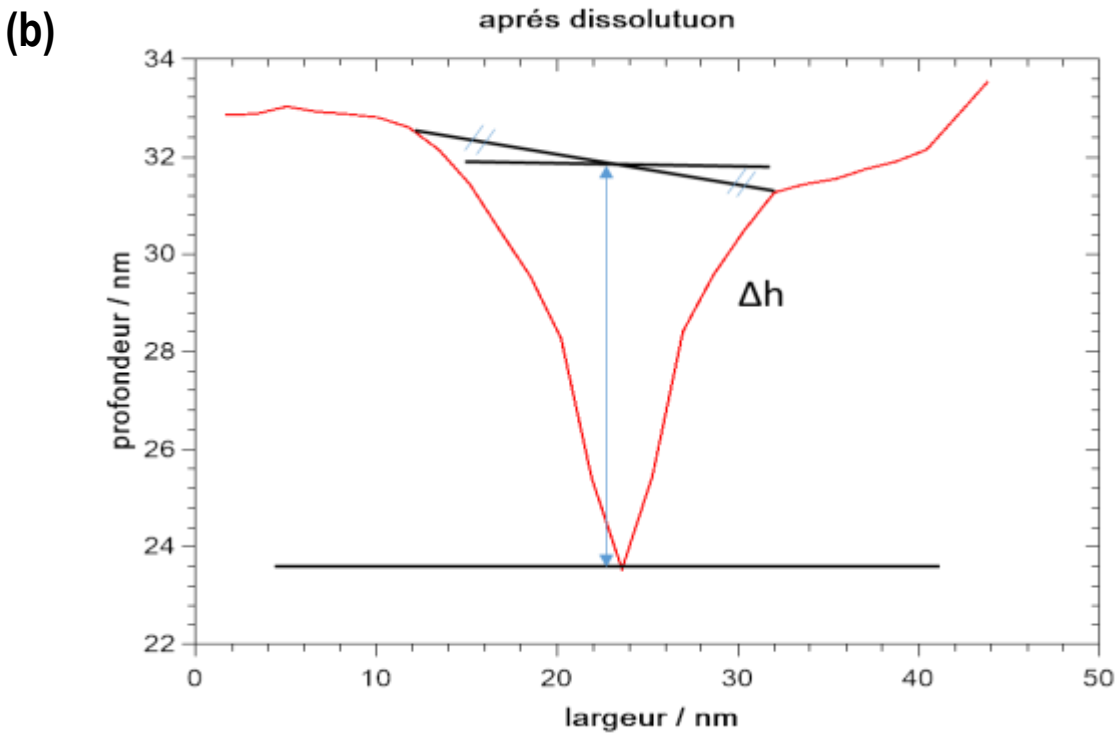


Figure 3.4 : lignes de profil topographiques mesurées sur le site 4 avant(a) et après (b) deux cycles de dissolution

La mesure de la profondeur des jdg se fait à partir des lignes de profils. La profondeur représente la distance entre le point le plus haut et le plus bas du profil de jdg. Le point haut est celui à mi largeur entre le niveau de surface des deux grains de part et d'autre du jdg.

La Figure 3.5 compile les valeurs des profondeurs mesurées par cette méthode sur les sites 1 à 11 avant et après dissolution/redéposition. À l'exception du site 7, tous les sites de mesure indiquent une augmentation de la profondeur après réalisation des cycles de dissolution/redéposition. Cette augmentation traduit le fait qu'il y a eu localement, à l'émergence des jdg caractérisés, une perte nette de cuivre par dissolution. Les sites 4, 5, 8 et 11 sont les plus réactifs avec une augmentation de profondeur d'au moins 1 nm par dissolution nette. Sur le site 8, l'augmentation atteint 1,75 nm. Les densités de charge de dissolution mesurées électrochimiquement dans cette expérience donnent une valeur d'épaisseur équivalente dissoute de 0,23 nm de cuivre (valeur cumulée après les deux cycles réalisés), soit l'équivalent d'environ 1,1 MC de cuivre dissoute de façon réversible selon les données électrochimiques. Ramenée à la fraction surfacique des émergences de jdg estimée à 2%, nous obtenons une épaisseur équivalente de cuivre ayant réagi de 11,5 nm. La comparaison avec les profondeurs dissoutes mesurées localement à l'émergence des jdg confirme

que seule une fraction de cette épaisseur équivalente s'est dissoute localement de façon irréversible, en accord avec le traitement électrochimique réalisé qui implique dissolution puis redéposition du cuivre ayant réagi.

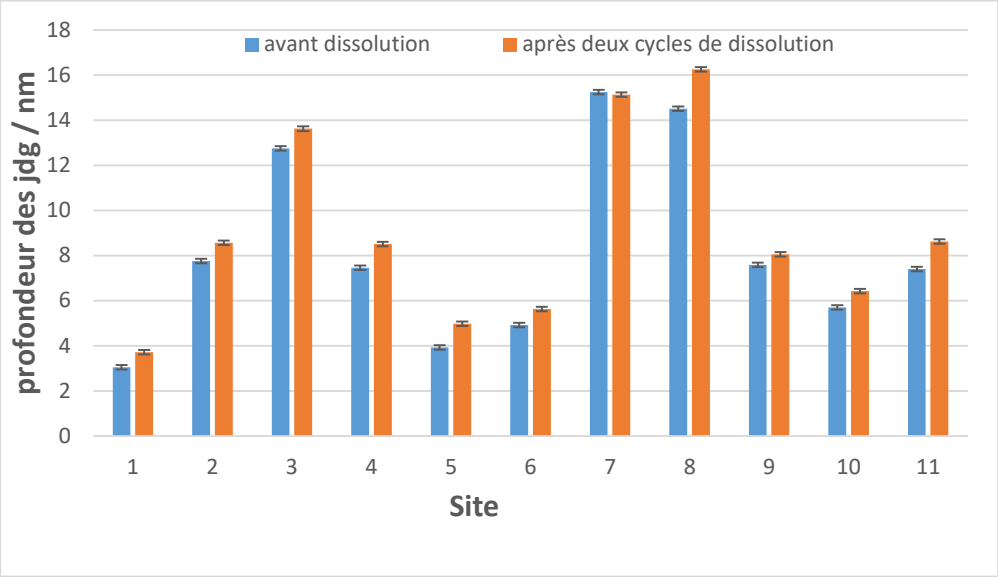
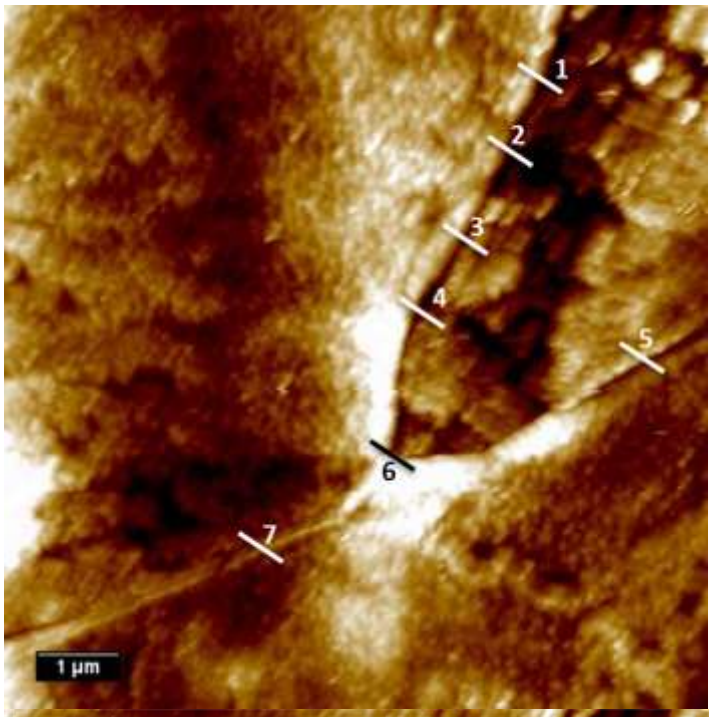


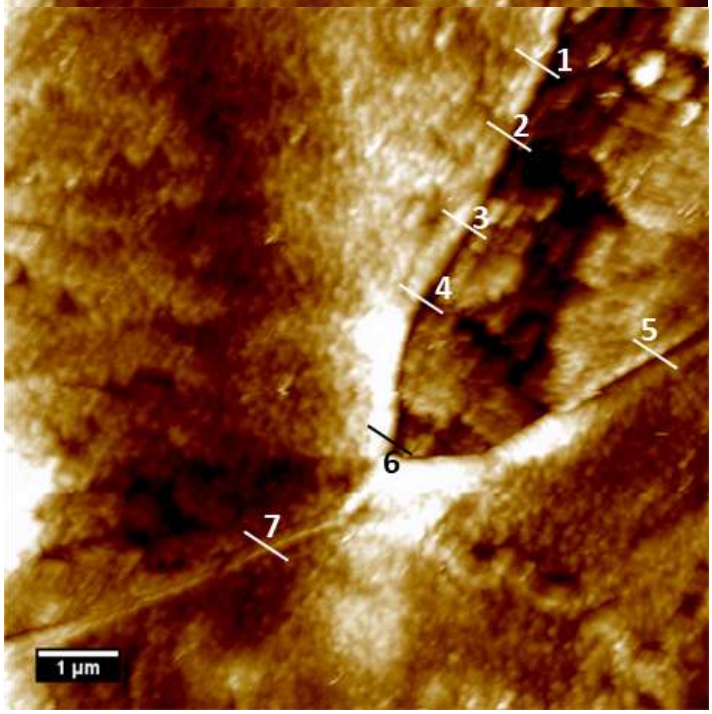
Figure 3.5 : histogramme des profondeurs mesurées au travers des jdg identifiés figure 3.4 sur les sites de mesure 1 à 11 avant et après réalisation de 2 cycles de dissolution/redéposition.

La figure 3.6 présente 4 autres images ECSTM réalisées sur une même surface de cuivre polycristallin. Ces images ont été réalisées respectivement avant et après réalisation de 2, 5 et 10 cycles de dissolution/redéposition.

(a)



(b)



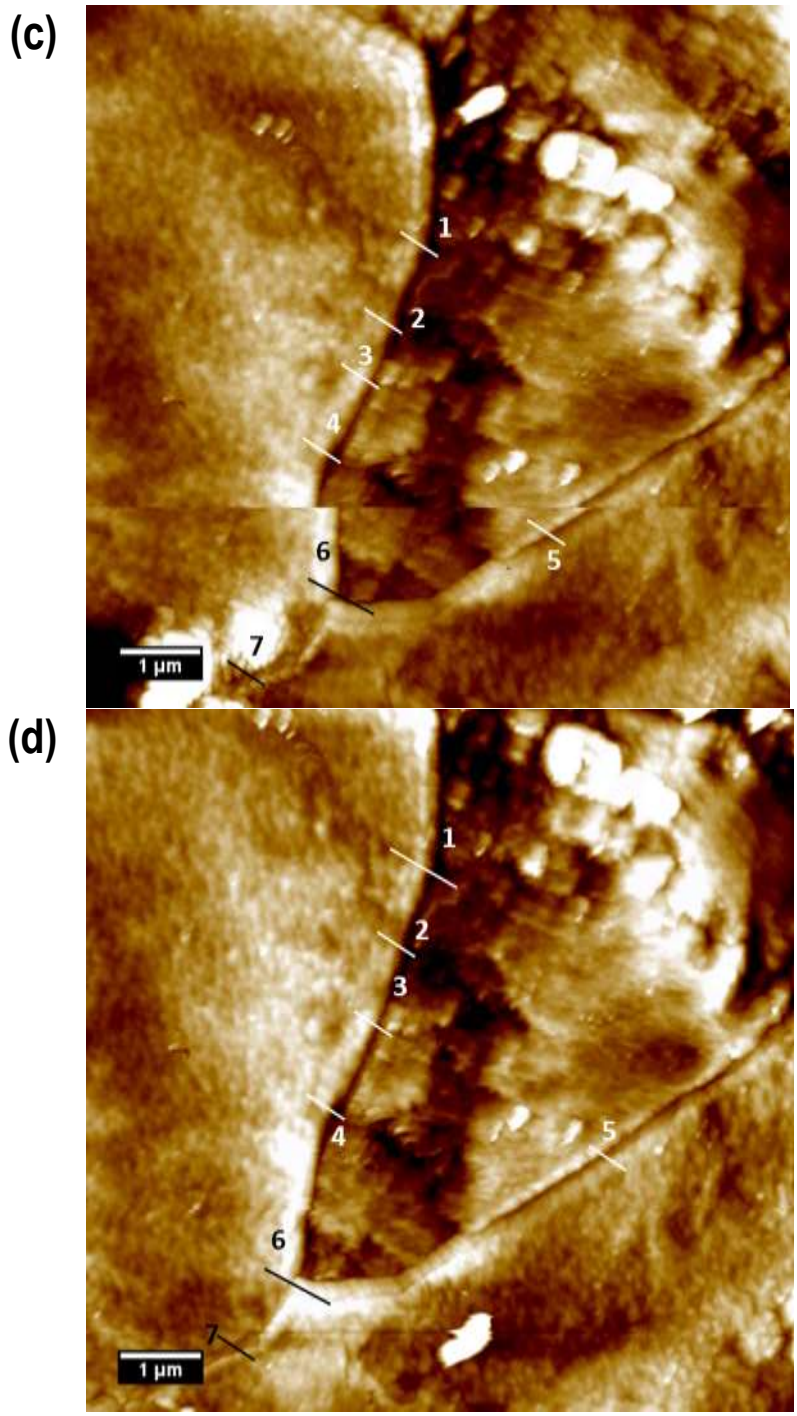


Figure 3.6 : images topographiques ECSTM de la surface du cuivre microcristallin à l'état métallique obtenues *in situ* dans HCl 1 mM à $E_s = -0{,}55\ V/ESH$ avant (a) et après réalisation de (b) deux, (c) cinq et (d) dix cycles de dissolution/redéposition. (a) $E_t = -0{,}4\ V/ESH, I_t = 1{,}5\ nA, \Delta Z = 75nm$, (b) $E_t = -0{,}4\ V/ESH,\ I_t = 1.5nA, \Delta Z = 78nm$), (c) $E_t = -0{,}4\ V/ESH, I_t = 1{,}5\ nA,$ Δz = 80 nm, (d) $E_t = -0{,}4\ V/ESH, I_t = 1\ nA$, Δz=74 nm.

La surface présentée sur ces images expose trois grains séparés par trois jdg se rejoignant à un point triple. Les trois jdg apparaissent courbés et peuvent être considérés comme de type aléatoire. La surface des grains est assez bien résolue présentant un fort contraste à l'intérieur de chaque grain, signe d'une forte désorientation. Au total, nous avons pu isoler 7 sites de mesure répartis le long des trois jdg. Le site 6 quant à lui représente le point triple. Aux niveaux des 7 sites de mesures la profondeur a pu être mesurée après 0, 2, 5 et 10 cycles de dissolution/redéposition.

La figure 3.7 présente l'histogramme regroupant toutes les profondeurs mesurées.

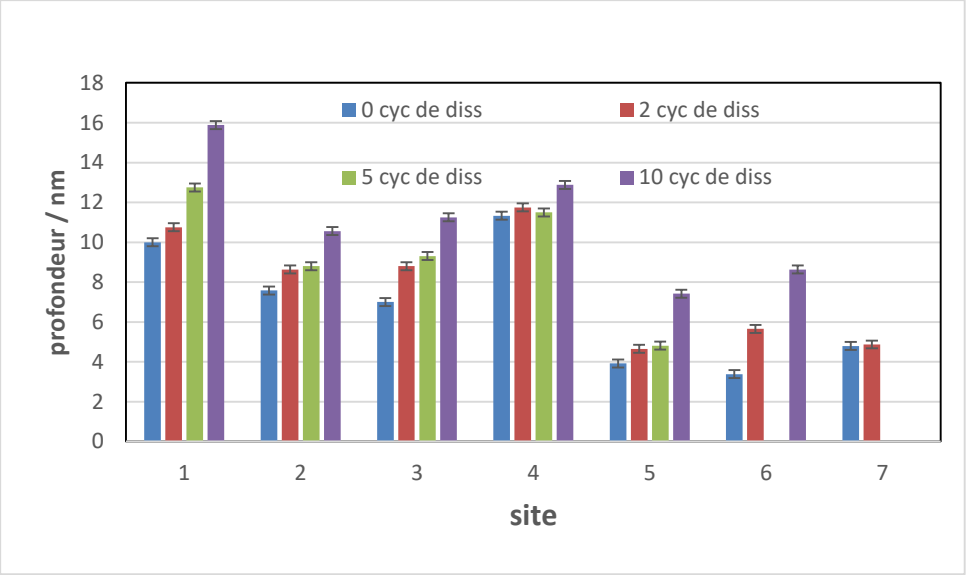


Figure 3.7: histogramme des profondeurs sur les sites 1 à 7 après 0, 2, 5 et 10 cycles de dissolution.

Les sites 1-3, 5 et 6 voient leurs profondeurs augmenter de manière quasi continue à chaque stade de la dissolution, seules les valeurs mesurées sur les sites 2, 3 et 5 varient peu entre 2 et 5 cycles de dissolution. Le site 4 est inchangé après 2 et 5 cycles de dissolution puis sa profondeur augmente sensiblement après dix cycles de dissolution.

Le site 6 représentant le point triple se comporte comme un site mesuré à l'émergence d'un jdg aléatoire, avec une dissolution marquée dès 2 cycles de dissolution. Sa profondeur après 5 cycles n'a pu être mesurée.

La profondeur du site 7 n'a pu être mesurée qu'après réalisation de 0 et 2 cycles de dissolution. Ce site de mesure reste inchangé après deux cycles de dissolution.

Ces résultats, basés sur l'analyse locale par ECSTM d'une surface microcristalline de cuivre polycristallin, confirment que le traitement électrochimique appliqué et impliquant dissolution puis redéposition du cuivre permet de générer localement la dissolution irréversible de cuivre aux émergences de jdg. Seule une fraction du cuivre réagissant électrochimiquement est dissoute de façon irréversible aux jdg. L'application de ce traitement et l'analyse locale *in situ* de ces effets aux émergences de jdg par STM apparait donc appropriée pour caractériser la réactivité des émergences de jdg dans les stades d'amorçage de la corrosion intergranulaire et discuter les effets des caractéristiques cristallographiques des jdg.

Dans la suite de ce chapitre nous allons étudier les différences de comportement qui existent entre différents types de jdg vis-à-vis de la dissolution. Nous allons discuter essentiellement les différences de comportement entre jdg dits spéciaux (de type CSL) et jdg aléatoires.

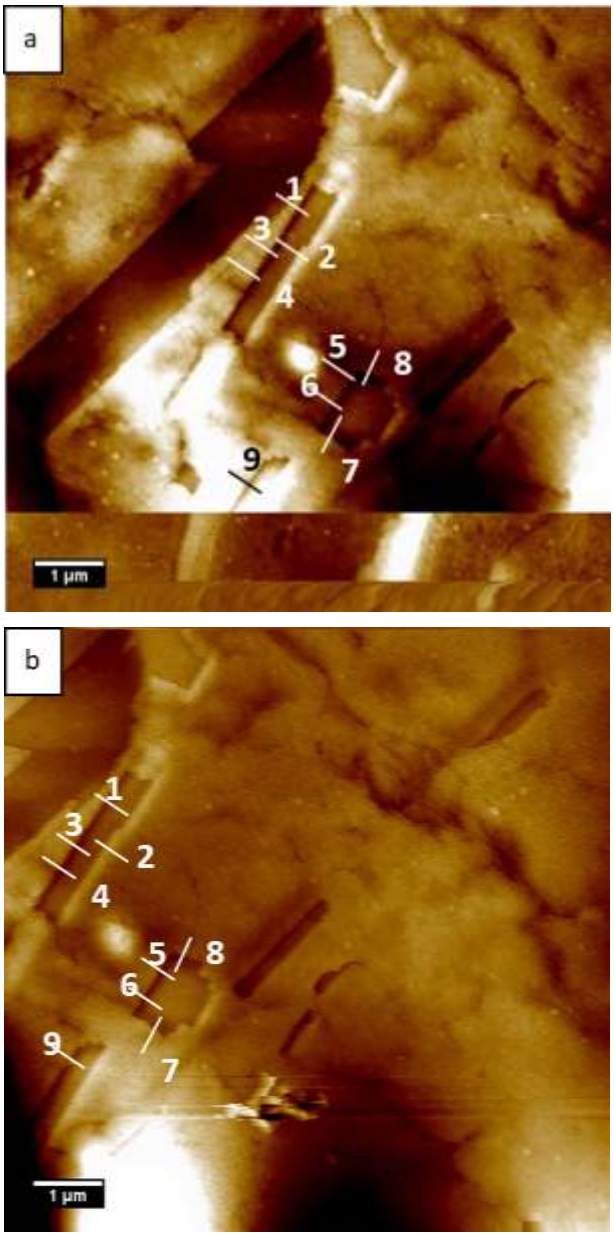
3.3 Etude couplée ECSTM/EBSD de la dissolution à l'émergence de joints de grains spéciaux de type ∑3

Dans cette partie nous présentons dans un premier temps l'étude par ECSTM de la topographie d'une surface de cuivre microcristallin puis sa caractérisation EBSD après repositionnement de l'analyse locale. Ce couplage permet de focaliser la discussion sur le comportement des jdg de type ∑3 vis-à-vis l'amorçage de la corrosion intergranulaire.

3.3.1 Caractérisation ECSTM

Afin de pouvoir effectuer une étude comparative et pouvoir caractériser les changements induits par la dissolution aux émergences des jdg, les images ECSTM doivent pouvoir être réalisées sur une même zone d'intérêt de la surface de cuivre. La Figure 3.8 présente une série de trois images ECSTM réalisées sur une même zone d'intérêt à différents stades : (i) après réduction de la couche d'oxyde natif et avant réalisation de cycles de dissolution/redéposition (Figure 3.8(a)), puis (ii) après réalisation de deux cycles de dissolution/redéposition (Figure 3.8(b)), et (iii) après réalisation de deux cycles additionnels, soit quatre au total, cycles de dissolution/redéposition (Figure 3.8(c)). Nous

pouvons constater un décalage du champ d'observation entre les trois images dû au phénomène de dérive, inhérent à la microscopie STM. Bien que la pointe reste engagée lors des traitements électrochimiques dans le but de rester sur la zone d'intérêt préalablement choisie, le phénomène de dérive peut conduire à ce que certains motifs d'intérêt sortent du champ d'observation et ne puissent donc pas être caractérisés après chacun des traitements appliqués. Ceci représente l'une des difficultés de ce type d'expérience.



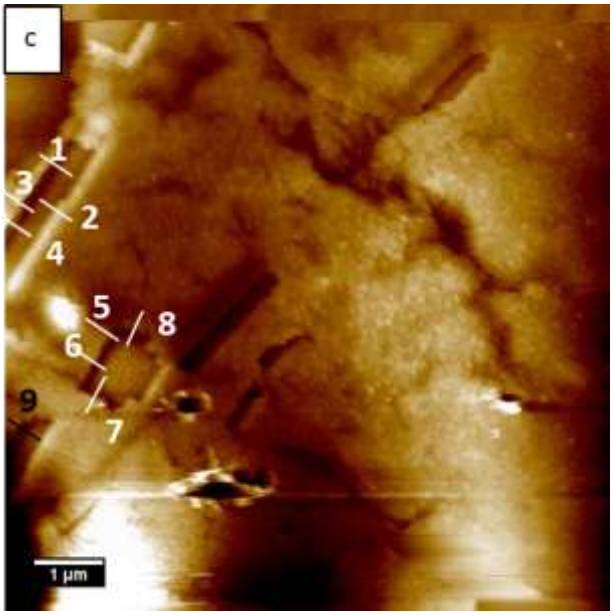
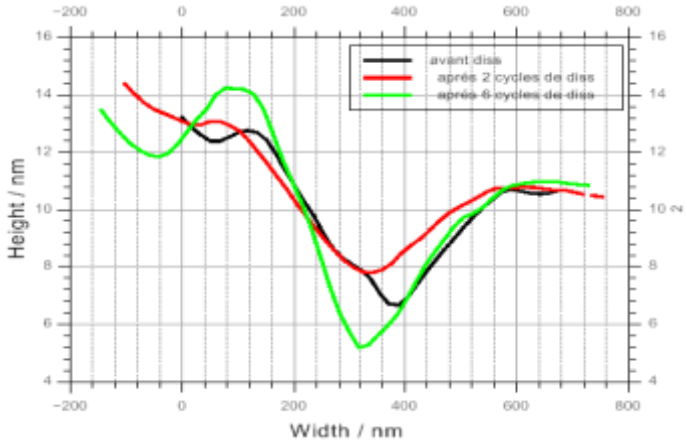


Figure 3.8 : images topographiques ECSTM de la surface du cuivre microcristallin ($E_s = -0{,}55\ V/ESH$, $E_t = -0{,}4\ V/ESH$, $I_t = 1{,}5\ nA$ / $\Delta z = 24\ nm$) réalisées (a) après réduction de l'oxyde natif, et après réalisation de deux (b) et quatre (c) cycles de dissolution/redéposition.

La zone d'intérêt observée sur les trois images de la Figure 3.8 inclut un grand grain principal (ou grain matrice) et plusieurs sous grains plus petits. Les sous grains possèdent des niveaux de surface systématiquement plus bas que celui du grain matrice. Ces différences de niveaux de surface suggèrent une réactivité différente entre grain matrice et sous grains lors de la préparation de surface et notamment lors de l'électropolissage. Les jdg aux interfaces entre grain matrice et sous grains paraissent tous rectilignes. Cet aspect morphologique suggère qu'il s'agit de jdg de type CSL et notamment ∑3 puisque ceux-ci sont dominants dans les échantillons utilisés (cf. § 2.4.1). En outre, ces jdg peuvent être des joints de macle (de type « coherent twin ») si ce sont des ∑3 avec un plan (111).

Afin de pouvoir mesurer la profondeur de la région d'émergence des jdg par analyse de leurs profils topographiques, celles-ci doivent se caractériser par la présence d'une dépression à l'interface entre les grains. Sur les images de la Figure 3.8, nous avons pu isoler neuf jdg présentant une dépression en extrême surface et présents sur les 3 images. Ces sites sont indexés de 1 à 9 . Les autres émergences de jdg ne présentent pas de dépression et leur profondeur ne peut donc être mesurée.

(a)



(b)

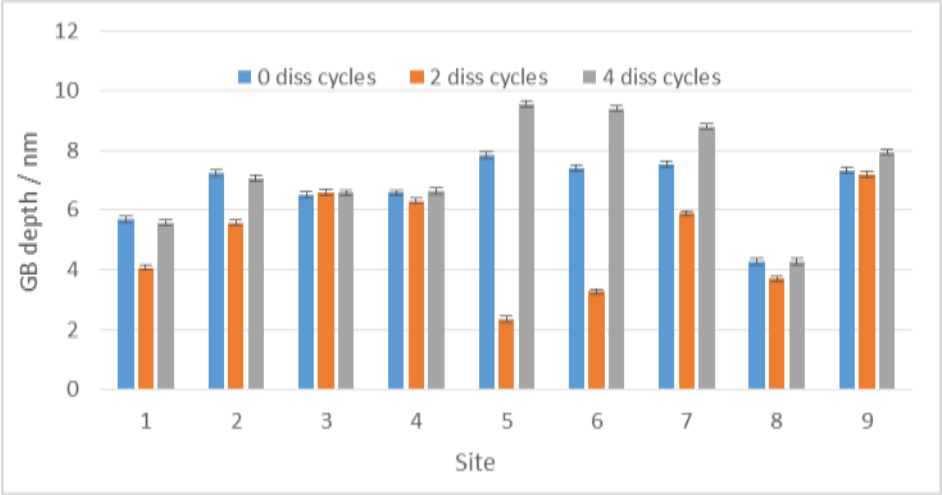


Figure 3.9 : Mesures locales de profondeur aux émergences des joints de grains marqués sur la figure 3.9 après 0, 2 et 4 cycles de dissolution. (a) superposition des lignes de profil topographique mesurées sur le site 7. (b) histogramme des profondeurs sur les sites 1 à 9.

La Figure 3.9 présente une superposition des lignes de profils traversant le jdg sur le site 7 et mesurées après 0, 2 et 4 cycles de dissolution/redéposition. Une dépression est bien présente dans la région d'interface entre les deux grains et sa profondeur semble varier avec l'application du traitement de dissolution/redéposition. Toutes les profondeurs mesurées après 0, 2 et 4 cycles de dissolution/redéposition sur les sites 1 à 9 sont compilées dans l'histogramme présenté sur la figure 3.9(b).

L'examen de la Figure 3.9(b) montre que c'est seulement après quatre cycles de dissolution/redéposition que la profondeur augmente pour certaines des régions d'émergence des jdg, indiquant l'amorçage d'une dissolution locale de la surface. Après deux cycles de

dissolution/redéposition aucun des sites dont la profondeur varie ne montre une augmentation de profondeur. Au contraire, certains sites se caractérisent par une diminution de profondeur. Une telle variation suggère que des fluctuations entre dissolution et redéposition se produisent à l'émergence des jdg. De telles fluctuations entre dissolution et redéposition ont été mises en évidence aux bords de marches d'échantillons monocristallins dans les stades initiaux de dissolution [Magnussen, 2001]. Ces fluctuations s'expliquent par le fait que la surtension anodique appliquée n'est pas suffisamment élevée pour déplacer l'équilibre entre dissolution et redéposition. Ainsi, dans notre cas, il est possible que le phénomène de dissolution/redéposition induit par la réalisation des cycles ne soit pas localement réversible dans les régions d'émergence des jdg. La redéposition serait dominante au fond de la région d'émergence du jdg et la dissolution dominante sur les pentes de cette même région conduisant ainsi à diminuer la profondeur de cette région.

Le caractère réactif ou inerte des jdg vis-à-vis de l'amorçage de la dissolution est attribué en prenant en compte le comportement observé après quatre cycles de dissolution/redéposition. Nous considérons en effet que la réalisation de seulement deux cycles est insuffisante pour observer les changements induits par l'amorçage de la dissolution du fait des fluctuations entre dissolution et redéposition.

Après quatre cycles de dissolution/redéposition, les sites 1 à 4 et 8 ne montrent aucune variation significative de profondeur (Figure 3.9(b)). Ces émergences de jdg ont un comportement similaire à celui des autres émergences observées sur la Figure 3.8 mais dont la profondeur n'est pas mesurable car la région intergranulaire n'a pas été initialement érodée par électropolissage et sa profondeur ne varie pas après application des cycles électrochimiques. Ainsi, les sites 1 à 4 et 8 ainsi que tous ceux de profondeur nulle peuvent être considérés comme résistants à l'amorçage de la dissolution. Ce comportement est typique de celui attendu pour des joints de macle (soit des jdg CSL $\Sigma 3$ avec un plan (111)) [Martinez-Lombardia, 2014].

Au contraire les sites 5 à 7 et 9 sont plus profonds après quatre cycles de dissolution, indiquant la dissolution irréversible de la région d'émergence du jdg. Dans ces sites, les profondeurs mesurées augmentent respectivement de 1,8 nm, 2 nm, 0,9 nm et 0,6 nm après quatre cycles de dissolution, ce qui est inférieur à l'épaisseur équivalente de cuivre dissoute calculée à partir des transferts de densité de charge (environ 3 nm par cycle en supposant que seul le réseau de jdg réagit). Ce comportement n'est pas celui attendu pour des joints de macle généralement considérés comme

résistants vis-à-vis des phénomènes de corrosion. Ces émergences de jdg pourraient donc être d'un autre type ce que la caractérisation par EBSD doit permettre de discuter plus en détail.

3.3.2 Caractérisation EBSD

Les analyses ECSTM seules ne permettent pas l'identification précise du type des jdg observés. En effet, seule leur morphologie, mesurée à leur émergence en extrême surface, peut être utilisée à titre indicatif. Les jdg rectilignes peuvent correspondre à des joints CSL sans que l'on puisse déterminer l'indice Σ bien que la probabilité qu'ils soient de type $\Sigma 3$ est plus élevée dans le cuivre microcristallin où les jdg CSL $\Sigma 3$ sont dominants. Les jdg non rectilignes peuvent quant à eux correspondre à des joints aléatoires ou à des joints CSL de type Σ mais incohérents, c'est-à-dire présentant des dislocations de désorientation dans le plan du joint. C'est donc pour affiner cette caractérisation des jdg observés localement que nous avons développé la méthode de micro marquage permettant d'analyser une même zone d'intérêt par ECSTM et EBSD (*cf. §* 2.5).

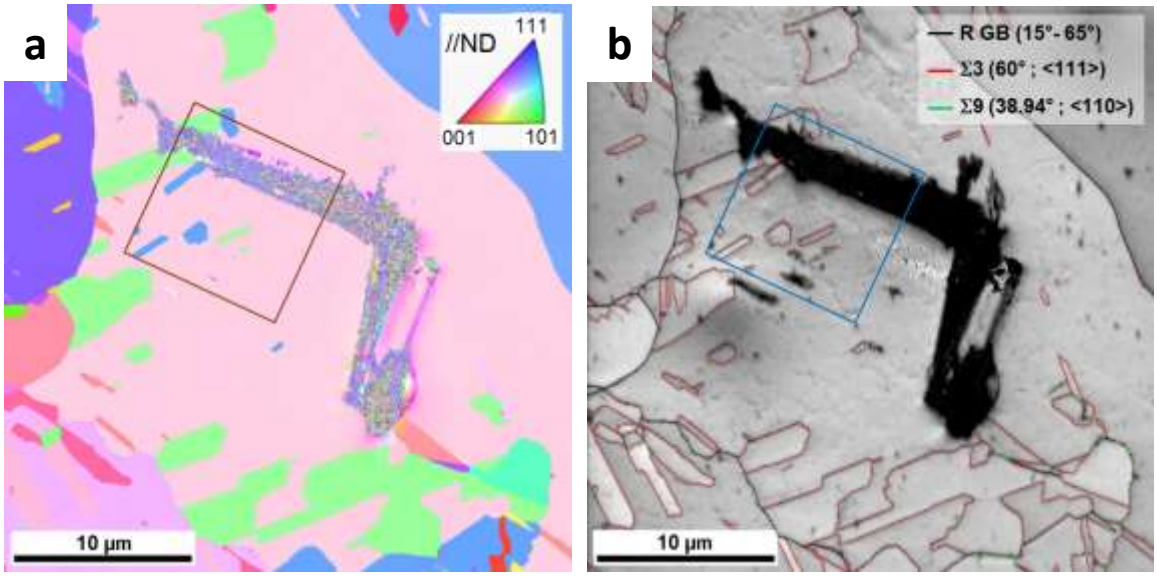


Figure 3.10 : cartographie EBSD du cuivre microcristallin incluant la zone analysée par ECSTM et présentée figure 3.9 : (a) image IFP et (b) image IQ. Le champ d'observation STM est marqué par un carré

La Figure 3.10 (a,b) présente les cartographies EBSD IPF (inverse pole figure) et IQ (image quality) de la surface incluant la zone d'intérêt analysée par ECSTM et discutée ci-dessus *cf. §* 3.3.1). Sur

ces cartographies, nous observons les micro-marques réalisées par nanoindentation à la fin de l'analyse STM et utilisées pour le repositionnement. Les motifs (grain principal et sous grains) identifiés sur les images ECSTM sont présents, ce qui prouve la faisabilité et la précision de ce type de repositionnement. La zone correspondant au champ d'observation STM est marquée par un carré sur les deux cartographies.

La cartographie EBSD IFP (Figure 3.10(a)) confirme que la zone étudiée est constituée de grains principaux (ou grains matrice) et de sous-grains et fournit leurs orientations cristallographiques. Le grain matrice imagé par STM est coloré en rose. Il est orienté (-1 -2 4), une orientation proche du milieu du triangle stéréographique et donc éloigné des pôles {001}, {111} et {110}. Les sous grains sont de deux type : (i) les sous grains verts qui ont une orientation (-26 -19 4) proche d'un pôle {101} et (ii) les sous grains bleus qui ont une orientation (-11 21 -17) proche d'un pôle {111}.

La cartographie IQ (Figure 3.10(b)) montre que les jdg séparant les grains principaux sont de type aléatoire à grand angle. Par contre, les jdg séparant les grains matrices des sous-grains ou les sous grains entre eux sont des jdg spéciaux (de type CSL). Tous les jdg présents dans le champ d'observation STM sont des jdg de type « coherent twin », c'est-à-dire $\Sigma 3$ avec un plan orienté {111}. Cette caractérisation montre qu'il est correct, au moins en première approximation, d'attribuer des jdg dont l'émergence en surface a une morphologie rectiligne à des jdg spéciaux de type CSL. Par contre, seule l'analyse EBSD permet de déterminer sans ambiguïté l'indice Σ de ces jdg.

Cette analyse EBSD permet de corréler plus précisément le type de jdg à son comportement vis-à-vis de l'amorçage de la corrosion intergranulaire. Les jdg analysés sur les sites 1 à 4 et 8 correspondant à l'interface entre grain matrice et les sous-grains orientés (-11 21 -17) ainsi que ceux séparant le grain matrice et les sous-grains orientés (-26 -19 4), et dont la profondeur ne varient pas après l'application des cycles de dissolution/redéposition, ont tous été caractérisés comme résistants à l'amorçage de la dissolution par analyse ECSTM et comme étant des jdg de type « coherent twin » par analyse EBSD. Ainsi, le couplage entre analyse ECSTM et EBSD montre que ce type de jdg est bien résistant à la corrosion intergranulaire non seulement dans les stades de propagation dans le réseau de jdg, comme montré par des études précédentes [Changliang, 2011], mais aussi dans les tous premiers stades d'amorçage lorsque des quantités nanométriques en profondeur réagissent.

A l'opposé, les jdg analysés par ECSTM sur les sites 5 à 7 et 9 ont été caractérisés comme réactifs dans les mêmes conditions de cyclage électrochimique. Hors ces jdg, également à l'interface entre

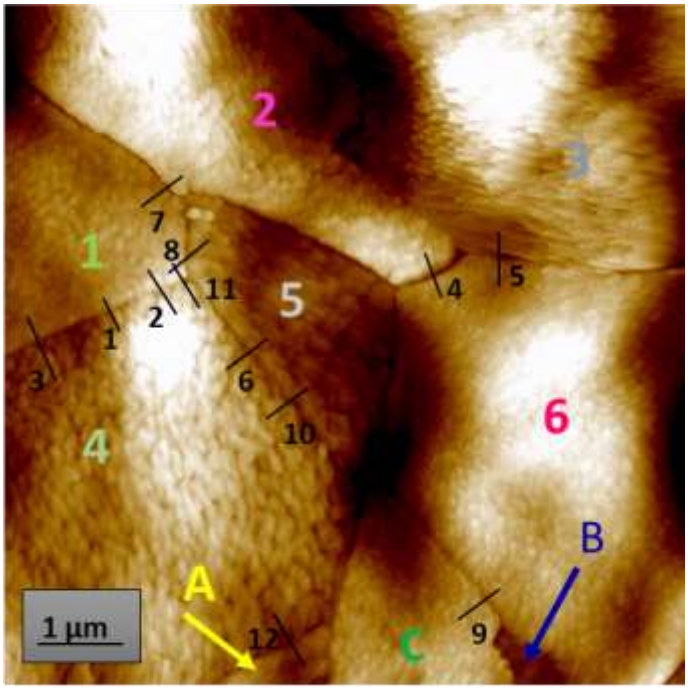
grain matrice et les sous-grains orientés (-11 21 -17), sont aussi identifiés comme des jdg de type « coherent twin » par analyse EBSD. Cette différence locale de comportement entre jdg de même type suggère que l'amorçage à la dissolution puisse être sensible à des écarts locaux des jdg par rapport à la coïncidence parfaite et correspondant à un plan {111} pour un joint de type « coherent twin ». L'analyse de ces écarts locaux requiert donc d'affiner la caractérisation couplée du comportement électrochimique et des paramètres de déviation et de désorientation des jdg, ce que nous allons discuter dans la suite de ce chapitre.

3.4 Etude couplée ECSTM/EBSD de la dissolution à l'émergence de joints de grains spéciaux et aléatoires

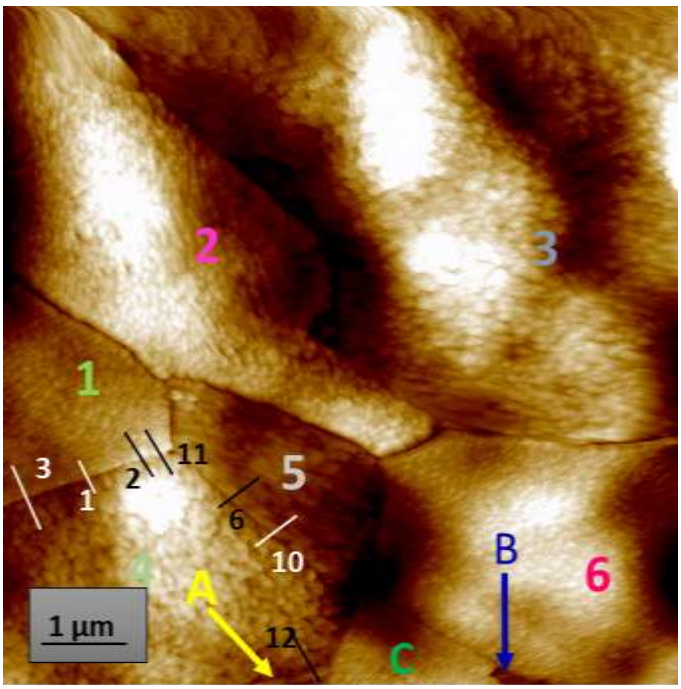
3.4.1 Caractérisation ECSTM

La Figure 3.11 présente une nouvelle série de trois images réalisées sur une surface de cuivre microcristallin nouvellement préparée. Dans cette expérience, nous avons pu réaliser trois images après 0, 2 et 6 cycles de dissolution/redéposition. La surface observée est composée de plusieurs grains principaux indexés de 1 à 6. Les images, mieux résolues que celles présentées Figure 3.8, révèlent une topographie en marche et terrasse à la surface des grains. Les terrasses ont des orientations qui diffèrent sur les grains 2 à 5, ce qui implique des orientations cristallographiques différentes. Les terrasses sont moins bien résolues sur les grains 1 et 6, ce qui pourrait résulter d'une orientation cristallographique différente des grains. Trois sous grains sont également présents. Ils sont indexés A dans le grain 4 et B et C dans le grain 6.

(a)



(b)



(c)

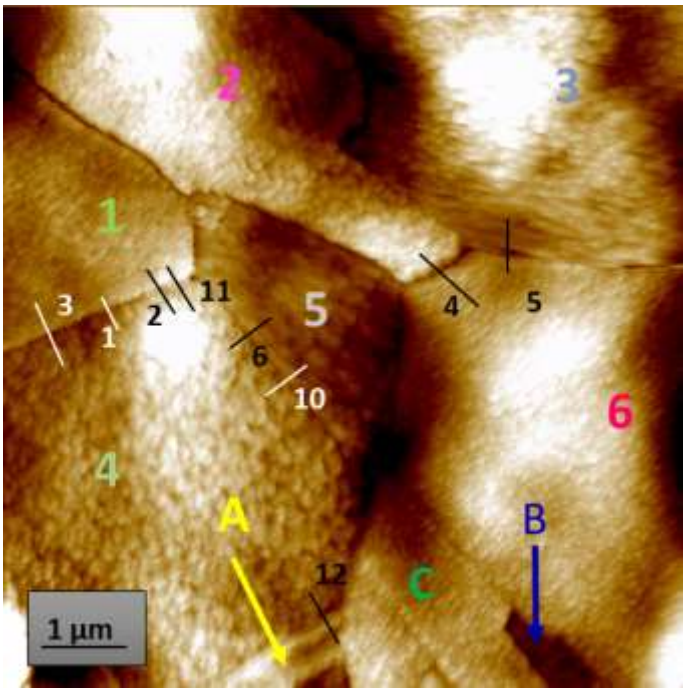


Figure 3.11 : images topographiques ECSTM de la surface du cuivre microcristallin ($E_s = -0{,}55\ V/ESH$, $E_t = -0{,}4\ V/ESH$, $I_t = 1{,}5\ nA$) réalisées (a) après réduction de l'oxyde natif, $\Delta z = 8\ nm$, (b) après réalisation de 2 cycles de dissolution/redéposition, $\Delta z = 9\ nm$, et (c) après réalisation de 6 cycles de dissolution/redéposition, $\Delta z = 7\ nm$.

Les régions d'émergence des jdg sont mieux marquées sur cette nouvelle surface que celles sur la surface précédemment analysée (Figure 3.8). Outre le fait que les images sont mieux résolues, cette différence résulte du fait que les niveaux topographiques des grains sont sensiblement identiques du fait d'une érosion homogène des grains lors de l'électropolissage. Dans ce cas, l'érosion des régions intergranulaires, si elle est préférentielle, conduit à la formation d'une dépression entre les grains et donc à un marquage plus profond des régions d'émergence des jdg. La situation précédemment observée (Figure 3.8) se retrouve ici pour le sous-grain B et à ses interfaces. Du fait d'une érosion plus rapide de ce sous-grain et sensiblement égale à celle des jdg lors de l'électropolissage, les interfaces délimitant ce sous-grain sont moins bien marquées en profondeur.

Les jds de grains observés présentent des morphologies courbes ou rectilignes. Ainsi, en se basant uniquement sur ces données ECSTM, les jdg courbes émergeants aux interfaces 1/2, 2/5, 2/6 et 3/6 seraient de type aléatoire à grand angle. Ceux rectilignes émergeant aux interfaces 1/4, 1/5, 4/5, A/4 et C/6 seraient de type CSL et plus probablement $\sum 3$ compte tenu de la prédominance de ce type de joints dans nos échantillons.

Les mesures de la profondeur de la région d'émergence des jdg après 0, 2, et 6 cycles de dissolution/redéposition ont pu être réalisées à partir de profils topographiques sur les 12 sites indexés 1 à 12 sur la Figure 3.11. Les profondeurs mesurées sont compilées sur l'histogramme présenté sur la Figure 3.12.

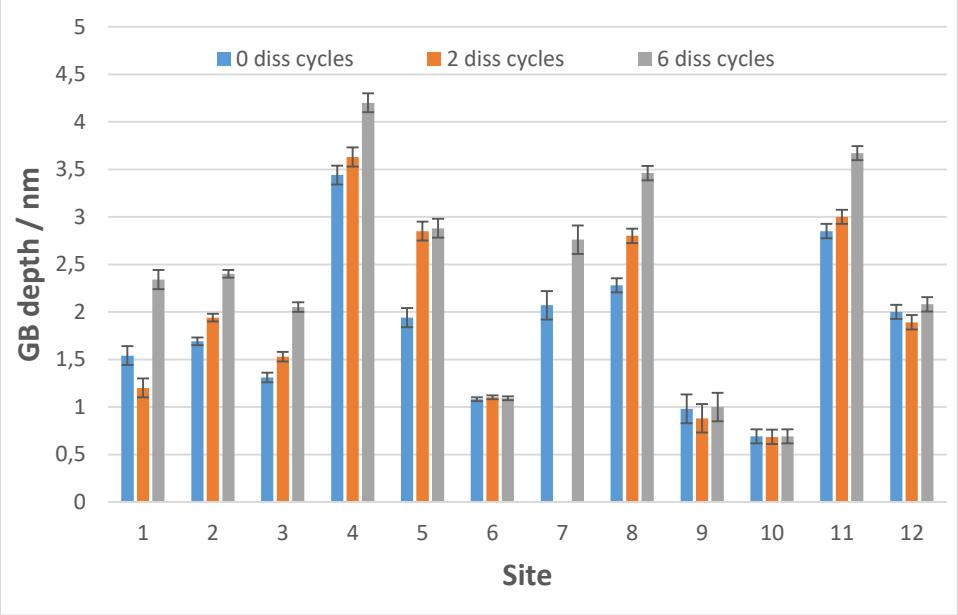


Figure 3.12 : histogramme des profondeurs mesurées après 0, 2 et 6 cycles de dissolution/redéposition aux émergences des joints de grains sur les sites indexés 1 à 12 sur la figure 3.5.

Les jdg analysés montrent des comportements différents traduisant la variété des réponses à l'amorçage de la corrosion intergranulaire par dissolution. Après deux cycles de dissolution/redéposition, les sites 6 et 9 à12 ont une profondeur inchangée traduisant leur caractère inerte à ce stade du traitement. La quasi-totalité des autres sites voient leur profondeur augmenter suite à l'amorçage d'une dissolution irréversible. Seul le site 1 voit sa profondeur diminuer, ce que nous attribuons comme précédemment à une rédeposition préférentielle de la matière localement dissoute au fond de la région d'émergence du jdg.

Après six cycles de dissolution/redéposition, seuls les sites 6, 9, 10 et 12 restent inchangés en profondeur, confirmant ainsi leur résistance à l'amorçage d'une dissolution irréversible. Sur cette base et compte tenu de leur morphologie rectiligne, les jdg associés à ces sites seraient a priori de type « coherent twin ».

Le site 11 voit sa profondeur augmenter de 0,8 nm et rejoint donc les sites 1 à 3 mesurés le long du même jdg parmi les émergences réactives vis-à-vis de l'amorçage d'une dissolution irréversible. Ce comportement est inattendu car, selon sa morphologie rectiligne, ce jdg pourrait également être de type « coherent twin » et donc censé être résistant à l'amorçage d'une dissolution irréversible.

Quant aux sites 4, 5, 7 et 8, leur augmentation de profondeur est confirmée après six cycles de dissolution/redéposition. Ces sites étant associés à des jdg de morphologie localement courbe et donc de type aléatoire, ce comportent réactif vis-à-vis de l'amorçage de la corrosion intergranulaire par dissolution irréversible est donc attendu.

L'analyse par EBSD des caractéristiques cristallographiques des jdg étudiés par ECSTM va permettre de mieux comprendre les comportements observés et les relations avec la structure des jdg.

3.4.2 Caractérisation EBSD

En utilisant notre méthode de micro marquage (cf. § 2.5), nous avons réussi à repositionner la zone analysée par ECSTM et l'analyser par EBSD. La Figure 3.13 présente les cartographies EBSD IPF (inverse pole figure) et IQ (image quality) de la surface incluant la zone d'intérêt analysée par ECSTM (présentée sur la Figure 3.11) et les micro marques réalisées pour le repositionnement.

La cartographie EBSD IFP (Figure 3.13(a)) confirme que les 6 grains principaux inclus dans le champ d'observation ECSTM ont effectivement des orientations différentes, de même que les 3 sous grains. Parmi les grains principaux, seulement deux possèdent des orientations proches des pôles du triangle stéréographique. Le grain 3 a une orientation proche du pôle {111}. Ainsi les terrasses observées en surface de ce grain par ECSTM (Figure 3.11) doivent avoir une orientation {111}. Le grain 6 possède une orientation proche du pôle {001}. On note toutefois que les terrasses en surface de ce grain, dont l'orientation serait {001}, sont moins bien résolues dans l'image ESCTM et difficilement identifiables. Les sous grains B et C dans le grain 6 ont respectivement des orientations voisines des pôles {111} et {101}. Le sous grain A dans le grain 4 possède une orientation fortement éloignée des pôles du triangle stéréographique.

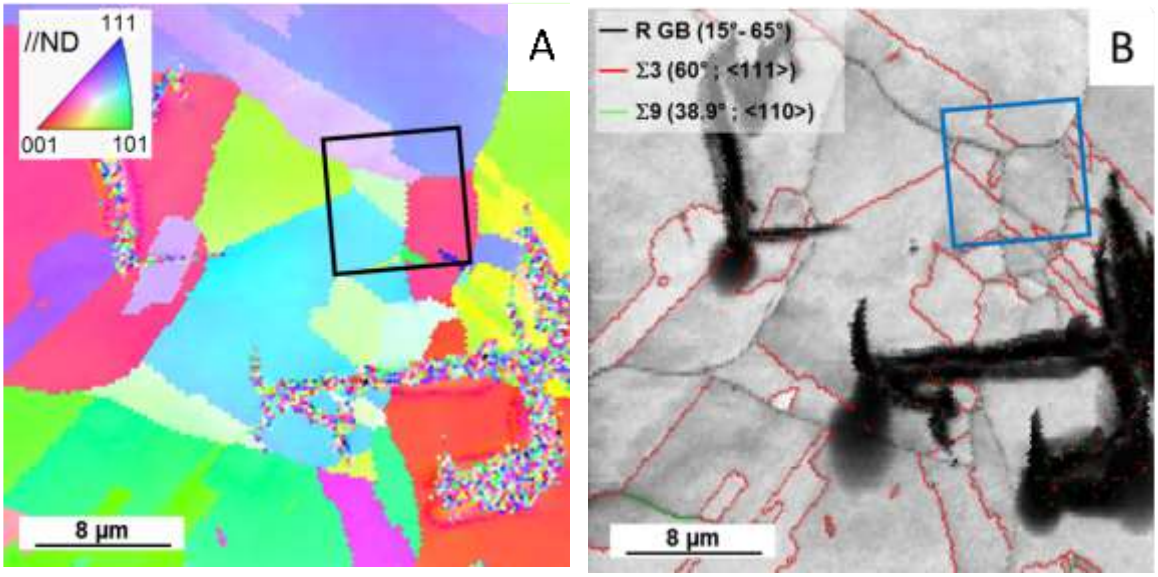


Figure 3.13 : cartographie EBSD du cuivre microcristallin incluant la zone analysée par ECSTM : (a) image IFP et (b) image IQ. Le champ d'observation STM est marqué par un carré.

La cartographie EBSD IQ des jdg (Figure 3.13(b)) s'avère très intéressante et révèle des résultats inattendus pour certains des jdg. Les jdg émergeant entre les grains 1/2, 2/6, 3/6 et 5/6 sont caractérisés comme étant de type aléatoire à grand angle. Ainsi la réactivité mesurée par ECSTM sur les sites 4, 5 et 7, respectivement aux interfaces entre les grains 2/6, 3/6 et 1/2, est justifiée par le type cristallographique de ces jdg connu comme étant susceptible vis-à-vis de la corrosion intergranulaire [Martinez-Lombardia, 2014]. Cette susceptibilité est ici confirmée en extrême surface dans les tout premiers stades de corrosion intergranulaire avant qu'il y ait propagation en profondeur dans le réseau de jdg. Elle s'explique par l'énergie interfaciale élevée des jdg aléatoires à grand angle. D'après l'analyse EBSD, le jdg émergeant entre les grains 5/6 est également de type aléatoire à grand angle. Toutefois, nous n'avons pu isoler aucun site de mesure fiable de profondeur d'émergence de ce jdg sur les images ECSTM ce qui tendrait à montrer que ce jdg résiste à l'amorçage de la dissolution.

La cartographie EBSD IQ révèle également que les jdg émergeants entre les grains 1/4 et 1/5 sont de type $\sum 3$ avec une désorientation entre les grains proche de 60°, ce qui signifie que ces jdg posséderaient un plan (111). Il s'agirait donc de jdg CSL de type « coherent twin » en accord avec la morphologie rectiligne observée par ECSTM. Ce type de jdg est censé être inerte à la dissolution

[Martinez-Lombardia, 2014]. Or, l'analyse ECSTM a permis de caractériser les sites 1 à 3 et 11 mesuré à l'interface entre les grains 1/4 et le site 8 mesuré à l'interface entre les grains 1/5 comme étant susceptibles à l'amorçage de la dissolution. Pour les sites 1 à 3, ce comportement inattendu peut s'expliquer par un écart à la coïncidence parfaite des joints CSL comme nous allons le discuter au paragraphe suivant à partir d'une analyse affinée des jdg. Pour le site 5, le comportement s'explique par le caractère $\sum$ du jdg que l'analyse affinée va permettre de préciser.

Enfin la cartographie EBSD IQ révèle que les jdg émergeants entre les grains 2/3 et 4/5 et ceux émergeant autour des trois sous grains sont aussi de type $\sum 3$ avec une désorientation très proche de 60° et donc un plan (111). Il s'agirait donc également de jdg CSL de type « coherent twin » censés être inerte à la dissolution. Pour ces jdg, l'analyse ECSTM réalisée sur les sites 6 et 10 à l'interface entre les grains 4/5 et sur les sites 9 et 12 à l'interface des sous-grains confirment la résistance à l'amorçage de la dissolution et donc le comportement inerte attendu.

3.5 Effet de l'écart à la coïncidence parfaite sur la résistance à l'amorçage de la corrosion intergranulaire des joints de grains spéciaux

Selon la littérature [Priester, 2006], la géométrie des jdg CSL de coïncidence $\sum 3$ (de type « coherent twin ») leur confère les caractéristiques suivantes : absence de défauts intrinsèques et absence de susceptibilité à la corrosion intergranulaire. Toutefois, les couplages par analyse ECSTM et EBSD d'une même zone locale d'intérêt que nous avons pu réaliser sur deux surfaces différentes ont révélé que certains jdg spéciaux censés être de type « coherent twin » étaient susceptibles à l'amorçage de la dissolution alors que d'autres jdg spéciaux censés être du même type restaient inertes dans les mêmes conditions de test.

La réactivité de certains jdg spéciaux peut résulter d'un écart de ces jdg à la coïncidence parfaite. Cet écart contribue à augmenter leur énergie et ainsi à les rendre plus réactifs vis-à-vis de l'environnement. L'écart à la coïncidence parfaite peut résulter d'une désorientation ne respectant pas le critère de Brandon ou d'une forte déviation du plan du jdg.

Dans un polycristal, les jdg respectent rarement la désorientation exacte qui correspond à leur degré de coïncidence. Le critère de Brandon [Brandon, 1966] permet de définir pour chaque indice de coïncidence $\sum$ un écart $\Delta\theta$ à l'angle de désorientation θ à l'intérieur duquel le jdg conserve son

caractère de coïncidence et au-delà duquel il n'est plus considéré comme CSL. Cet écart est donné par l'expression :

$$\Delta\theta\ max\ = 15°\Sigma^{-1/2} \qquad \text{(Eq. 3.2)}$$

L'autre paramètre responsable de l'écart des jdg à la coïncidence parfaite est la déviation du plan du jdg. Aucune valeur maximale n'a été définie au-delà de laquelle les jdg perdraient leur caractère spécial.

Nous avons donc affiné l'analyse de nos données EBSD dans le but d'extraire les deux paramètres géométriques (désorientation et déviation) susceptibles d'influencer la réactivité des jdg. La mesure de ces paramètres a été réalisée localement dans les 12 sites identifiés sur la Figure 3.11. Le Tableau 3.1 compile les valeurs obtenues.

Tableau 3.1 : Type de jdg et paramètres de désorientation et déviation mesurés localement par EBSD, et augmentation de profondeur et caractère réactif ou inerte mesurés par ECSTM après six cycles de dissolution pour les 12 sites identifiés sur la Figure 3.11.

Site	Type de jdg	Désorientation (°)	Deviation (°)	Augmentation de profondeur (nm)	Comportement
4	R	55,3	-	0,8	Réactif
5	R	50	-	0,9	Réactif
7	R	54,6	-	0,7	Réactif
8	Σ9	38,7	0,6	1,2	Réactif
1	Σ3	58,7	1,7	0,8	Réactif
2	Σ3	59	2,1	0,7	Réactif
3	Σ3	58	2,3	0,7	Réactif
11	-	-	-	0,8	Réactif
6	Σ3	59,5	1,0	~0	Inerte
10	Σ3 (CT)	59,6	0,8	~0	Inerte
9	Σ3	59,7	0,9	~0	Inerte
12	Σ3 (CT)	59,8	0,6	~0	Inerte

Parmi les sites répertoriés comme réactifs, nous trouvons les trois sites correspondant à des jdg de type aléatoire et quatre sites correspondant à des jdg CSL de type ∑3 et ∑9. Les sites de type aléatoire ont été discutés précédemment et l'analyse locale par EBSD confirme l'absence de plan de coïncidence.

Pour les sites 1 à 3, la désorientation est respectivement de 58,7, 59 et 58° au lieu de 60° pour une coïncidence ∑3 parfaite. Ces valeurs satisfont le critère de Brandon qui définit un angle de tolérance maximum de 8,67° pour la coïncidence ∑3. Ces sites correspondent donc effectivement à des jdg CSL de type ∑3. La déviation mesurée sur ces mêmes sites est respectivement de 1,7, 2,1 et 2,3° au lieu de 0° pour une coïncidence parfaite. Pour le site 11, les valeurs locales des angles de désorientation et déviation n'ont pu être extraites des données EBSD. Il est toutefois très probable que ces valeurs sont très proches de celles mesurées sur les sites 1 à 3 du fait que ces quatre sites correspondent au même jdg. Les valeurs des angles de déviation mesurées localement le long du jdg émergeant entre les grains 1 et 4 (Figure 3.11) impliquent que ce dernier contient des marches de désorientation, la présence de marches plus ou moins espacées permettant de plus ou moins dévier le plan de son orientation parfaite. Ainsi, plus la densité des marches est élevée plus la déviation du plan de jdg est forte et plus l'énergie du jdg augmente, conduisant à la réactivité observée dans nos conditions test d'amorçage de la corrosion intergranulaire.

Le site 8 est également un site répertorié comme réactif. Les valeurs des angles de désorientation et de déviation sont respectivement de 38,7 et 0,6° et donc très poches des valeurs théoriques (39,5 et 0 °) pour une coïncidence d'indice ∑9. Le critère de Brandon est également respecté puisqu'il prévoit une tolérance de 5° pour une coïncidence∑9. Le jdg associé au site 8 est donc bien de type CSL ∑9. La valeur de l'angle de déviation est inférieure à 1°, ce qui implique une plus faible densité de marches de désorientation dans le plan du jdg que pour des jdg ∑3 ayant une déviation de ~2°. Les jdg de type ∑9 seraient donc moins tolérants à la présence de marches de désorientation déviant leur plan. Il suffirait donc d'une faible densité de marche pour augmenter leur énergie et les rendre réactifs vis-à-vis de d'amorçage de la corrosion intergranulaire. L'absence d'autres sites de mesure de jdg de type ∑9 dans les expériences réalisées ne nous permet pas de définir un angle maximum de déviation pour lequel un jdg de type ∑9 serait inerte dans les conditions testées.

Pour les sites 6 et 10 nous avons mesuré respectivement 59,5 et 59,6° de désorientation et 1 et 0,8° de déviation. Ces valeurs sont très proches des valeurs théoriques de 60° et 0° pour la coïncidence

∑3 parfaite. Pour les sites 9 et 12, les valeurs sont également très proches des valeurs théoriques. Le critère de Brandon est respecté pour ces quatre sites. Les très faibles valeurs de l'angle de déviation impliquent une densité plus faible (voire nulle) de marches dans le plan du jdg et donc une énergie du jdg proche de celle caractéristique d'un joint de type « cohent twin » parfait, conduisant à la résistance observée dans nos conditions test d'amorçage de la corrosion intergranulaire.

Ainsi, la comparaison des données pour les jdg répertoriés CSL d'indice ∑3 montre que la susceptibilité à l'amorçage de la corrosion intergranulaire est dépendante de la déviation du plan des jdg par rapport à une orientation parfaite. La transition entre résistance et susceptibilité à l'amorçage de la dissolution est observée pour une déviation entre 1 et 1,7° très probablement du fait de l'augmentation de la densité de marches dans le plan du jdg et de l'énergie interfaciale associée.

Le jdg émergeant entre les grains principaux 2 et 3 ainsi que les jdg entourant les sous grains A et B présentent une profondeur nulle en surface, ces jdg n'ayant pas été révélé ni après électropolissage ni après l'application des cycles de dissolution/redéposition. Or les analyses EBSD montrent que ces jdg sont de type CSL d'indice ∑3. Les mesures locales sur plusieurs sites donnent des valeurs de désorientation proches de 60° et des valeurs de déviation proches de 0°. Le comportement inerte de ces jdg confirme la résistance des jdg de type « coherent twin » très faiblement déviés à nos conditions d'amorçage de la corrosion intergranulaire. Ces résultats confirment aussi nos observations selon lesquelles les jdg de type ∑3 tolèrent une faible déviation leur permettant de conserver leur propriété de résistance à l'amorçage de la corrosion intergranulaire.

3.6 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons discuté les conditions de traitement électrochimique permettant d'amorcer la corrosion intergranulaire du cuivre microcristallin à l'état métallique dans des quantités nanométriques en épaisseur équivalente. Puis ces conditions ont été appliquées pour étudier les relations entre comportement des régions d'émergence des jdg et type cristallographique des jdg. Notre méthode originale de repositionnement ECSTM/EBSD a permis de coupler l'analyse locale de surface sur des zones d'intérêt incluant des jdg aléatoires à grand angle et des jdg spéciaux ∑3 et ∑9.

Les résultats obtenus montrent que l'amorçage de la corrosion intergranulaire peut être généré par l'application de cycles électrochimiques de dissolution et redéposition. L'application de deux cycles est insuffisante pour générer une dissolution irréversible aux jdg, les fluctuations locales entre dissolution et rédéposition dans les jdg réactifs pouvant conduire à la redépostion de cuivre dissous en fond de région d'émergence. L'application de quatre ou six cycles conduit à la dissolution irréversible de cuivre sur des profondeurs de l'ordre du nanomètre dans les joints de grains réactifs.

Le couplage ECSTM/EBSD de l'analyse locale confirme la susceptibilité des jdg aléatoires à grand angle à la corrosion intergranulaire dans ces conditions d'amorçage étudiées et limitées à l'extrême surface, A l'inverse, les jdg spéciaux de type $\sum 3$ ont un comportement inerte ou réactif dépendant de la déviation du plan du jdg par rapport à une orientation {111}. En effet nous avons pu établir que pour une déviation de 1,7° ou plus, la région d'émergence du jdg se dissolvait de façon irréversible alors que pour une déviation de 1° ou moins aucune réaction irréversible n'a été détectée. La présence de marche de désorientation dans le plan du jdg et la variation de leur densité a été avancée pour expliquer le comportement observé. Une densité plus élevée permet d'accommoder une plus forte déviation du plan du jdg mais diminue la résistance à l'amorçage de la corrosion intergranulaire. Un seul jdg de type $\sum 9$ a pu être localisé dans notre étude. Il a été caractérisé comme susceptible à la corrosion intergranulaire dans nos conditions d'amorçage malgré un angle de déviation de seulement 0,6°. Cette valeur, inférieure à la limite en-deçà de laquelle les jdg de type $\sum 3$ sont résistants, démontre que la résistance à l'amorçage de la corrosion intergranulaire des jdg spéciaux ne tolère qu'une faible déviation du plan du jdg et que cette déviation est dépendante de l'indice $\sum$.

Chapitre 4

Passivation du cuivre par l'oxyde cuivreux à l'émergence des joints de grains

Ce chapitre est consacré à l'étude de la passivation de la surface du cuivre microcristallin dans le domaine de formation de l'oxyde cuivreux (Cu(I)). Comme dans le cas de la dissolution étudiée en milieu acide, le contrôle électrochimique de l'état de surface, métallique, passivé ou réduit, est réalisé dans la cellule électrochimique ECSTM. L'évolution topographique locale mesurée à l'émergence des jdg est étudiée *in situ* par ECSTM et nous renseigne sur la réactivité des jdg. Les effets de type et structure des jdg sont révélés par les cartographies EBSD et l'analyse couplée ECSTM/EBSD des données locales aux émergences de jdg.

4.1 Caractérisation électrochimique

Cette partie présente la caractérisation électrochimique de l'électroactivité de nos échantillons de cuivre microcristallin dans un électrolyte alcalin dans lequel les oxydes anodiques formés sont stables et permettent la passivation de la surface [Strehblow, 1980]. Nous avons choisi de travailler dans une solution aqueuse de NaOH (0.1M) à pH=13. Cette solution a été préparée par dilution d'une solution ultra pure de NaOH (3 M) dans de l'eau ultra pure (résistivité > 18 MΩ cm). La solution est aérée. Les voltammogrammes ont été effectués dans la cellule ECSTM utilisant une pseudo-référence en platine ($E_{ESH}=E_{Pt}+0.2$ V). Comme pour l'étude de la dissolution, la préparation de surface se termine par un traitement d'électropolissage dans une solution d'acide ortho phosphorique suivi du rinçage puis du séchage de la surface. La cellule ECSTM est ensuite assemblée avec l'échantillon comme électrode de travail.

4.1.1 Réduction de la couche d'oxyde natif

Dans un premier temps, la surface de l'échantillon est exposée à l'électrolyte au potentiel de circuit ouvert : E_{OCP} = -0.03 V/ESH. Dans le but de caractériser la surface du cuivre à l'état métallique, il nous faut décomposer par un prétraitement de réduction cathodique adéquat l'oxyde natif formé en surface de façon quasi instantanée après l'électropolissage (Figure 4.1).

Pour ce faire, nous balayons le potentiel dans le sens négatif à partir du potentiel de circuit ouvert jusqu'à une valeur de -1.1 V/ESH au seuil du dégagement d'hydrogène. Puis un balayage retour est réalisé jusqu'à une valeur de -0.5 V/ESH correspondant à l'état métallique du cuivre. Le voltammogramme obtenu présente alors un pic cathodique de forte intensité (cf. Figure 4.1(a)). Nous reproduisons ensuite ce cycle de balayage jusqu'à ce que le voltamogramme ne montre aucun pic cathodique lié à la réduction de l'oxyde natif (cf. Figure 4.1(b,c)). Généralement, deux cycles suffisent pour la réduction totale de l'oxyde natif. Nous maintenons ensuite le potentiel à une valeur de E=-0.6 V/ESH, ce qui correspond à un état métallique de la surface.

À partir de la valeur de densité totale de charge de réduction mesurée dans cette expérience ($2984\ \mu C/cm^2$), nous pouvons calculer l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde natif en utilisant la loi de Faraday (*cf.* Eq. 3.1). En supposant la formation d'oxyde cuivreux Cu(I) uniquement (V_M = 23,9 $cm^3\ mol^{-1}$ pour Cu_2O, z = 1), l'épaisseur équivalente est de 3.7 nm. C'est l'équivalent de plus de 15 monocouches équivalentes de Cu_2O. En effet, l'épaisseur d'une monocouche calculée à partir de la structure cfc de Cu_2O est de 0,246 nm [De Jongh, 1999, Kunze, 2004]. Ceci confirme la nécessité de la réduction totale de l'oxyde natif et la mise à nue de la surface métallique du cuivre pour pouvoir caractériser proprement la surface avant passivation.

Après réduction totale de la couche d'oxyde natif et mise à nue de la surface de cuivre, nous devons déterminer le domaine d'électroactivité du cuivre dans le milieu alcalin passivant choisi.

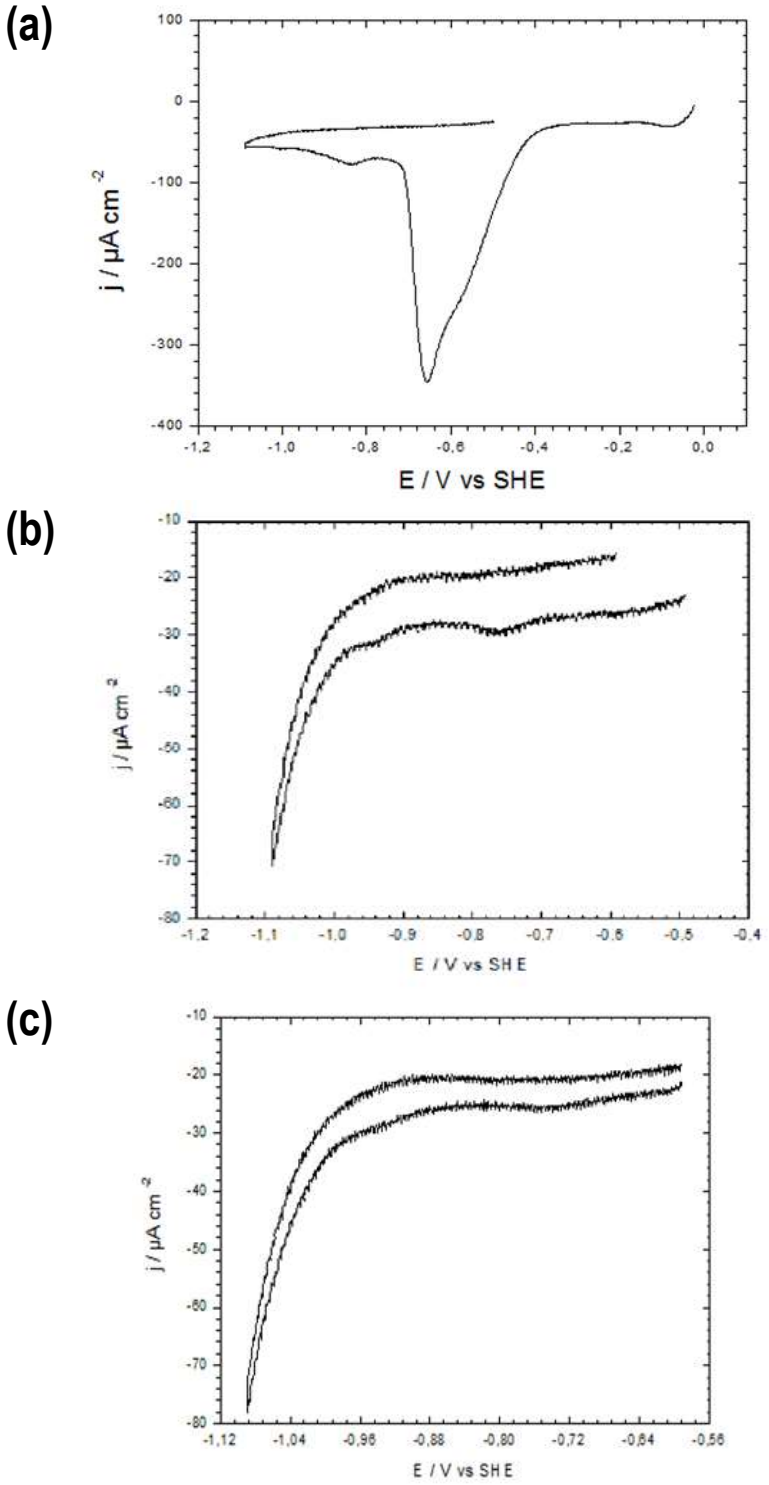


Figure 4.1 : Pré-traitement cathodique en cellule ECSTM de réduction de l'oxyde natif sur cuivre microcristallin dans NaOH 0,1 mM, pH 13 (dE/dt = 20 mV/s). Voltampérogrammes correspondants aux (a) 1er cycle réalisé de -0,03 V à -1,1 V puis -0,5 V, (b) 2ème cycle réalisé de -0,5 V à -1,1 V puis -0,6 V et (c) 3ème cycle réalisé de -0,6 V à -1,1 V puis -0,6 V.

4.1.2 Electroactivité du cuivre en milieu alcalin NaOH

La Figure 4.2 montre que le cuivre possède un large domaine d'activité en milieu alcalin entre les régions de dégagement d'hydrogène et d'oxygène résultant de la décomposition de l'eau et mesurés respectivement à E < -1,0 V/ESH et E > 0,70 V/ESH. Entre ces deux bornes cathodique et anodique, le voltammogramme obtenu à partir de -0.6 V/ESH présente tout d'abord deux pics anodiques AI et AII puis une large vague anodique lors du balayage aller et deux pics cathodiques CII et CI lors du balayage retour. Les deux pics anodiques correspondent à la double oxydation du cuivre : le pic AI traduit l'oxydation du cuivre métallique Cu^0 en ions Cu^+ et la formation d'une couche d'oxyde Cu(I) (Cu_2O) et le pic AII l'oxydation des ions Cu^+ en ions Cu^{2+} pour former une couche d'oxyde duplex Cu(I)/Cu(II) ($Cu_2O/CuO, Cu(OH)_2$) [Strehblow, 1980]. La vague anodique qui succède au pic AII a une intensité fortement atténuée par rapport à celle enregistrée avec une cellule électrochimique classique où un véritable pic est observé [Castro Luna De Medina, 1978; Strehblow, 1980]. Cette différence est attribuée à la plus faible dissolution de cuivre se produisant dans la cellule ECSTM de faible volume. Les deux pics cathodiques CII puis CI mesurés lors du balayage retour traduisent respectivement la réduction des ions Cu^{2+} en ions Cu^+puis des ions Cu^+ en cuivre métallique Cu^0 et donc la réduction des couches d'oxyde précédemment formées en surface.

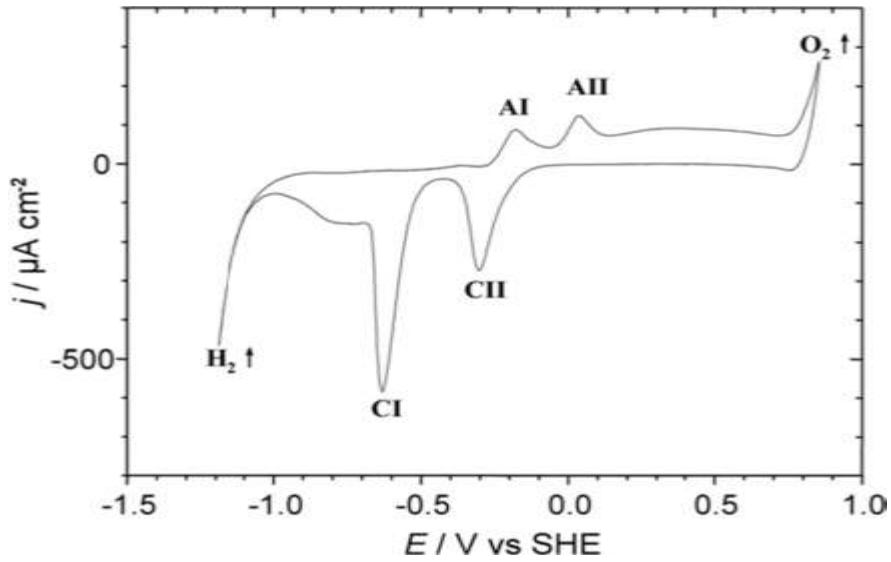


Figure 4.2 : voltampérogramme réalisé entre –1,2 et 0,9 V/ESH en cellule ECSTM sur cuivre microcristallin dans NaOH 0,1M (dE/dt = 20 mV/s)

Les épaisseurs des différentes couches constituant l'oxyde duplex Cu(I)/Cu(II) peuvent être calculées à partir des charges respectives de réduction mesurées pour les pics cathodiques CI et CII ($Q_{CII} = 1219\ \mu C/cm^{-2}$ et $Q_{CI} = 2028\ \mu C/cm^{-2}$ dans cette expérienece) en utilisant l'Eq. 3.1. Pour la couche externe Cu(II), l'épaisseur est calculée en supposant la formation de $Cu(OH)_2$ ou de CuO à partir de la charge Q_{CII} et des volumes molaires de $Cu(OH)_2$ et de CuO (respectivement 29 et 12,4 mol/cm^3). Pour la couche interne Cu(I), l'épaisseur est calculée en supposant la formation de Cu_2O (V_M = 23,9 cm^3 mol^{-1}) à partir de la charge $Q_{CI} - Q_{CII}$. En effet, le pic CI traduit la réduction de la totalité des ions Cu^+, y compris ceux formés par réduction des ions Cu^{2+}. Les valeurs d'épaisseur équivalentes ainsi obtenues sont : (i) $\delta_{CuO} = 1{,}57\ nm$, (ii) $\delta_{Cu(OH)_2} = 3{,}66\ nm$ et (iii) $\delta_{Cu_2O} = 1\ nm$. Ces valeurs sont en bon accord avec les données rapportées dans la littérature [Kunze, 2004 ; Strehblow, 1980].

La charge anodique totale mesurée dans le voltammogramme présenté sur la Figure 4.2 est de $3941\ \mu C/cm^2$; elle est supérieure à la charge cathodique totale à qui est de $3247\ \mu C/cm^2$. L'excès de densité de charge anodique ($694\ \mu C/cm^2$) est attribué un phénomène de dissolution irréversible mesuré par électrochimie à l'échelle macroscopique [Strehblow, 1980]. Toujours à partir de l'Eq. 3.1, l'épaisseur équivalente de cuivre dissous peut être calculée connaissant le volume molaire du cuivre (V_M = 7,1 cm^3 mol^{-1}). Elle est d'environ $0{,}51\ nm$ de cuivre métallique dans les conditions de réalisation du voltammogramme.

Pendant la réalisation des images STM, un changement brusque d'état de la surface, de métallique à passivé par exemple, peut déstabiliser la mesure du courant tunnel et ainsi réduire les chances d'avoir des images STM exploitables des différents états de surface. De ce fait, nous avons choisi de générer les changements d'état de surface par balayage plutôt que par saut du potentiel. La vitesse de balayage utilisée n'a pas dépassé 0.02 V/s.

4.1.3 Domaine de formation et réduction des oxydes Cu(I)

La Figure 4.3 présente le voltammogramme obtenu lorsque le domaine de balayage du potentiel est limité à la formation d'oxyde Cu(I) et exclut la formation d'oxyde Cu(II). Il a été obtenu en stoppant le balayage anodique à une valeur de -0,1 V/ESH avant de réaliser le balayage retour.

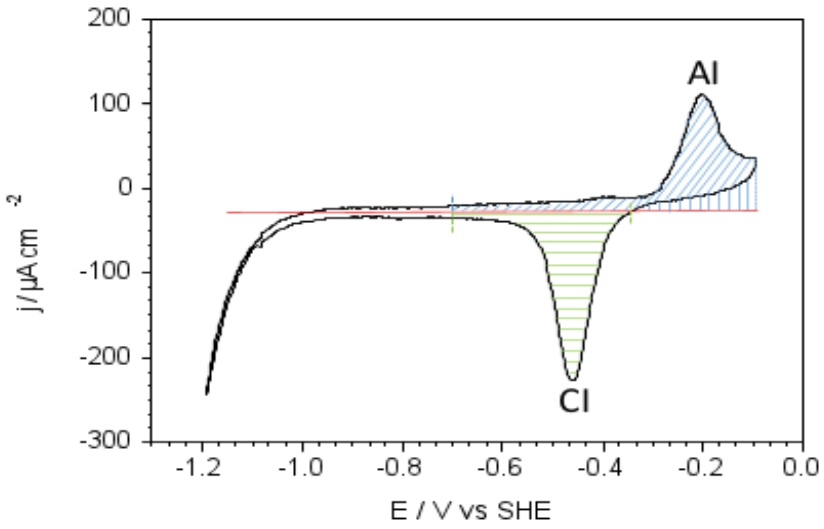


Figure 4.3 : voltampérogramme réalisé entre –1,2 et -0,1 V/ESH en cellule ECSTM sur cuivre microcristallin dans NaOH 0,1M (dE/dt = 20 mV/s)

Dans ces conditions, seuls deux pics sont observés : le pic AI correspondant à l'oxydation du cuivre métallique Cu^0 en ions Cu^+ et la formation d'une couche d'oxyde Cu(I) et le pic CI correspondant à la réduction des ions Cu^+ en cuivre métallique Cu^0 et donc à la réduction de la couche d'oxyde Cu(I) formée anodiquement. L'augmentation du courant cathodique observée pour E < -1,0 V/ESH est due à la réaction de dégagement d'hydrogène. A noter que la formation d'oxyde Cu(I) se poursuit lors du début du balayage retour avant que le seuil du pic CI ne soit atteint.

La densité de charge cathodique totale mesurée au-dessous de la ligne de base pour le pic CI est de $927{,}1\ \mu C/cm^2$. Elle correspond à la réduction d'une couche d'oxyde Cu(I) de 1,15 nm d'épaisseur équivalente, en bon accord avec les valeurs pour des films d'oxyde formés par voltamètrie cyclique [Strehblow, 1980].

La densité de charge anodique totale mesurée au-dessus de la ligne de base lors des balayages aller et retour est égale à $1120{,}3\ \mu C/cm^2$ et donc supérieure à la densité de charge cathodique. Là aussi, l'excès de charge anodique traduit la consommation irréversible de cuivre par dissolution lors du cycle de passivation. Toujours en utilisant l'Eq. 3.1, la différence de $193{,}2\ \mu C/cm^2$ peut être convertie en épaisseur équivalente de cuivre métallique consommée de façon irréversible lors de la passivation. La valeur obtenue est de 0,14 nm, soit une épaisseur inférieure à une monocouche atomique de cuivre métallique. Notons que cette valeur est inférieure à celle de 0,51 nm de cuivre irréversiblement dissous lors d'un cycle de passivation/réduction induisant la formation d'un film

duplex d'oxyde Cu(I)/Cu(II). Ainsi, la dissolution irréversible de cuivre lors de la passivation augmente avec le potentiel de passivation.

Au premier abord, la dissolution irréversible du cuivre mesuré par voltamètrie à l'échelle macroscopique peut être associée à la surface des grains. Toutefois, la quantité de cuivre dissous lors d'un cycle de passivation/réduction est extrêmement faible puisque inferieure à l'équivalent d'une monocouche atomique pour un cycle dans le domaine Cu(I). Dans le cas où seuls les jdg seraient le lieu de la dissolution irréversible, nous pouvons estimer l'épaisseur dissoute à l'émergence du réseau de jdg dont la fraction surfacique a été estimée à 2% (*cf.* § 3.1). La valeur obtenue pour un cycle de passivation/réduction dans le domaine Cu(I) est de 7 nm pour l'ensemble du réseau de jdg. Si l'on considère que les jdg CSL $\sum 3$ (64% du réseau des jdg) ne se dissolvent que s'ils sont fortement éloignés de leur coïncidence idéale (*cf.* § 3.5), la quantité de cuivre dissoute de façon irréversible aux jdg réactifs, de type aléatoire par exemple, devrait être supérieure à 7 nm.

4.2 Mise en évidence par ECSTM de la passivation des joints de grains

Ce paragraphe se propose de mettre en évidence le phénomène de passivation des jdg en caractérisant les modifications topographiques se produisant à leurs émergences. Pour ce faire, nous devons réaliser une série d'images ECSTM de la topographie locale de la surface du cuivre microcristallin avant passivation, après passivation et après réduction cathodique de la couche passive. Ceci nécessite d'obtenir des séries d'images suffisamment bien résolues pour identifier l'émergence des jdg en extrême surface et pouvoir exploiter leurs variations topographiques.

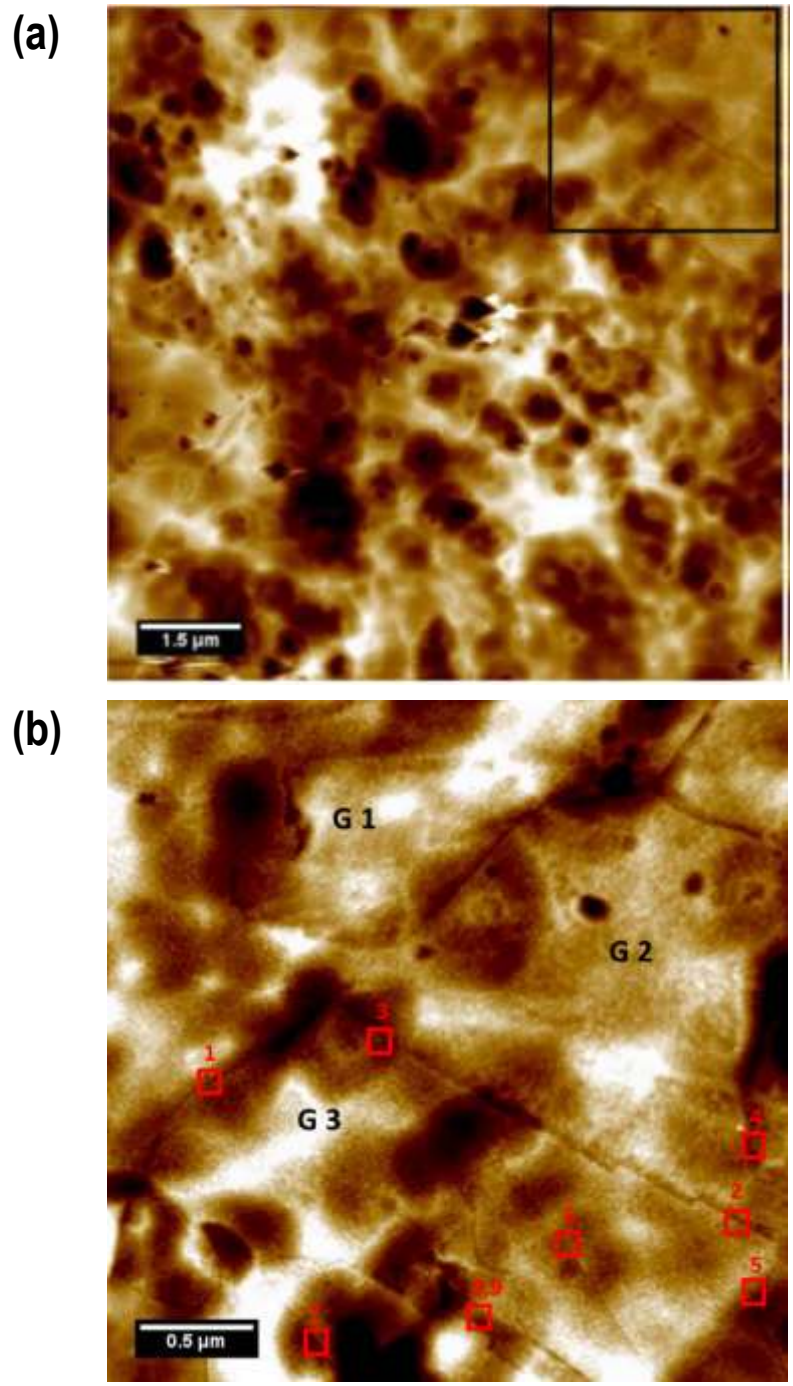


Figure 4.4 : images topographiques ECSTM de la surface du cuivre microcristallin à l'état métallique obtenues *in situ* dans NaOH 0,1 M à $E_s = -0{,}6\ V/ESH$ ($E_t = -0{,}5\ V/ESH$, $I_t = 1\ nA$). (a) X=Y=7 µm, ∆z = 95 nm, (b) X=Y=3 µm, ∆z = 44 nm

La Figure 4.4 présentent deux images ECSTM de la surface métallique de cuivre obtenues dans le milieu NaOH 0,1M après réduction de l'oxyde natif. L'image (a) présente un champ d'observation de

7*7 µm^2. Elle ne présente aucune rayure de polissage prouvant l'efficacité de la procédure d'électropolissage pour dissoudre la zone écrouie. Toutefois, plusieurs trous sont présents qui résultent de la dissolution préférentielle locale de la surface lors de l'électropolissage. Ces trous génèrent une forte rugosité de la zone analysée (Δz = 95 nm) qui masque en partie les jdg qui émergent en extrême surface et rend leur analyse imprécise. Nous devons donc restreindre le champ d'observation à une zone locale moins rugueuse, dense en jdg mais excluant les trous les plus profonds de la surface électropolie.

Une telle zone est présente dans la partie supérieure de l'image (a) dans laquelle nous avons recentré et agrandi l'analyse STM pour obtenir l'image présentée sur la Figure 4.4(b). Cette image est très bien résolue et révèle les changements de contraste au sein des différents grains. Ainsi, nous constatons une topographie en îlots au sein des grains avec des variations locales qui suggèrent que l'orientation cristallographique de la terminaison des grains varie localement au sein d'un même grain.

La qualité de l'image présentée sur la Figure 4.4(b) permet également de facilement identifier les jdg émergeant entre les grains. Plusieurs jdg ont une morphologie rectiligne et peuvent donc être de type CSL et plus probablement de type $\sum 3$ puisque ces derniers représentent une grand majorité des jdg de type CSL de nos échantillons (cf. § 2.4.1). Parmi eux le jdg émergeant entre les grains 2 et 3 présente deux décrochements traduisant une déviation locale de l'orientation du jdg par rapport à son orientation globale (marches) caractéristiques des jdg de type $\sum 3$. D'autre jdg, entre les grains 1 et 2 et les grains 1 et 3 par exemple, ont une morphologie courbe et peuvent être considérés comme de type aléatoire à grand angle. Ainsi, d'un point de vue énergétique, les jdg identifiés peuvent être séparés en deux classes : (i) les jdg rectilignes de faible énergie et dont la réactivité attendue est plus faible et (ii) les jdg courbes de forte énergie et dont la réactivité attendue est plus grande.

L'image présentée sur la Figure 4.4(b) permet également d'identifier ce qui semble être deux joints de macle (indéxés 7 et 8 sur l'image). Les joints de macle sont de type $\sum 3$ avec un plan (111) et leur identification doit être normalement validée par la mesure par EBSD de leurs angles de désorientation et de déviation. Toutefois, dans ce cas précis, le fait d'avoir deux jdg parallèles suggère qu'il s'agit de jdg de type CT (pour « coherent twin »). Nous nous attendons à ce que ce

type de jdg possède une énergie plus faible que les autres jdg de type CSL et par conséquent soit plus stable et moins réactif.

Afin d'étudier les propriétés de passivation des jdg identifiés sur les images ECSTM, il nous faut modifier l'état de surface pour former une couche passive d'oxyde Cu(I) par polarisation anodique de la surface. En outre, les couches d'oxydes formées sur le cuivre étant réductibles électrochimiquement, nous pouvons également appliquer un traitement cathodique de réduction à la surface passivée de sorte à produire un état métallique réduit. Ainsi, nous pourrons comparer la topographie de surface obtenue à l'émergence des jdg dans trois états : l'état métallique initial obtenu après réduction de l'oxyde natif, l'état passivé obtenu par polarisation anodique et l'état métallique final obtenu après réduction de l'état passivé. Dans le cas discuté ici, il nous faut donc compléter notre série d'images par deux images de la même zone d'intérêt : une obtenue à l'état passivé Cu(I) et une obtenue après réduction cathodique de la couche passive.

Afin de produire l'état passivé, nous avons choisi d'appliquer une rampe anodique de potentiel de la valeur initiale de -0.6 V/ESH (état métallique) jusqu'à une valeur de -0.1 V/ESH correspondant à l'état passivé Cu(I) tout en gardant la pointe du microscope en position engagée. Un simple saut de potentiel aurait pu être appliqué. Toutefois, du fait de la croissance soudaine de la couche d'oxyde d'une épaisseur d'environ 2 nm, cette méthode génère des instabilités de la pointe qui peuvent l'endommager et ainsi empêcher l'imagerie ultérieure de la même zone d'intérêt de la surface. La pointe peut être désengagée avant le saut de potentiel pour palier ces instabilités sans garantir toutefois de pouvoir relocaliser la zone d'intérêt préalablement imagée à l'état métallique lorsque la pointe est à nouveau engagée. L'application d'une rampe de potentiel permet ainsi de générer une croissance plus continue de la couche d'oxyde qui diminue les instabilités causées à la pointe.

Après réalisation des images ECSTM de la surface à l'état passivé Cu(I) produit au potentiel de -0.1 V/ESH, une autre rampe de potentiel est appliquée, tout d'abord cathodique de -0.1 V/ESH à -1.1 V/ESH puis en retour jusqu'à -0.6 V/ESH, afin de réduire la couche passive Cu(I) et pouvoir caractériser la surface de nouveau à l'état métallique. Lors de ce traitement de réduction, la pointe est également conservée en position engagée. Cette étape de la réduction comporte moins de risque d'endommagement de la pointe car la distance qui sépare la pointe de la surface augmente du fait de la décomposition de la couche d'oxyde.

(a)

(b)

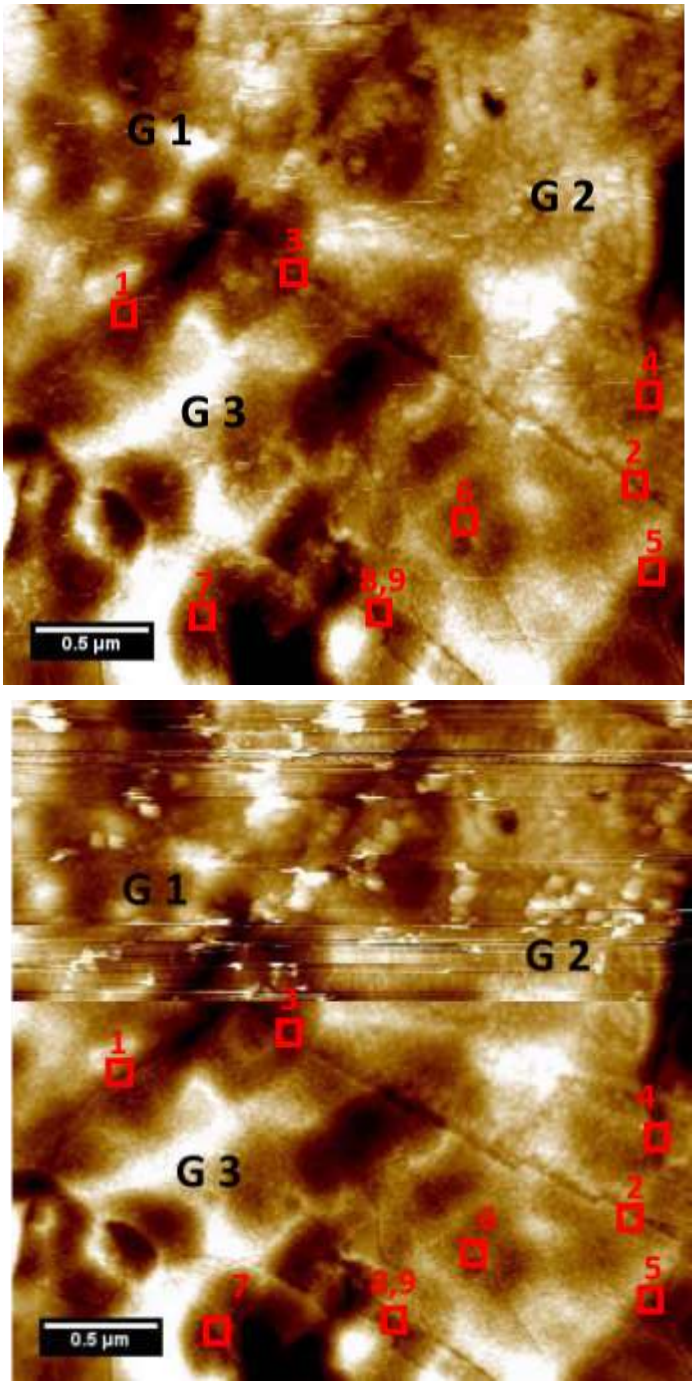


Figure 4.5 : images topographiques ECSTM de la surface du cuivre microcristallin obtenues *in situ* dans NaOH 0,1 M. (a) état passivé Cu(I) à $E_s = -0{,}1\ V/ESH$ (X=Y=3 µm, E_t=−0,7 V, I_t= 2 nA, Δz = 40 nm), (b) état métallique à $E_s = -0{,}6\ V/ESH$ après réduction de l'état passivé (X=Y=3 µm, $E_t = -0{,}7\ V/ESH$, $I_t = 2\ nA$, Δz = 53 nm)

La Figure 4.5 présente deux images ECSTM de la zone d'intérêt identifiée sur la figure 4.4(b) obtenues à l'état passivé Cu(I) (Figure 4.5(a)) et à l'état métallique après réduction de la couche passive Cu(I) (Figure 4.5(b)).

L'image de la surface à l'état passif Cu(I) (Figure 4.5(a)) est moins bien résolue dans sa partie haute que dans sa partie basse. Il est à noter que le balayage de la surface par la pointe s'est fait de haut en bas lors de cette mesure. Ainsi, nous pouvons associer cette variation de résolution à la stabilisation de la pointe après les perturbations causées par le traitement de passivation. L'image de la surface après réduction de l'état passif Cu(I) (figure 4.5(b)) n'est pas exploitable dans sa totalité du fait d'instabilités observées également dans la partie haute. Toutefois, dans ce cas, le balayage de la surface par la pointe s'est fait de bas en haut. La pointe s'est détériorée au cours de la réalisation de l'image, sans doute du fait du balayage rapide et répété de la surface causant la perte de certains motifs visibles sur les images précédentes.

Les jdg présents dans la partie basse de la zone d'intérêt sont identifiables dans les trois images de la surface à l'état métallique, passivé et réduit. Les variations de contraste à leur niveau suggèrent qu'ils sont moins marqués à l'état passivé qu'à l'état métallique initial ou réduit.

Afin de pouvoir mesurer les profondeurs des régions d'émergence des jdg et de quantifier leurs variations entre états métallique, passivé et réduit, nous procédons de la même façon qu'au chapitre précédent (*cf.* § 3.2), par traçage de lignes de profil topographique au travers des jdg. Ces lignes de profil sont tracées sur les mêmes sites des images des trois états de surface. Ensuite, la profondeur de la dépression caractérisant la région d'émergence du jdg est mesurée pour chaque état de surface. Dans le cas discuté ici, nous avons pu identifier 9 sites de mesures.

Un exemple de superposition des lignes de profil obtenues est présenté sur la Figure 4.6. Il correspond au site indexé 1 sur les images. Il est évident au vu de cette superposition des lignes de profils que la profondeur de la région d'émergence du jdg est moins importante à l'état passivé qu'à l'état métallique et à l'état réduit. Pour confirmer cette observation nous devons mesurer et comparer les profondeurs des régions d'émergence des jdg pour les 9 sites identifiés. Les valeurs obtenues sont compilées dans l'histogramme présenté sur la Figure 4.7.

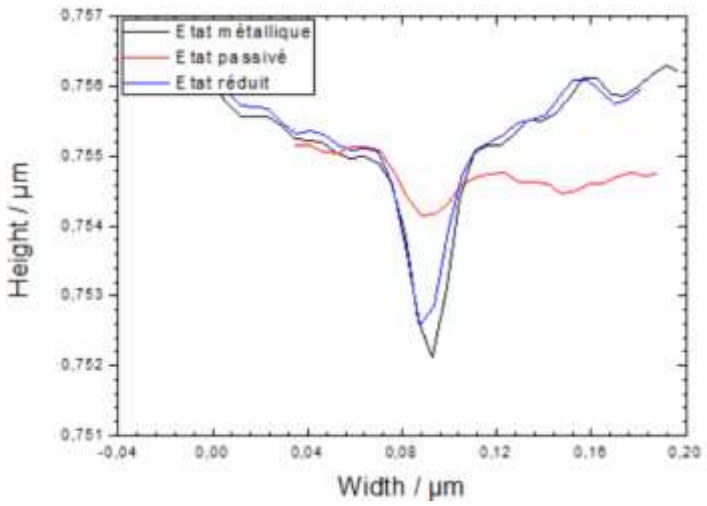


Figure 4.6 : superposition des lignes de profil topographique tracés sur le Site 1 de la zone d'intérêt présentée Figure 4.4(b) et obtenues à l'état métallique, passivé Cu(I) et réduit de la surface de cuivre.

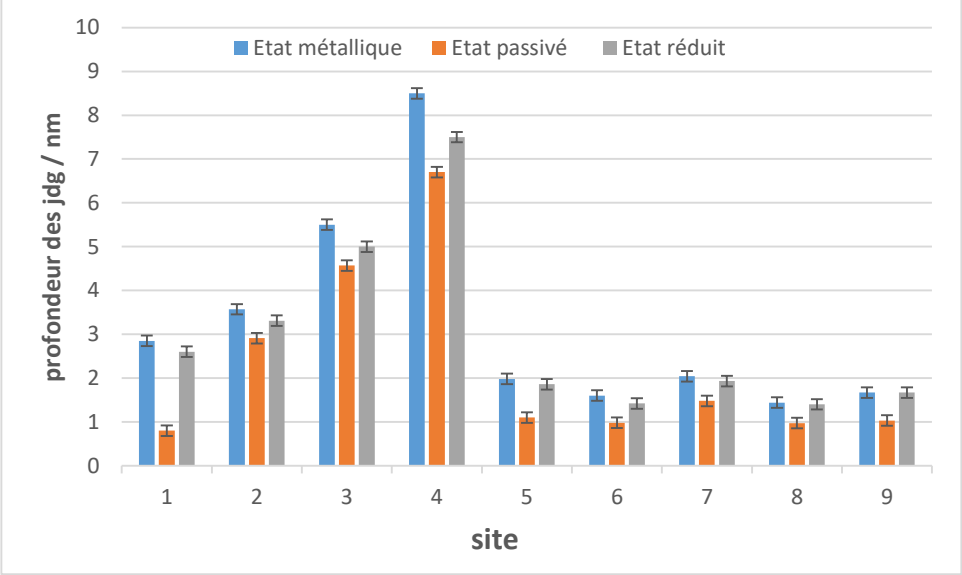


Figure 4.7 : histogramme des valeurs de profondeurs des régions d'émergence des jdg mesurées à l'état métallique, passivé Cu(I) et réduit dans les 9 sites identifiés dans le champ d'observation présenté sur la figure 4.4(b)

L'ensemble des sites de mesure confirment une variation de la profondeur des régions d'émergence des jdg entre l'état métallique et l'état passivé. En effet, dans chaque cas, la profondeur mesurée à l'état passivé est plus faible que celle mesurée à l'état métallique. Cette observation peut s'expliquer

par la formation de couche passive plus épaisse à l'émergence des jdg qu'au niveau des grains adjacents. Cette observation nous permet de conclure que tous les types de jdg se passivent, y compris les plus stables.

L'histogramme présenté sur la Figure 4.7 montre également que la baisse de profondeur après passivation est différente d'un site à l'autre. Ainsi, l'épaisseur de la couche passive Cu(I) formée à l'émergence des jdg ne serait pas homogène et varierait suivant le site de mesure et donc le type de jdg. Le site 1 enregistre la diminution de profondeur la plus importante (environ 2 nm) entre l'état métallique initial et l'état passivé. Il est suivi par le site 4 qui montre également une diminution de profondeur (environ 1,8 nm), plus grande que pour la plupart des autres sites après passivation. Or les jdg sur ces deux sites présentent une morphologie courbe typique des jdg de type aléatoire à grand angle et hautement énergétique. La couche passive Cu(I) formée à l'émergence de ces jdg serait donc plus épaisse que celle formée à l'émergence des jdg de type CSL ou de type CT de morphologie rectiligne sur les images STM et dont la profondeur varie moins après passivation.

L'histogramme montre également une différence de profondeur non négligeable entre les deux états métalliques de la surface (l'état métallique initial et l'état métallique après réduction de la couche passive) sur certains des sites avec une profondeur plus élevée à l'état métallique initial. Cette différence entre les deux états métalliques est observée au niveau des jdg courbes considérés comme aléatoire à forte énergie (sites 1 et 4) mais aussi des jdg rectilignes considérés comme de type CSL (sites 2 et 3). Ainsi le niveau de la surface au fond des régions d'émergence de ces jdg serait plus élevé à l'état réduit qu'à l'état initial par rapport aux grains adjacents. Cette différence est inattendue car l'échantillon à l'état métallique se trouve à un potentiel auquel la totalité de la couche passive devrait être réduite, ce qui suggère qu'il puisse y avoir accumulation de cuivre réduit dans la région d'émergence de certains jdg. Au niveau des jdg parallèles (sites indexés 7 et 8), on n'observe peu de variation de profondeur après passivation et pas de variation entre les états métalliques initial et réduit. Ce type de jdg de grains, qui pourraient être des joints de macles, aurait visiblement un comportement réversible vis-à-vis de la passivation.

Une différence de comportement vis-à-vis de la passivation est ainsi décelée entre les deux types de jdg que sont les jdg rectlignes, considérés comme de type CSL ou CT, et les jdg courbes, considérés comme de type aléatoire à grand angle. Cette différence de comportement se manifeste

par la formation d'une couche passive Cu(I) moins épaisse à l'émergence des jdg de type CSL ou CT, mais aussi par la réversibilité du phénomène de passivation/réduction.

Même en l'absence d'analyse EBSD de la même zone analysée par ECSTM, ces résultats sont intéressants car ils nous permettent de conclure quant à l'existence de phénomène de passivation, à l'émergence des jdg indépendamment de leur type CSL, CT ou aléatoire à grand angle.

4.3 Étude couplée ECSTM/EBSD des relations entre structure des joints de grains et passivation dans le domaine Cu(I)

Dans cette partie nous allons caractériser par ECSTM les altérations topographiques produites à l'émergence des jdg par passivation dans le domaine Cu(I). La classification des jdg étudiés se fera dans un premier temps sur la base de leur morphologie mesurée par ECSTM. Puis nous caractériserons par EBSD la désorientation et la dévaition de chaque type de jdg pour discuter plus finement la relation entre caractéristiques cristallographiques des jdg et propriétés de passivation.

Comme précédemment (cf. § 4.2), les expériences ECSTM ont été réalisées *in situ* dans une solution aqueuse NaOH 0.1 M de pH 13. La surface a été caractérisée par ECSTM dans trois états : (i) à l'état métallique observé à -0.6 V/ ESH après réduction de l'oxyde natif, (ii) à l'état passivé Cu(I) produit à -0.1 V / ESH et (iii) de nouveau à l'état métallique à -0.6 V/ESH après réduction cathodique de la couche passive Cu(I). Puis nous avons appliqué notre méthode de micro marquage de la zone analysée (cf. § 2.7) pour permettre le repositionnement de l'analyse locale par EBSD après transfert de l'échantillon.

4.3.1 Caractérisation ECSTM

La Figure 4.8 présente une première image de la surface de cuivre microcristallin à l'état métallique après réduction de la couche d'oxyde natif. Cette image présente deux types de grains principaux (ou grains matrice car pouvant inclure des sous grains) se différentiant par leur niveau de surface : des grains avec un niveau de surface haut (grains indexés 1, 2, 5-7) et des grains avec un niveau de surface bas (grains indexés 3 et 4). Notons également deux grains (grains indexés 8 et 9) avec un haut niveau de surface mais de beaucoup plus petite taille présents à la jointure entre les grains

1, 3 et 4. Mis à part quelques lignes d'instabilité dues au contact entre la pointe et un point haut de la surface, les grains ayant un haut niveau de surface sont mieux résolus que les autres. Les deux types de grains présentent des trous attribués à une dissolution locale préférentielle lors de l'électropolissage. Le grain 2 situé dans la partie haute de l'image inclut trois sous grains (A, B et C). Les sous grains A et B ont des niveaux de surface plus bas que le grain 2 mais sont relativement plus hauts que les grains 3 et 4. Ils sont bien résolus et doivent permettre la mesure de la profondeur des régions d'émergences des jdg les délimitant. Cette image est moins bien résolue que celles obtenues en milieux acide ou celle présentées ci-dessus (*cf. § 4.2)*. Cette différence est attribuée à une moins bonne qualité de la pointe STM.

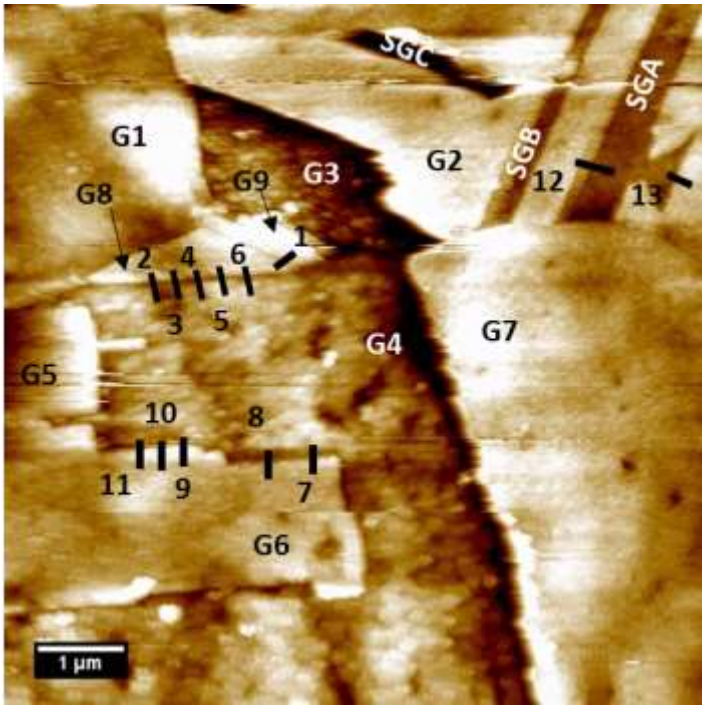


Figure 4.8 : image topographique ECSTM de la surface du cuivre microcristallin à l'état métallique obtenues *in situ* dans NaOH 0,1 M à $E_s = -0{,}6\ V/ESH$ (X = Y = 8 µm, $E_t = -0{,}9\ V/ESH$, $I_t = 2\ nA$, Δz = 7 nm)

Sur le réseau de jdg présent dans ce champ d'observation de la surface, nous avons pu sélectionner 13 sites dans lesquels la profondeur des régions d'émergence des jdg a pu être mesurée à l'état métallique mais aussi à l'état passivé et à l'état réduit dont les images sont présentées ci-après. Le site 1 correspond à un jdg délimitant les grains 8 et 9, les sites 2-6 à un jdg délimitant les grains 8 et

4 et les sites 7-11 à un jdg délimitant les grains 4 et 6. Les sites 12 et 13 correspondent à deux jdg délimitant le grain 2 et le sous grain A.

Les jdg délimitant les sous grains A et B dans le grain 2 apparaissent rectilignes sur l'image ECSTM et sont parallèles. Nous allons donc les considérer comme des joints de macle (jdg de type CT) en attendant confirmation par analyse EBSD. Les autres jdg dont la profondeur a pu être mesurée apparaissent rectilignes mais seulement localement avec par exemple des décrochements pour le jdg délimitant les grains 4 et 6. Ces jdg peuvent être de type CSL, et alors plus probablement ∑3, ou aléatoire à grand angle. Ils doivent être caractérisés par EBSD pour mieux définir leur type et structure.

La Figure 4.9 présente une deuxième image de la surface de cuivre microcristallin à l'état métallique initial. Son champ d'observation inclut une partie et s'étend au-delà de la partie haute de la première image présentée Figure 4.8. On y retrouve les grains 1, 2, 3, 7-9 et les sous grains A, B et C présents dans le grain 2. Cette image nous a permis de sélectionner 3 sites supplémentaires dans lesquels la profondeur des régions d'émergence des jdg a pu être mesurée à l'état métallique mais aussi à l'état passivé et à l'état réduit. Ceux sont le site 14 correspondant au jdg, a priori de type CT, émergeant entre le grain 2 et le sous grain A et les sites 15 et 16 correspondant au jdg, a priori également de type CT, émergeant entre le grain 2 et le sous grain B.

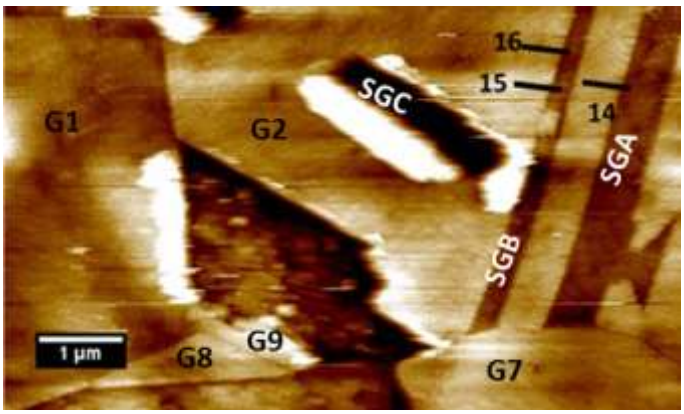


Figure 4.9 : image topographique ECSTM de la surface du cuivre microcristallin à l'état métallique obtenues *in situ* dans NaOH 0,1 M à $E_s = -0{,}6\ V/ESH$ (X = 8 µm, Y =3 µm, $E_t = -0{,}9\ V/ESH$, $I_t = 1.5\ nA$, Δz = 6.5 nm)

La Figure 4.10 présente deux images cette fois-ci obtenues à l'état passivé Cu(I) au potentiel de -0.1 V/ESH (Figure 4.10(a)) puis de nouveau à l'état métallique au potentiel de -0.6 V/ESH après réduction de la couche passive Cu(I) (Figure 4.10(b)). Ces deux images incluent le même champ

d'observation de la surface et permettent donc de retrouver les grains et jdg indexès sur les figures 4.8 et 4.9 correspondant à l'état métallique initial.

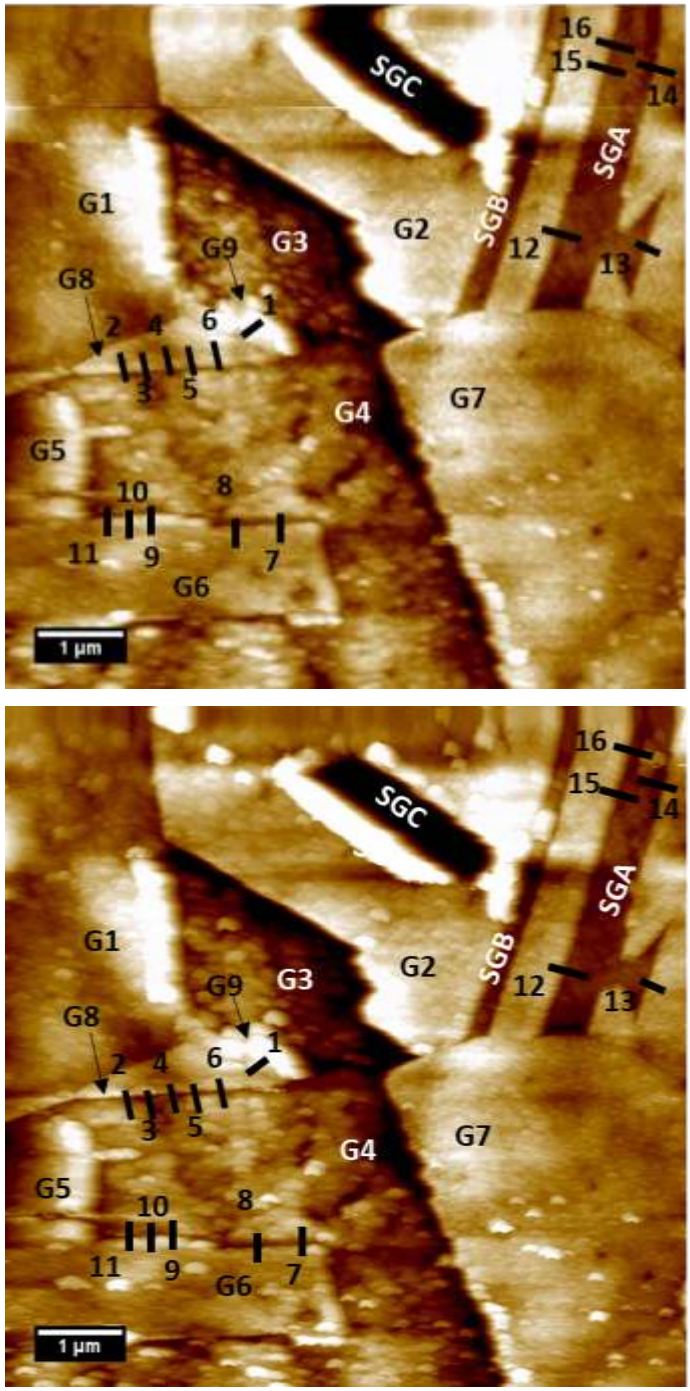


Figure 4.10 : images topographiques ECSTM de la surface du cuivre microcristallin obtenues *in situ* dans NaOH 0,1 M. (a) état passivé Cu(I) à $E_s = -0{,}1\ V/ESH$ (X=Y=8 µm, E_t=−0,9 V, I_t= 1.5 nA, ∆z = 14 nm), (b) état métallique à $E_s = -0{,}6\ V/ESH$ après réduction de l'état passivé (X=Y=8 µm, $E_t = -0{,}9\ V/ESH$, I_t= 1.5 nA, ∆z = 15 nm)

L'image à l'état passivé (Figure 4.10(a)) apparait mieux résolue que les précédentes à l'état métallique (Figures 4.8 et 4.9). En effet, une morphologie granulaire se distingue sur les grains 1, 2 et 7 qui pourrait correspondre à la couche passive formée sur ces grains. Ce gain en résolution pourrait résulter en partie d'une modification de la forme de pointe lors du traitement de passivation. Après réduction (Figure 4.10(b)), nous pouvons distinguer la formation d'îlots plus clairement identifiables sur les grains 1, 2 et 7. Ces ilots pourraient résulter de l'agrégation des atomes de cuivre métalliques libérés par la dissociation de la couche d'oxyde Cu(I). De tels phénomènes de reconstruction topographique de la surface ont été mieux identifiés par des études réalisées à plus fort grossissement sur des surfaces monocristallines [Kunze, 2001]. Le grossissement adopté dans le cas présent et adapté à la localisation des jdg ne permet pas de discuter ces phénomènes plus en détail. Notons toutefois que les changements de pointe générés par la passivation puis la réduction de la surface se sont très souvent révélés préjudiciables plutôt que bénéfiques pour l'obtention d'images suffisamment bien résolues pour pouvoir analyser les émergences des jdg dans les trois états de surface étudiés. Parmi un total de soixante expériences ayant pour but de localiser les jdg et de caractériser les variations topographiques à leur émergence entre états métallique, passivé et réduit, seules quatre d'entre elles ont pu être menées à terme et deux ont pu être exploitées par mesure de la profondeur de la région d'émergence des jdg. Le traitement de réduction cathodique de la surface a été la cause principale d'échec dans la réalisation de séries complètes d'images.

La Figure 4.11 présente un histogramme compilant les valeurs de profondeur des régions d'émergence des jdg mesurées à l'état métallique, l'état passivé et l'état réduit dans les 16 sites indexés sur les Figures 4.8 à 4.10. La même procédure de mesure a été utilisée que celle décrite précédemment (cf. § 3.5). Une première observation distingue trois types de comportement : (i) des sites (4, 12, 14-16) dans lesquels les jdg voient leur profondeur augmenter après passivation puis retrouver une valeur voisine ou identique à celle de l'état métallique initial après réduction, (ii) des sites (1-3, 6, 9-11) dans lesquels la profondeur diminue après passivation avant de retrouver ou pas la valeur initiale après réduction et (iii) des sites (5, 7, 8, 13) dans lesquels la profondeur reste inchangée.

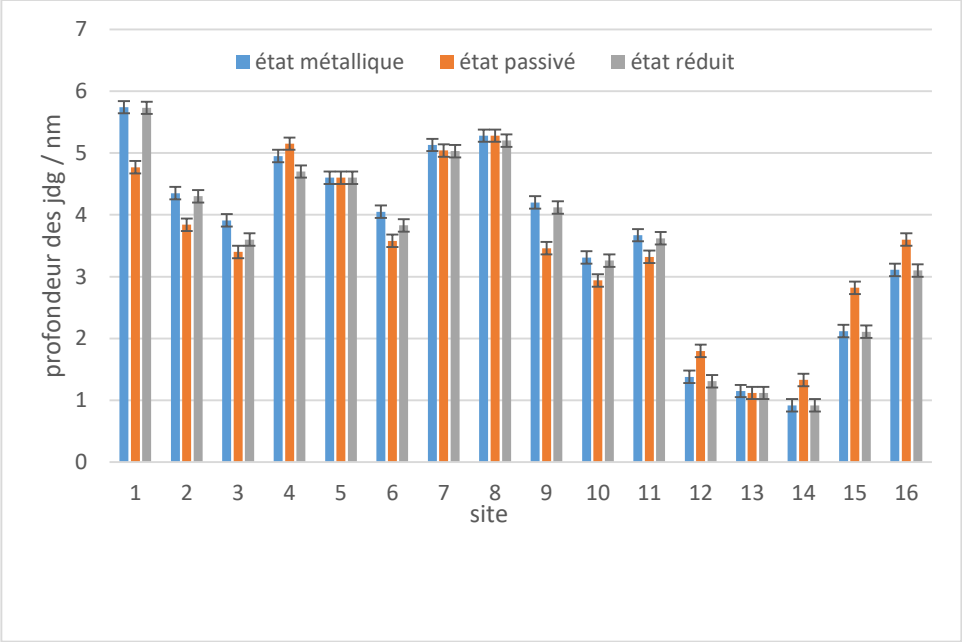


Figure 4.11 : histogramme des valeurs de profondeurs des régions d'émergence des jdg mesurées à l'état métallique, passivé Cu(I) et réduit dans les 16 sites identifiés dans le champ d'observation présenté sur les figures 4.8 et 4.9.

Organisons maintenant notre analyse en fonction des différents jdg observés afin de mieux comprendre les comportements observés et commençons par les jdg délimitant le grain 2 des sous grains A et B et attribués a priori à des joints de macle (jdg de type CT).

Sur ces jdg, les sites 12 et 14 (entre le grain 2 et le sous grain A) et le site 15 et 16 (entre le grain 2 et le sous grain B) ont un comportement identique et voient leur profondeur augmenter après passivation. Les sites 12 et 15 sont les plus altérés et enregistrent respectivement 0,5 et 0,7 nm d'augmentation de profondeur à l'état passivé. Les sites 14 et 16 semblent moins altérés avec moins de 0,5 nm d'augmentation de profondeur à l'état passivé. Néanmoins, leurs différences de profondeurs restent significatives en prenant en compte l'incertitude sur la mesure de profondeur (estimée à 0,1 nm). Seul le site 13, correspondant à un autre joint de macle entre le grain 2 et le sous grain A ne montre pas de variation de profondeur significative. Sur tous ces jdg, a priori de type CT, les variations de profondeur observées après passivation sont réversibles après réduction de la couche passive. Ainsi ces jdg, a priori de type CT, ont un comportement commun avec une augmentation de profondeur plus ou moins marquée à l'état passivé.

Sur le jdg délimitant les grains 8 et 9, le site 1 enregistre la plus grande diminution de profondeur d'environ 1 nm après passivation, réversible après réduction de la couche passive.

Sur le jdg délimitant les grains 4 et 8, les sites 2 à 6 montrent une variabilité de comportement. Les sites 2, 3 et 6 enregistrent une diminution significative de profondeur de 0,4-0,5 nm après passivation alors que le site 4 enregistre une très faible augmentation de 0,2 nm à la limite de l'incertitude de mesure. Le site 5 voit sa profondeur inchangée après passivation. Pour ces jdg, les variations observées après passivation sont soit réversibles après réduction (site 2) soit à la limite de l'incertitude de mesure (sites 3, 4 et 6).

Sur le jdg délimitant les grains 4 et 6, les sites 7 à 11 montrent également une variabilité de comportement. Les sites 9 à 11 enregistrent une diminution significative de profondeur, de 0,7 nm sur le site 9 et de 0,4-0,5 nm sur les sites 10 et 11, après passivation alors que les sites 7 à 8 voient leur profondeur inchangée après passivation. Pour ce jdg, les variations observées après passivation sont réversibles après réduction.

Ainsi les jdg, a priori de type CSL ou aléatoire d'après leur morphologie, ont également un comportement commun caractérisée par une diminution plus ou moins marquée de leur profondeur à l'état passivé. La variabilité de la diminution mesurée, pouvant aller jusqu'à être nulle voire une très légère augmentation, pourrait traduire une différence de comportement local le long du jdg si la structure de celui-ci venait à varier localement.

L'augmentation de profondeur mesurée dans la région d'émergence des jdg après passivation peut s'expliquer par la formation d'une couche passive moins épaisse voire d'épaisseur nulle au point d'émergence des jdg par rapport aux grains adjacents. Les jdg montrant ce comportement seraient moins réactifs vis-à-vis de la consommation de matière nécessaire à la formation du film passif que les grains qui les entourent. La passivation serait dans ce cas plus efficace au jdg qu'à la surface des grains environnants. Au contraire la diminution de profondeur mesurée dans la région d'émergence des jdg traduirait la formation d'une couche passive plus épaisse suite à une passivation moins efficace et une consommation de matière plus importante à l'émergence des jdg qu'à la surface des grains environnants. Ces jdg seraient donc plus réactifs vis-à-vis de la passivation. Bien entendu l'absence de variation de profondeur du jdg correspondrait à la formation d'une couche passive d'épaisseur semblable à celle formée sur les grains adjacents et donc à une même réactivité vis-à-vis de la passivation.

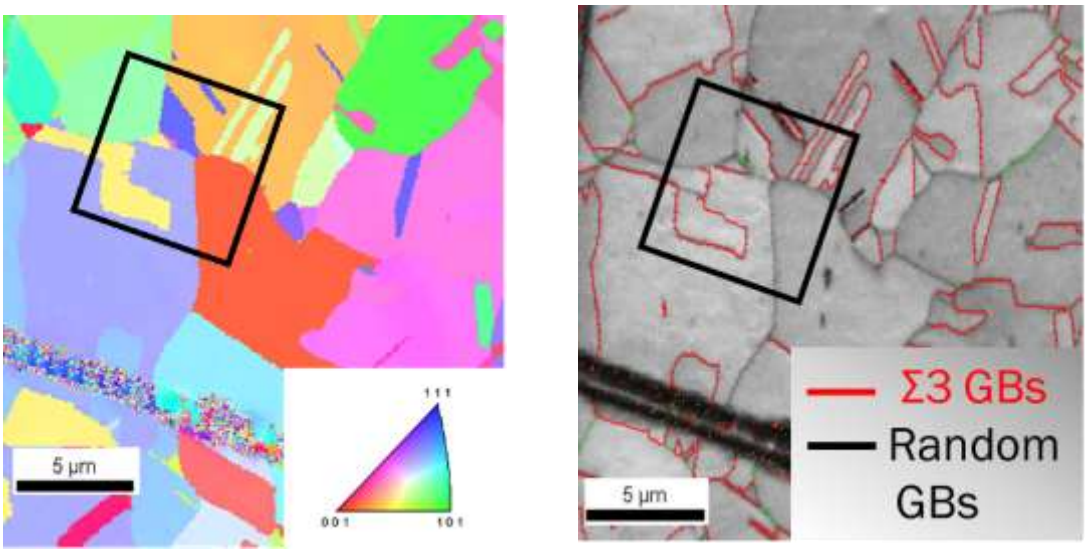
Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la dissolution du cuivre à l'état actif, c.à.d. en l'absence de formation d'un film d'oxyde stable, était plus importante pour les jdg de type aléatoire que pour les jdg de type CT. De plus, nous avons montré que les jdg de type CT fortement déviés de leur géométrie idéale étaient plus réactifs que ceux faiblement déviés. La dissolution étant une étape préliminaire de la passivation car impliquant également l'oxydation des atomes de cuivre, ces résultats peuvent expliquer le comportement des jdg vis-à-vis de la passivation. En effet, nous pouvons considérer que le phénomène de passivation consommerait plus de cuivre aux jdg les plus réactifs vis-à-vis de la dissolution et donc conduirait à la formation de couche passive plus épaisse aux jdg de type aléatoire ou de type CT fortement déviés qu'au jdg de type CT faiblement déviés.

Ainsi les analyses EBSD de cette surface de cuivre microcristallin s'avèrent indispensables pour affiner la détermination des paramètres responsables des modifications de comportement vis-à-vis de la passivation d'un jdg à un autre et le long d'un même jdg.

4.3.2 Caractérisation EBSD

L'analyse par EBSD de la zone analysée précédemment par ECSTM a pour but de relier la réactivité de chaque site de mesure des jdg à leur type et paramètres géométriques locaux et leur environnement cristallographique.

La surface et son champ d'observation local caractérisés par ECSTM et discutés ci-dessus ont pu être micro marqués après l'analyse ECSTM puis repositionnés après transfert *ex situ* pour l'analyse EBSD. Les cartographies IPF (inverse pole figure) et IQ (image quality) obtenues sont présentées sur la Figure 4.12.



(a) **(b)**

Figure 4.12 : cartographie EBSD du cuivre microcristallin incluant la zone analysée par ECSTM et présentée Figure 4.8 : (a) image IFP et (b) image IQ. Le champ d'observation STM est marqué par un carré

La cartographie IPF révèle que tous les grains observés par ECSTM sont orientés différemment. Les grains 3 et 7 sont les seuls à posséder une orientation globale relativement proche d'un pôle du triangle stéréographique, respectivement (111) et (001). Tous les autres grains sont fortement désorientés par rapport aux orientations simples. À noter que les sous grains A et B ont une même orientation différente de celle du grain matrice 2 et que le sous grain C a la même orientation que le grain 3.

La cartographie IQ révèle que les jdg inclus dans le champ d'observation ECSTM sont soit de type aléatoire (colorié en gris sur l'image IQ) soit de type $\sum 3$ avec une désorientation globale proche de 60° (colorié en rouge sur l'image IQ). Un seul jdg de type CSL $\sum 9$ (colorié en vert sur l'image IQ) est présent. Cette cartographie confirme la prépondérance des jdg de type CSL $\sum 3$ dans les matériaux *cfc*.

Concernant les sites de mesures indexés sur les Figures 4.8 à 4.10 et dont la réactivité vis-à-vis de la passivation a été discutée ci-dessus, ils correspondent tous, selon la cartographie IQ, à des jdg de type $\sum 3$ avec une désorientation globale proche de 60° à l'exception du site 1 qui correspondrait à un jdg de type CSL $\sum 9$. Les variations de réactivité mesurées sur ces sites ne peuvent donc être liées uniquement au type de jdg et une analyse locale de la désorientation et de la déviation des jdg

doit donc être réalisée sur les 16 sites pour discuter plus précisément l'origine des variations de réactivité observées. Le Tableau 4.1 compile les résultats des analyses locales des données EBSD.

Tableau 4.1 : Type de jdg et angles de désorientation et déviation mesurés localement par EBSD, et variation de profondeur et réactivité par rapport aux grains environnants après passivation dans le domaine Cu(I) mesurés par ECSTM pour les 16 sites identifiés sur les Figures 4.8 à 4.10.

Site	Type	Désorientation (°)	Déviation (°)	Variation de profondeur après passivation	Réactivité par rapport aux grains adjacents
1	R	--		↓	+
2	R	--		↓	+
3	∑3	59,8	0,4	↓	+
4	∑3	59,7	0,4	↑	–
5	∑3	59,5	0,5	≈	≈
6	∑3	59,6	1	↓	+
7	∑3	60	0,3	≈	≈
8	∑3	59,9	0,3	≈	≈
9	∑3	59,4	0,5	↓	+
10	∑3	59,6	0,4	↓	+
11	∑3	59,8	0,4	↓	+
12	∑3	60	0,3	↑	–
13	∑3	60	0,1	≈	≈
14	∑3	60	0,2	↑	–
15	∑3	60	0,3	↑	–
16	∑3	60	0,3	↑	–

L'analyse locale EBSD révèle que le site 1 entre les grains 8 et 9 est de type aléatoire contrairement à ce qu'indique la cartographie globale IQ le classant comme de type ∑9. Ce site est donc fortement éloigné de la géométrie théorique des ∑9. Ce type aléatoire du jdg explique sa forte réactivité vis-à-

vis de la passivation et donc la diminution de profondeur enregistrée à son émergence engendrée par la formation d'une couche passive plus épaisse que sur les grains adjacents.

Le long du jdg délimitant les grains 4 et 8, l'analyse locale EBSD révèle que le site 2 est également de type aléatoire contrairement dans ce cas aussi à la mesure globale de la cartographie IQ qui le classifie comme ∑3. C'est là aussi l'explication de la forte réactivité vis-à-vis de la passivation mesurée par ECSTM.

Toujours le long du jdg délimitant les grains 4 et 8, les autres sites (3 à 6) sont tous de type ∑3 en accord avec la mesure globale de la cartographie IQ avec toutefois une déviation plus ou moins forte par rapport à la coïncidence parfaite (désorientation de 60° et déviation de 0°). Le site 6 est celui qui présente la plus forte valeur de déviation (1°), ce qui permet d'expliquer sa relativement forte réactivité vis-à-vis de la passivation par rapport aux grains environnants et donc la diminution de profondeur enregistrée à son émergence. Pour les sites 3 à 5 qui présentent une déviation locale plus faible (0,4-0,5°), la variabilité des comportements observés par rapport aux grains environnants, diminution ou augmentation de profondeur du jdg mesurées à la limite des domaines d'incertitude ou absence de variation, suggère que la réactivité du jdg vis-à-vis de la passivation est similaire à celle des grains environnants.

Le long du jdg délimitant les grains 4 et 6, l'analyse locale EBSD révèle que les sites 7 à 11 sont tous de type ∑3 en accord avec la mesure globale de la cartographie IQ. La déviation locale par rapport à une coïncidence ∑3 parfaite n'excède pas 0,5°, ce qui impliquerait une réactivité du jdg vis-à-vis de la passivation là aussi similaire à celle des grains environnants. C'est effectivement le comportement observé par ECSTM sur les sites 7 et 8. Toutefois, une baisse de profondeur du jdg est observée sur les sites 9 à 11, impliquant la formation d'une couche passive plus épaisse et donc une plus forte réactivité par rapport aux deux grains environnants. Or l'examen de la Figure 4.8 montre que ces sites correspondent à une morphologie locale non rectiligne du jdg contrairement aux sites 7 et 8. Ainsi la présence de décrochement dans le plan du jdg, et donc de l'accumulation locale de dislocations de désorientation le long du jdg, pourrait expliquer le comportement observé sur les sites 9 à 11 par ECSTM.

Notons que pour les sites 3 à 11 discuté ci-dessus, les valeurs des angles désorientation des jdg sont comprises entre 59,4 et 59,9° en accord avec le critère de Brandon [Brandon, 1966]. En effet, celui prédit un angle de tolérance maximum de 8,67° pour les jdg CSL ∑3 et donc une valeur seuil

de 51,33°. Ainsi, la désorientation locale selon le critère de Brandon ne peut être avancée pour expliquer le comportement plus ou moins réactif de jdg de même type ∑3 vis-à-vis de la passivation. Des critères plus précis doivent être considérés comme le montrent nos résultats.

Concernant les jdg délimitant le grain 2 et les sous grains A et B, l'analyse locale EBSD révèle que les sites 12 à 16 sont tous de type ∑3 et respectent une désorientation parfaite de 60° des jdg ∑3 de torsion. Ces jdg sont donc bien des joints de macle (jdg de type CT) comme leur disposition parallèle au sein du grain 2 le laissait supposer. L'angle de déviation mesuré sur les sites 12 à 16 n'excède pas 0.3°. Ainsi ces mesures EBSD locales confirment les conclusions faites précédemment, à savoir que la couche passive formée à l'émergence de joints de macle est moins épaisse que celle formée sur les grains environnants du fait d'une réactivité relativement plus faible localement.

Dans le chapitre précédent, où les propriétés de résistance à la corrosion par dissolution active ont été étudiées, nous avons observé qu'au-delà d'une valeur seuil de déviation (> 1,7°) l'introduction de segments (ou marches) de désorientation dans le plan de jdg ∑3 et l'augmentation d'énergie associée contribuaient à déstabiliser localement le jdg pour le rendre sensible à l'amorçage de la corrosion intergranulaire à l'échelle nanométrique. Dans le cas présent, où les propriétés de passivation des jdg dans le domaine Cu(I) ont été étudiées, nos résultats indiquent que les jdg ∑3 se passivent différemment des grains adjacents pour des valeurs de déviation inférieures à 1,7°. Les jdg sont plus réactif vis-à-vis de la formation de la couche passive Cu(I) par rapport aux grains adjacents à partir d'une valeur seuil de déviation de 0,4-0,5°. En deçà de cette valeur, nous avons observé un comportement soit identique soit moins réactif que celui des grains adjacents. Lorsque le jdg possède les caractéristiques des joints de macle, il est moins réactif vis-à-vis de la formation de la couche passive Cu(I).

4.4 Exploitation des données locales et comparaison avec le comportement électrochimique global

Dans cette partie nous nous proposons d'appliquer un modèle d'exploitation des données locales obtenues par ECSTM et des données globales obtenues par voltamètrie pour mieux rationnaliser les propriétés de passivation des jdg. Ce modèle est basé sur les variations des niveaux de surface

et d'interface métal/oxyde aux grains et aux jdg entre état métallique, état passivé et état réduit [Chen 2015, Chen 2106]. Il est présenté sur la Figure 4.13.

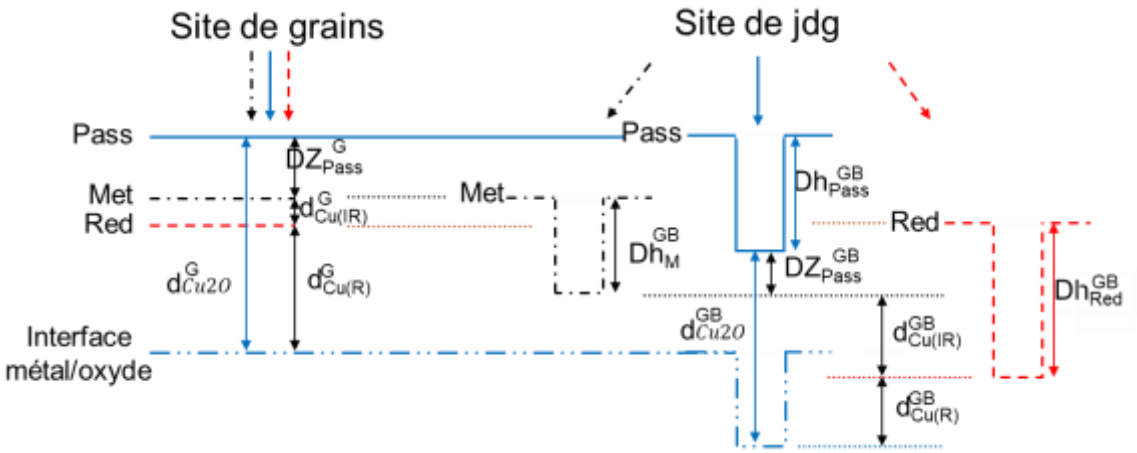


Figure 4.13 : Modèle de variations des niveaux topographiques de surface et d'interface métal/oxyde aux grains et aux jdg entre état métallique initial, état passivé et état réduit après décomposition de la couche passive [Chen, 2015].

L'épaisseur de la couche passive formée sur les grains (δ_{pass}^{G}) et à l'émergence des jdg (δ_{pass}^{GB}) peut se décrire de la façon suivante :

$$\delta_{pass}^{G(GB)} = \Delta z_{Pass}^{G(GB)} + \delta_{Cu(IR)}^{G(GB)} + \delta_{Cu(R)}^{G(GB)} \qquad \text{Eq. 4.1}$$

où le premier terme, $\Delta z_{Pass}^{G(GB)}$, est la différence de niveau topographique de surface entre état métallique et état passivé aux grains (G) ou jdg (GB). Le deuxième terme, $\delta_{Cu(IR)}^{G(GB)}$, est l'épaisseur de cuivre métallique consommé de façon irréversible (par exemple dissous) aux grains ou jdg pendant la passivation. Cette épaisseur correspond à la différence de niveau topographique de surface entre état métallique initial et état métallique final après réduction de la couche passive. Le dernier terme de cette équation, $\delta_{Cu(R)}^{G(GB)}$, représente la quantité de cuivre métallique consommé de manière réversible aux grains ou jdg par formation de la couche passive.

L'épaisseur de la couche passive formée sur les grains, δ_{pass}^{G}, peut être obtenue par exploitation du voltammogramme obtenu lors du traitement cathodique de réduction. En effet, nous considérons que les traitements électrochimiques(CV) de passivation et réduction représentent des phénomènes macroscopiques essentiellement associés au comportement des grains puisque la totalité de la

surface réagit et la fraction de surface associée au réseau de jdg est estimée à 2% (cf. § 3.1). La Figure 4.14 présente le voltammogramme obtenu lors de la réduction de la couche passive étudiée ci-dessus au § 4.3. L'intégration du pic de réduction cathodique de la couche d'oxyde Cu(I) permet d'extraire la densité de charge ($Q_{CI} = 483{,}9\ \mu C/cm^2$) et, en utilisant l'Eq. 3.1, l'épaisseur de la couche passive en supposant la formation de Cu_2O (V_M = 23,9 $cm^3\ mol^{-1}$, z = 1). La valeur obtenue dans ce cas est $\delta^G_{pass} = 0{,}6\ nm$.

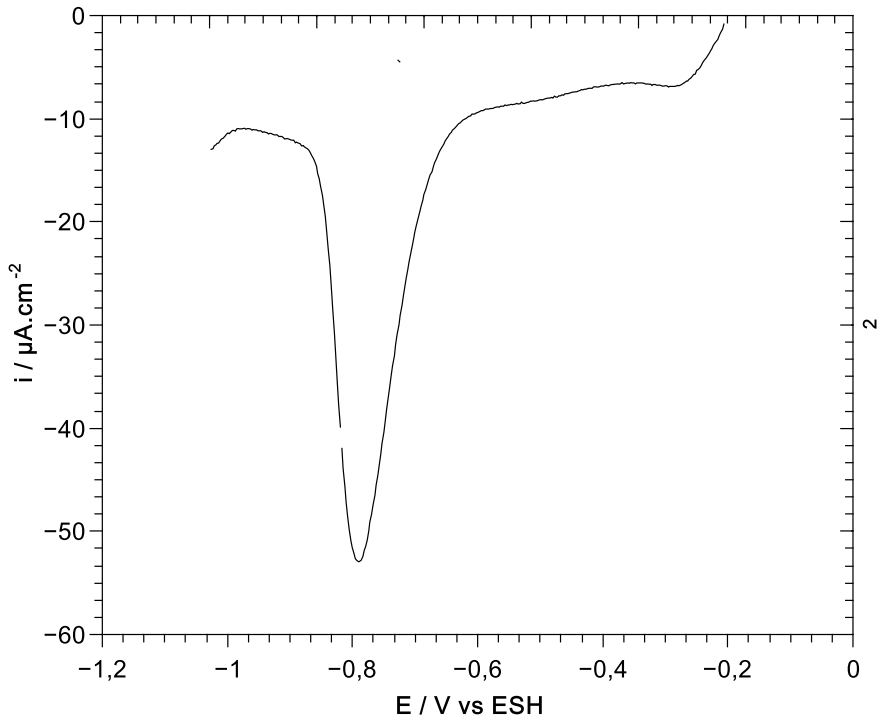


Figure 4.14 : voltampérogramme de réduction de la couche passive Cu(I) formée à -0,1 V/ESH réalisé en cellule ECSTM sur cuivre microcristallin dans NaOH 0,1M (dE/dt = 20 mV/s)

Le terme $\delta^G_{Cu(IR)}$ correspond à l'épaisseur équivalente de cuivre irréversiblement dissous lors de la passivation des grains. Il peut être obtenu à partir d'un voltammogramme obtenu lors d'un cycle continu de passivation puis réduction de la surface (cf. Figure 4.3). En effet, la différence entre la charge totale de passivation et la charge totale de réduction correspond à l'épaisseur de cuivre consommé de façon irréversible (cf. § 4.1.3). La valeur obtenue est $\delta^G_{Cu(IR)} = 0{,}14\ nm$.

L'épaisseur équivalente de cuivre consommée de façon réversible par la formation de la couche passive, $\delta^G_{Cu(R)}$, peut être calculée à partir de l'épaisseur de la couche passive en supposant la formation de Cu_2O et en utilisant le rapport de Piling-Bedworth pour cet oxyde ($PBR_{Cu_2O} = 1{,}68$) :

$$\delta_{Cu(R)}^{G} = \frac{\delta_{Cu_2O}^{G}}{PBR_{Cu_2O}} \qquad \text{Eq. 4.2}$$

La valeur obtenue est $\delta_{Cu(R)}^{G} = 0{,}35\ nm$ pour une couche passive de 0,6 nm d'épaisseur. Nous obtenons alors $\Delta z_{Pass}^{\boldsymbol{G}} = 0{,}15\ nm$ pour la différence de niveau topographique de surface entre l'état métallique et l'état passivé sur les grains.

Ces différentes valeurs sont des valeurs moyennes caractéristiques de l'ensemble des grains. Elles ne tiennent pas compte de variations locales qui pourraient résulter de la variété d'orientation cristallographique des grains sur nos échantillons qui présentent une texture aléatoire.

Pour les jdg, Δz_{Pass}^{GB} est la différence de niveau topographique au fond de la région d'émergence du jdg entre l'état métallique et l'état passivé. Cette grandeur peut se calculer à partir des profondeurs des jdg mesurées à l'état métallique (Δh_{met}) et à l'état passivé (Δh_{pass}). La relation est donnée par l'équation suivante (cf. Figure 4.13):

$$\Delta z_{Pass}^{GB} = \Delta z_{Pass}^{\boldsymbol{G}} + \Delta h_{met}^{GB} - \Delta h_{pass}^{GB} \qquad \text{Eq. 4.3}$$

$\delta_{Cu(IR)}^{GB}$ se calcule à partir de l'équation suivante (cf. figure 4.13):

$$\delta_{Cu(IR)}^{GB} = \Delta z_{red}^{G} + \Delta h_{red}^{GB} - \Delta h_{met}^{GB} \qquad \text{Eq. 4.4}$$

Dans le cas où la profondeur du jdg est supérieure à l'état réduit par rapport métallique ($\Delta h_{red}^{GB} > \Delta h_{met}^{GB}$), $\delta_{Cu(IR)}^{GB}$ correspond à l'épaisseur équivalente de cuivre irréversiblement dissous lors de la passivation des jdg. Dans ce cas la valeur de $\delta_{Cu(IR)}^{GB}$ est positive. Inversement, dans le cas où la profondeur du jdg est inférieure à l'état réduit par rapport métallique ($\Delta h_{red}^{GB} < \Delta h_{met}^{GB}$), $\delta_{Cu(IR)}^{GB}$ correspond à un excès de cuivre accumulé aux jdg après réduction. Dans ce cas la valeur de $\delta_{Cu(IR)}^{GB}$ peut être négative.

Enfin, le terme $\delta_{Cu(R)}^{GB}$ ne peut être déduit à partir des profondeurs des jdg mesurées dans les trois états de surface étudiés. Cependant, nous pouvons le calculer en supposant que le rapport entre la variation de niveau topographique de surface et la quantité de cuivre réversiblement consommé par passivation est le même aux jdg que pour les grains.

$$\frac{\Delta z_{Pass}^{GB}}{\delta_{Cu(R)}^{GB}} = \frac{\Delta z_{Pass}^{G}}{\delta_{Cu(R)}^{G}} \qquad \text{Eq. 4.5}$$

Les valeurs de $\Delta z_{Pass}^{G(GB)}$, $\delta_{Cu(IR)}^{G(GB)}$ et $\delta_{Cu(R)}^{G(GB)}$ ont été calculées pour les données présentées et discutées ci-dessus (cf. § 4.3). La Figure 4.15 présente sous forme d'histogramme les valeurs moyennes obtenues pour les grains à partir des données électrochimiques et les valeurs locales correspondant aux 16 sites d'analyse des jdg et déduites des mesures de profondeurs des jdg.

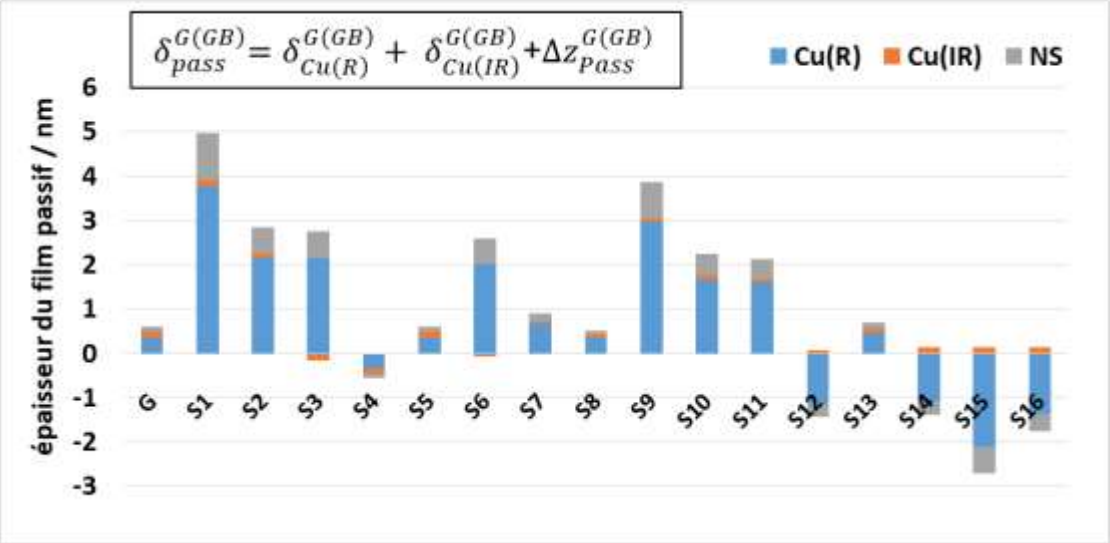


Figure 4.15 : histogramme des valeurs d'épaisseur équivalente de la couche passive et de cuivre consommé de façon réversible et irréversible lors de la passivation aux grains et aux joints de grains pour la passivation dans le domaine Cu(I. Les 16 sites d'analyse des jdg correspondent à ceux indexés sur les Figures 4.8 à 4.10.

Du point de vue de la variation de l'épaisseur de la couche passive formée aux jdg, nous retrouvons dans cet histogramme les trois mêmes groupes que ceux déjà identifiés sur la base de la variation de profondeur des sites analysés (cf. Figure 4.11 et Tableau 4.1). En effet, pour les sites dont la profondeur diminue après passivation (sites 1-3, 6 et 9-11), nous remarquons que la couche passive est effectivement plus épaisse par rapport à celle formée sur les grains et calculée à partir des données électrochimiques. La consommation réversible de cuivre pour former la couche passive est également plus grande dans ces sites par rapport à celle sur les grains. Dans les sites de jdg dont la profondeur ne varie pas après passivation (sites 5, 7, 8 et 13), le modèle confirme que l'épaisseur de la couche passive ainsi que la quantité de cuivre consommé de façon réversible sont voisines de celles calculées sur les grains à partir des données électrochimiques. Enfin pour sites 4, 12 et 14-16, le modèle donne des valeurs négatives d'épaisseur de la couche passive ainsi que d'épaisseur

de cuivre consommé da façon réversible en accord avec le fait que la profondeur mesurée localement par rapport aux grains environnants augmente. Les jdg décrits par ces sites sont donc bien moins réactifs que les grains environnants mais aussi que le grain moyen dont le comportement est déduit des données de voltamètrie. L'analyse locale EBSD a permis de confirmer que ces sites sont associés à des joints de macle délimitant des sous grains et dont le plan est très proche de la géométrie idéale des jdg CSL $\sum 3$ et incluant donc très peu de défauts cristallins à leur émergence (angle de déviation $\leq 0{,}3°$). Ainsi les joints de macle parfaitement ou quasi parfaitement orientés semblent être moins réactifs vis-à-vis de la passivation dans le domaine Cu(I) que les grains de cuivre dont la texture d'orientation est aléatoire.

L'histogramme présenté sur la figure 4.15 permet également de discuter l'épaisseur équivalente de cuivre consommée de façon irréversible à l'émergence des jdg. Les valeurs calculées sont voisines de celles mesurées sur les grains grâce aux données électrochimiques pour tous les sites de mesure des jdg. Ainsi, aucun des sites de jdg ne se caractérise par une dissolution préférentielle locale par rapport au comportement moyen des grains. Ce comportement est différent de celui observé en milieu acide en l'absence de formation de couche passive tel que nous l'avons étudié au Chapitre 3. Les valeurs négatives de dissolution irréversible mesurées sur certains sites (sites 3, 4 et 6) suggèrent un excès de cuivre relocalisé dans ces sites après réduction de la couche passive.

4.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé la topographie locale de la surface du cuivre microcristallin *in situ* par ECSTM en milieu alcalin NaOH 0,1 M. Des images d'une même zone locale d'intérêt, incluant grains et jdg, ont été réalisées dans trois états de la surface : (i) métallique après réduction de la couche d'oxyde natif formé à l'air puis (ii) passivé par la formation d'une couche d'oxyde de cuivre Cu(I) et enfin (iii) de nouveau métallique après réduction cathodique de la couche passive Cu(I).

Deux séries complètes d'images ECSTM ont été présentées et discutées, l'une étant complétée par l'analyse locale par EBSD de la zone d'intérêt caractérisée par ECSTM. Les données obtenues ont permis de discuter les propriétés de passivation dans le domaine Cu(I) de jdg de type aléatoire et

de jdg de type ∑3 ayant des caractéristiques géométriques plus ou moins proches de celles de joints de macles parfaits (jdg de type CT).

Les données ECSTM ont permis de mettre en évidence le phénomène de passivation se produisant aux jdg. Il se caractérise pour la plupart des jdg par une diminution de la profondeur de la région topographique d'émergence des jdg du fait de la formation d'une couche passive localement plus épaisse que sur les grains adjacents. Ce comportement traduit le caractère plus réactif des jdg à l'émergence desquels la consommation de cuivre par oxydation anodique est plus importante que sur les grains environnants. Comme dans le cas de la dissolution à l'état actif, la réactivé du cuivre conduisant à la formation d'un oxyde Cu(I) est plus grande aux jdg de type aléatoire qu'aux jdg de type CSL ∑3. La dissolution irréversible de cuivre accompagnant la formation de la couche passive Cu(I) est sensiblement identique aux jdg que celle mesurée globalement par électrochimie et correspondant au comportement des grains.

Le couplage des analyses locales par ECSTM et EBSD a permis d'affiner l'étude des propriétés de passivation des jdg de type ∑3 plus ou moins déviés par rapport à la coïncidence parfaite d'un joint de macle. Les joints de type ∑3 les moins déviés ont été observés à l'interface entre grains principaux et sous grains. Pour un angle de déviation inférieur à 0,3-0,4°, ils se caractérisent par la formation d'une couche passive moins épaisse à leur émergence que sur les grains adjacents et sur l'ensemble de la surface, traduisant le caractère moins réactif de ces jdg vis-à-vis de la formation de Cu(I), comme pour la dissolution à l'état actif. Pour des valeurs de l'angle de déviation supérieures à 0,4-0,5°, le comportement est soit identique à celui des grains environnants et de l'ensemble de la surface soit semblable à celui des jdg aléatoires avec formation d'une couche passive localement plus épaisse.

Chapitre 5
Passivation du cuivre par l'oxyde cuivrique Cu(II) à l'émergence des joints de grains

Dans ce chapitre nous discutons les résultats de l'étude des phénomènes de passivation observés à l'émergence des jdg du cuivre microcristallin dans le domaine d'oxydation anodique Cu(II) et de formation d'une couche passive duplex Cu(I)/Cu(II). De la même manière que dans les Chapitres 3 et 4, la réduction des couches d'oxyde natif après préparation de surface ainsi que les changements d'état de la surface ont été réalisés par le biais du contrôle de la polarisation de la surface dans la cellule électrochimique ECSTM. La réactivité préférentielle des jdg se traduit par d'éventuels changements de profondeur de leurs régions d'émergence déduits des mesures ECSTM de la topographie de surface et de ses variations. Le protocole de couplage des analyses ECSTM et EBSD de la même région locale de la surface a été appliqué sans toutefois que le repositionnement EBSD puisse être réalisé, nous privant du complément EBSD pour l'interprétation des données présentées dans ce chapitre.

5.1 Caractérisation électrochimique

Comme pour l'étude de la passivation dans le domaine Cu(I), nous avons travaillé en milieu NaOH à 0,1 M à pH=13. La caractérisation électrochimique a été effectuée dans la cellule ECSTM.

5.1.1 Réduction de la couche d'oxyde natif

Dans un premier temps la surface est exposée à l'électrolyte au potentiel de circuit ouvert (E_{OCP} = -0,05 V/ ESH). Durant le transfert de l'échantillon de l'étape d'électropolissage jusqu'à son immersion en cellule électrochimique, une couche d'oxyde natif est formée en surface. Afin de caractériser la

surface de l'échantillon à l'état métallique (avant d'oxyder la surface par polarisation anodique contrôlée), il nous faut décomposer cet oxyde natif. La réduction de l'oxyde natif se fait par balayage du potentiel de la valeur de circuit ouvert jusqu'au seuil du dégagement d'hydrogène gazeux (H_2) à -1,1 V/ESH. Le balayage retour est arrêté à un potentiel de -0,6 V/ESH correspondant à l'état métallique du cuivre. Le voltammogramme obtenu présente alors un pic cathodique de forte intensité correspondant à la réduction des oxydes de cuivre présents dans le film natif (cf. Figure 5.).

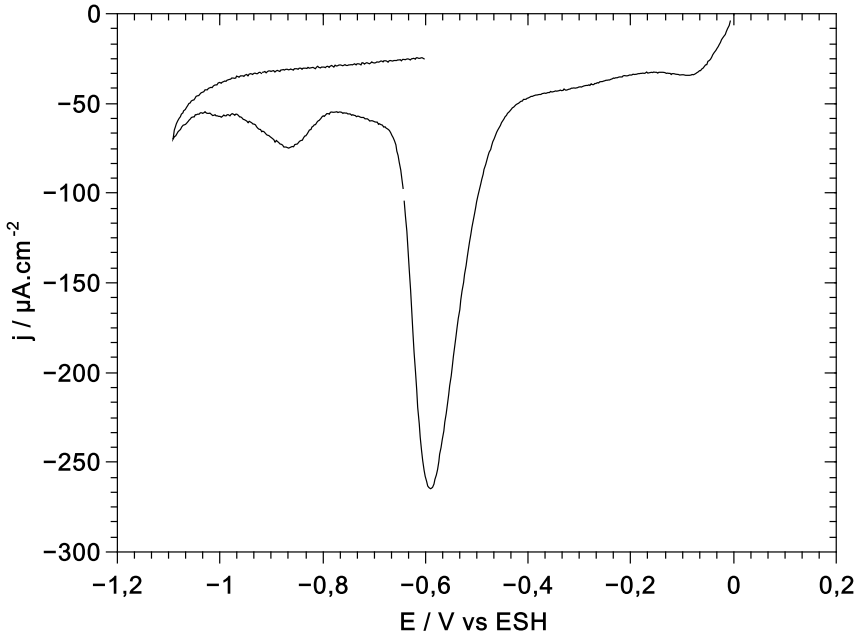


Figure 5.1 : Prétraitement cathodique en cellule ECSTM de réduction de l'oxyde natif sur cuivre microcristallin dans NaOH 0,1 mM, pH 13 (dE/dt = 20 mV/s). Voltampérogramme correspondant au cycle de -0,03 V à -1,1 V puis -0,6 V.

Ce cycle de balayage du potentiel est ensuite répété depuis la valeur de -0,6 V/ESH jusqu'à ce que le voltamogramme ne montre aucun pic de réduction, ce qui signifie que la totalité de l'oxyde natif a été réduite. Généralement, deux cycles permettent la réduction totale de la couche d'oxyde natif (*cf. §* 4.1.1). Le potentiel est ensuite maintenu à une valeur de -0,6 V/ESH pour laquelle la surface est à l'état métallique.

À partir de la valeur de densité totale de charge de réduction mesurée dans cette expérience ($1684\ \mu C/cm^2$), l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde natif est estimée à 2.08 nm en supposant la formation d'oxyde cuivreux Cu(I) (Cu_2O) uniquement. Cette valeur, inférieure à celle

discutée au Chapitre 4, montre la variabilité de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée *ex situ* après préparation de la surface.

5.1.2 Formation des oxydes duplex Cu(I)/Cu(II)

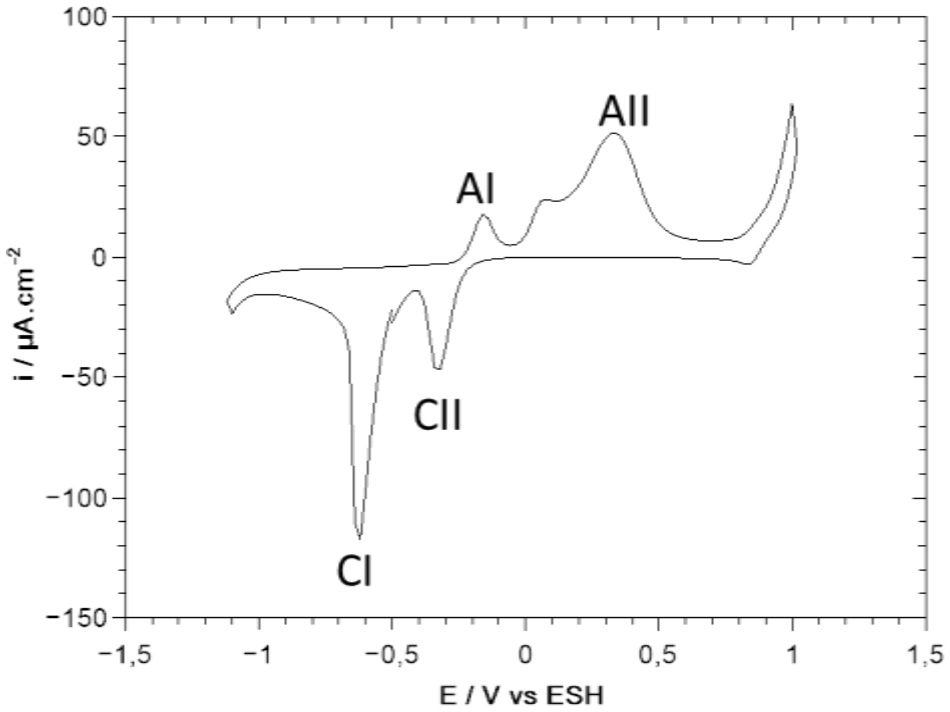


Figure 5.2 : voltampérogramme réalisé entre –1,2 et 0,9 V/ESH en cellule ECSTM sur cuivre microcristallin dans NaOH 0,1 M (dE/dt = 20 mV/s)

La Figure 5.2 présente un voltamogramme complet du cuivre réalisé entre dégagement d'hydrogène à la borne cathodique et dégagement d'oxygène à la borne anodique. Il comporte deux pics anodiques principaux (AI et AII) associés à la formation d'une couche duplex constituée d'oxydes Cu(I) et Cu(II) ($Cu_2O/CuO, Cu(OH)_2$) ainsi que deux pics cathodiques (CI et CII) associés à la réduction de ces oxydes [$Strehblow, 1980$].

Comme décrit au Chapitre 4 (*cf.* § 4.1.2), nous pouvons calculer l'épaisseur des couches constituant le film passif duplex à partir des charges de réduction mesurées pour les pics cathodiques CI et CII ($Q_{CII} = 1263\ \mu C.$ et $Q_{CI} = 1748\ \mu C.cm^{-2}$). Nous trouvons pour cette expérience les valeurs suivantes : $\delta_{CuO} = 1{,}6\ nm$, $\delta_{Cu(OH)_2} = 3{,}8\ nm$ et $\delta_{Cu_2O} = 0{,}6\ nm$. Les valeurs obtenues

sont identiques à celles ($\delta_{CuO} = 1{,}6\ nm$, $\delta_{Cu(OH)_2} = 3{,}7\ nm$) discutées au Chapitre 4 pour la couche d'oxyde Cu(II) et légèrement inférieures pour la couche d'oxyde Cu(I) ($\delta_{Cu_2O} = 1\ nm$).

Les densités de charge anodique totale et de charge cathodique totale mesurées en excluant les dégagements d'oxygène et d'hydrogène sont respectivement de $3980\ \mu C.cm^{-2}$ et de $3011\ \mu C.cm^{-2}$. La différence entre charge anodique de passivation et charge cathodique de réduction est de $969\ \mu C.cm^{-2}$. Comme précédemment, elle est attribuée au phénomène de dissolution du cuivre qui accompagne la formation de la couche passive [Strehblow, 1980]. La valeur obtenue correspond à la dissolution d'une épaisseur équivalente de 0.71 nm de cuivre métallique, soit 3,4 MC de cuivre orienté (111), dans les conditions de réalisation du voltammogramme. C'est légèrement supérieur aux quantités (0,51 nm soit 2,5 MC) discutées au Chapitre 4.

Suivons le même raisonnement qu'au Chapitre 3 (*cf. §* 3.1) et essayons de corréler cette quantité de cuivre dissous avec la fraction de surface occupée par le réseau de jdg. Cette dernière a été estimée à 2% à partir des données EBSD de taille moyenne des grains (1,4 µm) pour un réseau de jdg carré et en supposant une largeur moyenne de 14 nm pour l'émergence des jdg en surface. Ainsi, si seul le réseau de jdg s'était dissous lors de cette expérience de passivation dans le domaine Cu(II), l'épaisseur équivalente de cuivre dissout aux jdg serait de 35.5 nm. Si seuls les jdg aléatoires et les jdg CSL non Σ3, dont la fraction est de 34% selon les mesures EBSD, s'étaient dissous, cette valeur d'épaisseur équivalente dissoute serait de 104 nm. Ces valeurs élevées ne sont pas compatibles avec une dissolution irréversible se produisant uniquement à l'émergence en surface du réseau de jdg lors de la passivation dans le domaine Cu(II). En effet les variations de profondeur mesurées à l'émergence des jdg par STM n'excèdent pas 1,5 nm (*cf. §* 5.2.2). Ainsi nous pouvons conclure que la dissolution irréversible induite par la passivation dans le domaine Cu(II) est un phénomène se produisant sur l'ensemble de la surface incluant grains et jdg et non exclusivement à l'émergence du réseau de joints de grains.

5.2 Etude ECSTM de la passivation dans le domaine Cu(II)

Dans cette partie, nous discutons l'étude de la passivation des jdg dans le domaine Cu(II) à partir des variations de topographie mesurées à leurs émergences en surface. Le protocole que nous avons appliqué est similaire à celui adopté pour l'étude de la passivation dans le domaine Cu(I). Il

consiste à réaliser des séries de trois images ECSTM sur une même zone d'intérêt et incluant des jdg : (i) une première image de la surface à l'état métallique après réduction de la couche d'oxyde natif, (ii) une deuxième image de cette même surface à l'état passivé dans le domaine Cu(II) puis (ii) une troisième image de la surface à l'état métallique après réduction de la couche passive (état réduit). Toutefois, l'application de ce protocole a engendré de nombreux échecs.

5.2.1 Echecs expérimentaux

Les nombreuses expériences ECSTM (un total de 48 pour la passivation dans le domaine Cu(II)) que nous avons tentées de réaliser en appliquant le protocole décrit ci-dessus ont échoué le plus souvent après le traitement de passivation de la surface. En effet, si l'obtention de l'état métallique initial et la caractérisation ECSTM de la surface dans cet état ont pu être régulièrement réalisés après préparation de la surface, si tant est que la pointe STM préparée est bonne et que la cellule ECSTM est correctement montée, la caractérisation ECSTM de la même surface à l'état passivé a le plus souvent échoué. Nous avons modifié le protocole de passivation de la surface pour obtenir des images de l'état passif mais toutefois avec un taux de succès qui reste faible.

Notre protocole d'étude requiert dans un premier temps de caractériser la surface de cuivre métallique initiale puis de la passiver et ensuite de la réduire tout en conservant la même zone d'intérêt de la surface dans le champ d'observation du microscope STM. La conservation de cette même zone d'intérêt nécessite de laisser la pointe STM engagée, c'est-à-dire en position de mesure du courant tunnel, sans toutefois que celle-ci ne balaye la surface. Or ce positionnement de la pointe, extrêmement proche de la surface (typiquement 1 à 2 nm), conduit à la perturber et la rendre inopérante lorsque la surface subit des transformations chimiques conséquentes impliquant plusieurs nanomètres d'épaisseur équivalente de matière.

La passivation dans le domaine Cu(II) s'accompagne de la dissolution du cuivre en ions Cu^{2+} avant la formation d'oxyde Cu(II). De plus, le film d'oxyde duplex Cu(I)/Cu(II) est plus épais que le film formé dans le domaine Cu(I), comme le montrent nos calculs réalisés sur la base de voltammogrammes (*cf. §* 4.1.2 et 5.1.2) et en accord avec les données de la littérature [Chen, 2015; Kunze, 2004; Strehblow, 1980]. Même si la passivation dans le domaine Cu(II) peut être obtenue par un saut de potentiel dans le domaine passif comme le montrent des études ECSTM précédentes

[Chen, 2015; Kunze, 2004;], ce protocole s'est avéré inadapté dans notre cas car conduisant systématiquement à la perte de la mesure STM et donc à l'impossibilité de réaliser des images de la surface passivée dans nos expériences. Il faudrait pouvoir désengager la pointe STM pour l'éloigner suffisamment de la surface lors du traitement de passivation. Toutefois toutes nos tentatives dans ce sens ont conduit à la perte partielle ou totale de la zone d'intérêt et des jdg précédemment caractérisés.

L'application d'un saut de potentiel dans le domaine passif induit une transformation soudaine de la surface et de la consommation du cuivre associée à la formation de la couche passive. Un balayage du potentiel permet de ralentir cette transformation qui va être d'autant plus lente que le balayage est lent. Toutefois, si le balayage est très lent, les phénomènes de dissolution transitoire perdurent et conduisent à la redéposition de produits de corrosion sur la surface plutôt qu'à une véritable passivation par transformation de l'état solide. Dans le but de pouvoir caractériser la surface à l'état passif sans perdre notre zone d'intérêt, nous avons choisi de passiver la surface par un balayage de potentiel à une vitesse de 20 mV/s. Ce protocole a permis d'obtenir des images de l'état passif dans le domaine Cu(II) toutefois avec un taux de succès moins important que pour la passivation dans le domaine Cu(I). Nous attribuons cette différence à la plus grande quantité de matière transformée pour produire la couche duplex Cu(I)/Cu(II).

Le traitement de réduction cathodique de la couche passive, bien que réalisé par balayage du potentiel, a également régulièrement entrainé la perte de la stabilité de la mesure STM et donc l'impossibilité de réaliser des images de la surface a l'état métallique final. Ce phénomène a réduit d'autant plus le taux de succès d'expériences ECSTM complètes, c'est-à-dire permettant d'obtenir des séries de trois images d'une même zone d'intérêt de la surface.

Nous présentons ci-après les résultats d'une expérience dans laquelle une zone d'intérêt incluant des jdg cohérents et aléatoires a pu être caractérisée à l'état métallique, à l'état passif dans le domaine Cu(II) et à l'état métallique après réduction de la couche passive.

5.2.2 Caractérisation de la passivation des jdg

La Figure 5.3 présente une image de la surface du cuivre microcristallin réalisée à un potentiel de -0,6 V/ESH auquel la surface de cuivre est à l'état métallique obtenu après réduction cathodique de

l'oxyde natif. Cette image ne présente aucune instabilité majeure qui pourrait gêner nos mesures locales de profondeur des régions d'émergence des jdg. On note également l'absence de rayure de polissage susceptible d'accroitre la rugosité locale. Cette image est relativement bien résolue et révèle des variations de contraste au sein des différents grains. Ainsi, nous constatons une topographie qui semble distinguer terrasses et marches au sein des grains avec des variations de grain à grain qui pourraient correspondre à des variations d'orientation cristallographique. En outre des ondulations de topographie au sein des grains indiquent que l'extrême surface des grains n'est pas plane à l'échelle des plans cristallographiques et varie localement au sein d'un même grain.

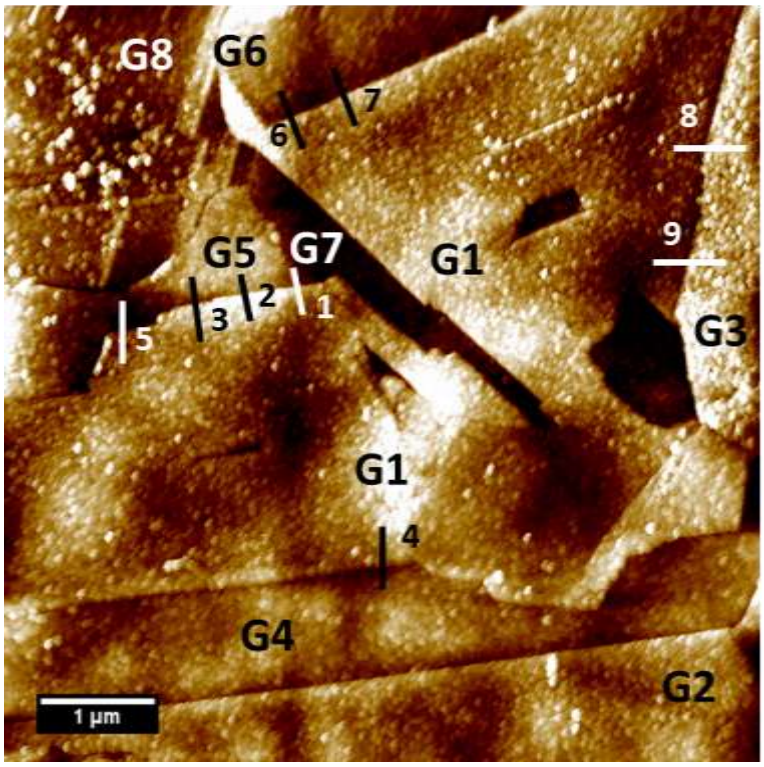


Figure 5.3 : Image topographique ECSTM de la surface du cuivre microcristallin à l'état métallique obtenue *in situ* dans NaOH 0,1 M à $E_s = -0{,}6\ V/ESH$ ($E_t = -0{,}6\ V/ESH$, $I_t = 1\ nA$, Δz = 7.7 nm).

Les différents grains identifiés sont indexés de G1 à G8 sur l'image. Sur la base des caractérisations EBSD présentées aux Chapitres 3 et 4, il nous est possible de classer les grains G4, G6 et G7 parmi les sous-grains. Grains et sous-grains semblent avoir quatre niveaux topographiques différents : (i) un premier niveau, le plus haut, pour les grains G1, G2 et G3, (ii) un deuxième pour le sous-grain

G4 et le grain G5, (iii) un troisième niveau pour le sous-grain G6 et (iv) un quatrième, le plus bas, pour le sous-grain G7. D'autres sous-grains dans le grain 1 semblent être à ce quatrième niveau.

De nombreux jdg délimitent les grains et sous-grains dans la zone imagée. Ils émergent en surface selon une géométrie rectiligne ou courbe. Nous remarquons aussi la présence de joints de macle caractérisés par des jdg rectilignes et parallèles délimitant le sous-grain G4 dans la partie basse de l'image et le sous-grain G6 dans la partie haute de l'image. Nos mesures de profondeur des régions d'émergence des jdg ont pu être réalisées sur les sites indexés de 1 à 9 sur l'image. La mesure de profondeur du joint de macle délimitant le sous-grain G4 n'a pu être réalisée qu'au niveau d'un seul site indexé 4 sur l'image. Outre le site 4, les sites 6 et 7 correspondent probablement à l'émergence d'un joint de macle. Les sites 1-3 et 5 correspondent à un jdg comportant des segments droits séparés par des décrochements (ou crans) le long de son émergence en surface. Ces décrochements sont caractéristiques des jdg de type $\sum 3$; ils permettent de dévier l'orientation globale du plan du jdg de l'orientation théorique d'un jdg cohérent ((111) pour $\sum 3$). Plus le jdg est éloigné de sa géométrie parfaite plus son énergie est importante et plus il est susceptible de réagir différemment à son environnement. Les sites 8 et 9 correspondent à l'émergence d'un jdg courbe considéré comme de type aléatoire.

Dans cette expérience, nous avons passivé la surface par un balayage de potentiel d'une valeur de -0,6 V/ESH jusqu'à 0,2 V/ESH, valeur à laquelle la surface est recouverte d'un film duplex d'oxyde Cu(I)/Cu(II). Après caractérisation ECSTM de l'état passivé, la réduction de la surface a été réalisée par un balayage de potentiel de la valeur de 0,2 V/ESH jusqu'à la borne cathodique de -1,1 V/ESH puis retour à -0,6 V/ESH pour caractérisation de l'état métallique de la surface. La Figure 5.4 présente le voltamogramme de réduction de la surface.

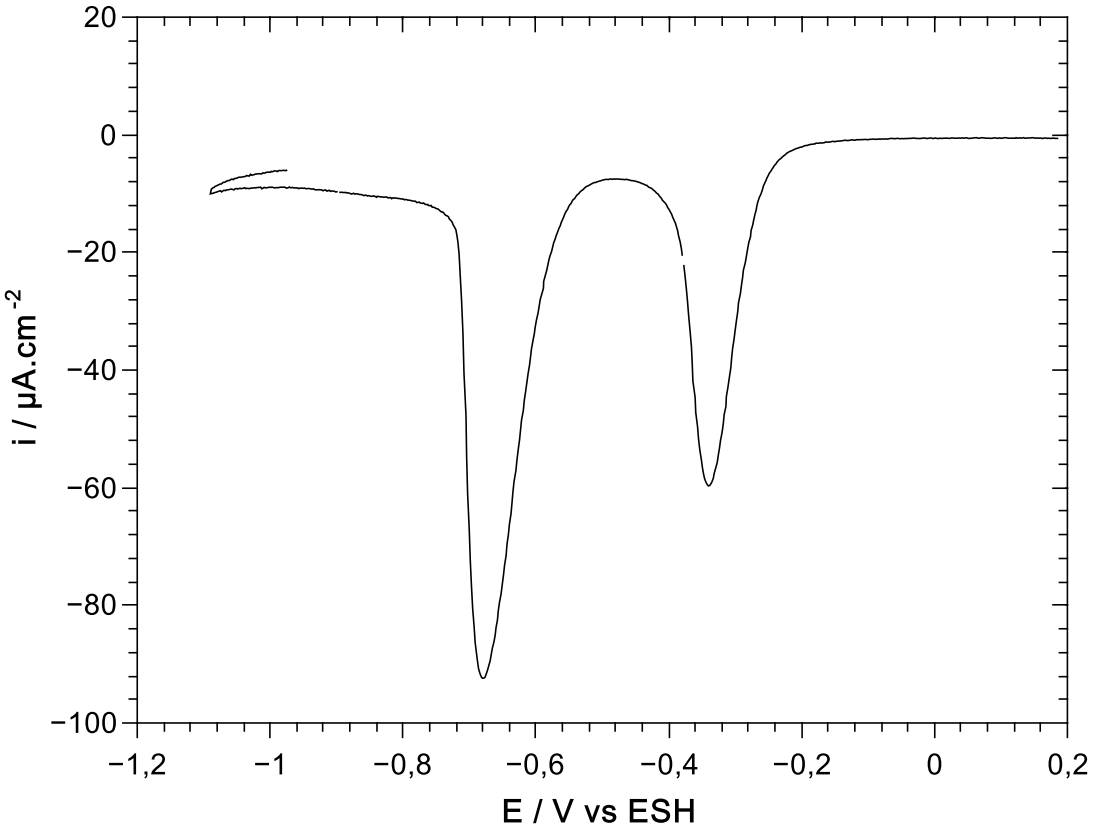


Figure 5.4 : voltampérogramme de réduction de la couche passive duplex Cu(I)/Cu(II) formée à 0,2 V/ESH réalisé en cellule ECSTM sur cuivre microcristallin dans NaOH 0,1M (dE/dt = 20 mV/s)

Ce voltamogramme présente bien deux pics de réduction : un premier pic CII associé à la réduction des ions Cu^{2+} en ions Cu^{+} et un deuxième pic CI associé à la réduction des ions Cu^{+} en cuivre métallique Cu^{0}. La charge Q_{CII} du pic CII est égale à 232 µC / cm^{-2} ce qui correspond à une couche CuO d'une épaisseur équivalente de 0,3 nm ou à une couche $Cu(OH)_2$ d'une épaisseur équivalente de 0,7 nm. La charge associée à la réduction de la couche d'oxyde Cu(I) (Cu_2O) correspond à la différence $Q_{CII} - Q_{CI} = 371{,}2\ \mu C\ /\ cm^{-2}$, soit une épaisseur équivalente de Cu_2O de 0.46 nm. Ces données électrochimiques décrivent bien évidemment le comportement macroscopique de la surface, incluant grains et jdg.

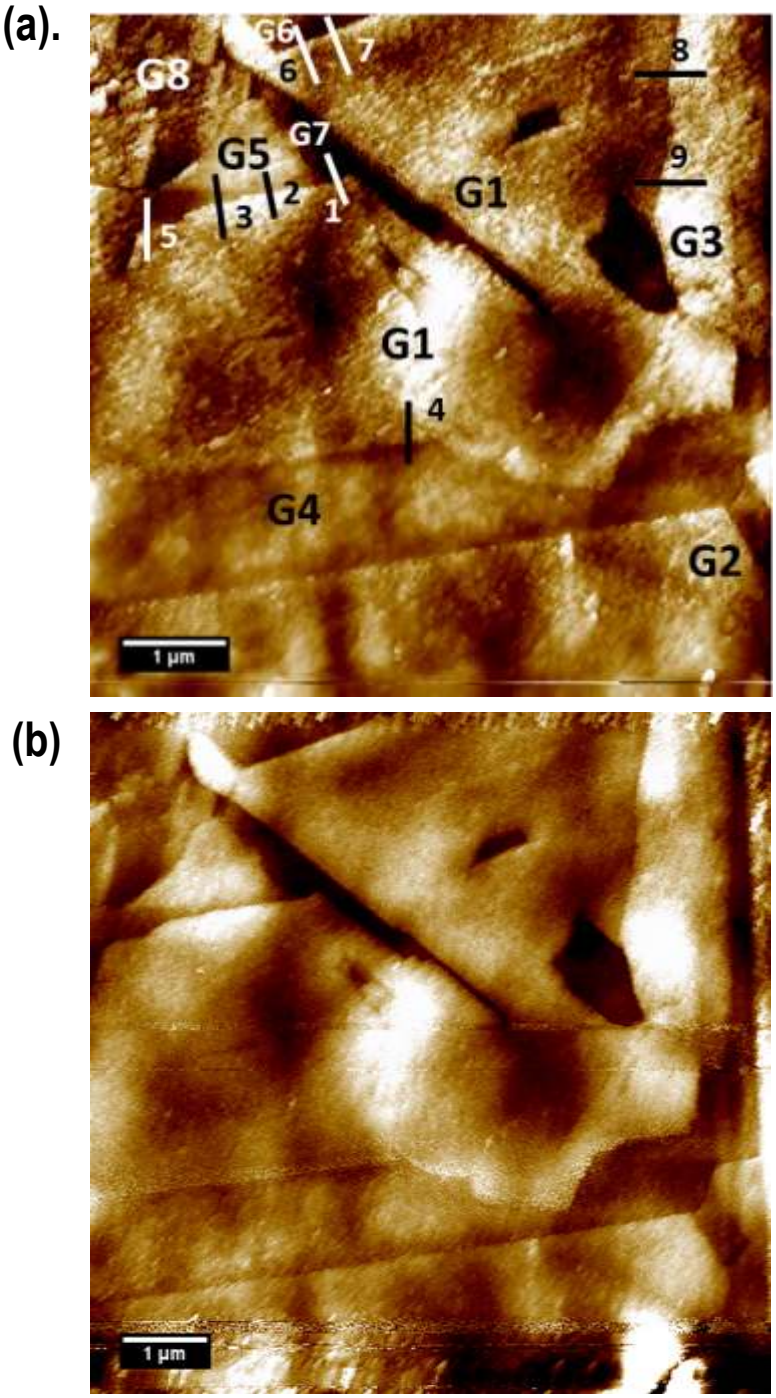


Figure 5.5 : images topographiques ECSTM de la surface du cuivre microcristallin obtenues *in situ* dans NaOH 0,1 M. (a) état passivé Cu(I)/Cu(II) à $E_s = 0{,}2\ V/ESH$ (E_t=−0,8 V, I_t= 2 nA, Δz = 7.5 nm), (b) état métallique à $E_s = -0{,}6\ V/ESH$ après réduction de l'état passivé ($E_t = -0{,}8\ V/ESH$, $I_t = 2\ nA$, Δz = 7.8 nm)

La Figure 5.5 présente les deux images ECSTM obtenues à l'état passivé Cu(I)Cu(II) (Figure 5.5(a)) et à l'état réduit (Figure 5.5(b)) de la surface et incluant la zone d'intérêt précédemment caractérisée à l'état métallique initial (Figure 5.3).

L'image de l'état passivé (Figure 5.5(a)) reste bien résolue dans sa partie haute mais la perte de résolution est marquée dans la partie basse réduisant les possibilités d'isoler plusieurs sites de mesure de la profondeur de la région d'émergence des joints de macles délimitant le sous-grain G4. L'image de l'état réduit (Figure 5.5(b)) est quant à elle moins bien résolue que celle de l'état métallique initial dans sa totalité. Même si la surface des grains paraît plus nette par rapport à la partie basse de l'image de l'état passivé, les jdg ne sont pas suffisamment nets pour isoler des sites où la région d'émergence des jdg présente un creux suffisamment marqué entre les deux grains adjacents pour permettre une mesure fiable de la profondeur (cf. Figure 5.6). Ainsi, à l'état réduit nous n'avons pu mesurer la profondeur d'aucun site de mesure identifiés précédemment à l'état métallique. Nous attribuons ces pertes de résolution aux traitements électrochimiques de la surface et à l'endommagement de la pointe du fait de sa proximité de la surface lors des traitements (*cf. §* 5.2.1). Ainsi, nous ne discutons ci-après que les modifications de topographie de la région d'émergence des jdg entre état métallique initial et état passivé.

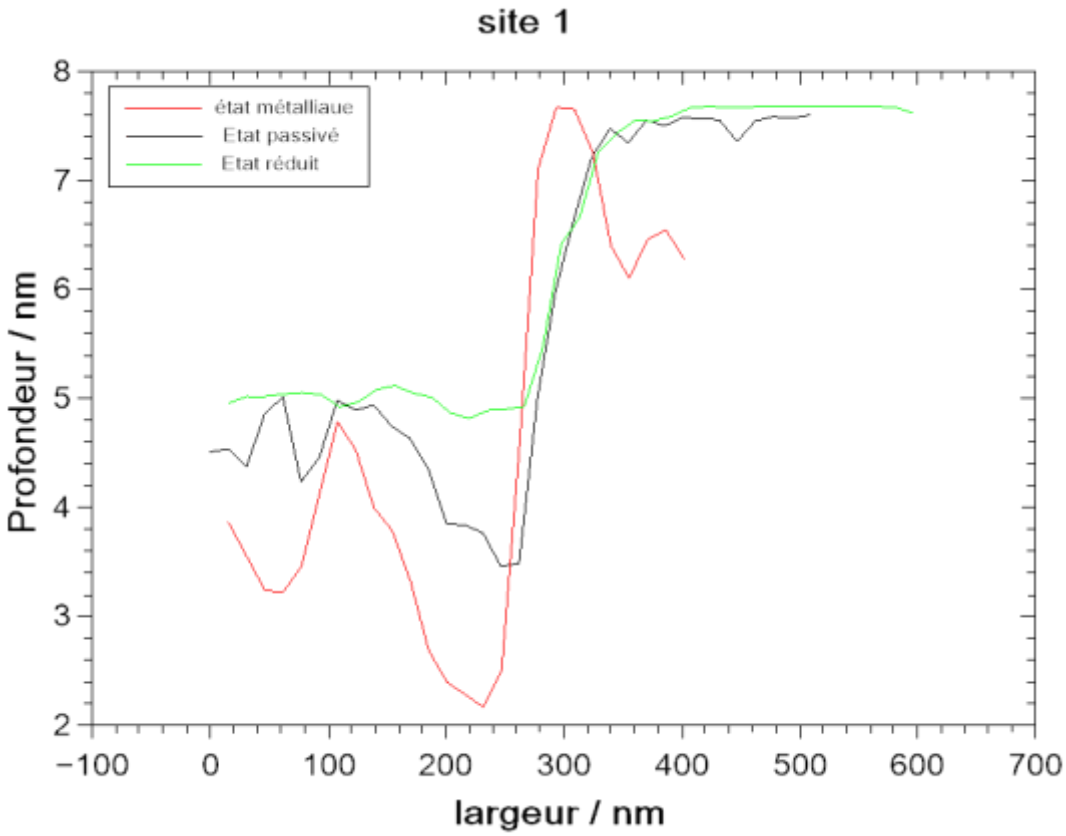


Figure 5.6 : superposition des lignes de profil topographique mesurées au travers du jdg sur le site indexé 1 sur les Figures 5.3 et 5.5.

Comme dans les Chapitres 3 et 4, les mesures de profondeur dans les régions d'émergence des jdg sont réalisées à partir de lignes de profil topographique tracées au travers des jdg. A titre d'exemple la Figure 5.6 présente la superposition des trois lignes de profil tracées sur le site indexé 1. Le creux distinguant la région d'émergence du jdg entre les deux grains adjacents y est bien marqué à l'état métallique et à l'état passivé et on identifie clairement une diminution de sa profondeur après passivation de la surface. Par contre, à l'état réduit, le creux entre les deux grains n'est pas suffisamment marqué pour pouvoir mesurer sa profondeur de façon fiable.

Le tracé des lignes de profil a permis de mesurer la profondeur des régions d'émergence des jdg à l'état métallique et à l'état passivé sur les sites de mesure indexés de 1 à 9 sur les Figures 5.3 et 5.5. Toutes les valeurs obtenues sont compilées dans l'histogramme présenté sur la Figure 5.7. Après passivation de la surface, nous observons deux types de comportement caractérisé par : (i) une diminution de profondeur à l'émergence des jdg tel qu'observé pour les sites 1, 2, 4, 5, 8 et 9, ou (ii) la conservation de la profondeur mesurée à l'état métallique initial tel qu'observé pour les sites 3, 6 et 7.

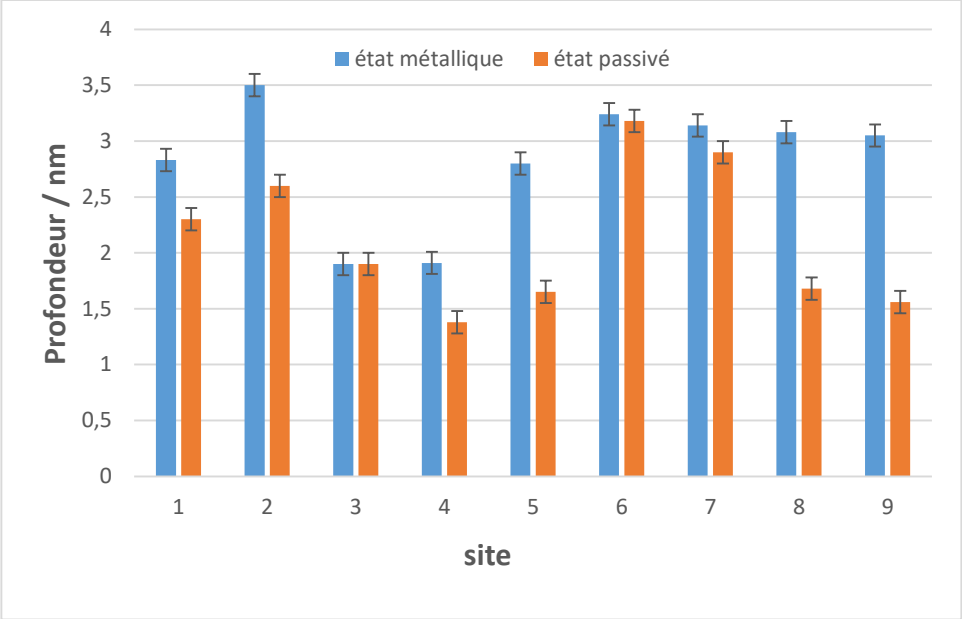


Figure 5.7 : histogramme des valeurs de profondeurs des régions d'émergence des jdg mesurées à l'état métallique et passivé Cu(II) sur 9 sites indexés sur les Figures 5.3 et 5.5

Une variation de profondeur à l'émergence des jdg après passivation indique un comportement de passivation différent des jdg par rapport aux grains adjacents. Dans le cas d'une diminution de profondeur, et comme discuté au Chapitre 4 (cf. § 4.3.1), nous attribuons cette variation à la formation d'une couche passive localement plus épaisse et donc à une passivation moins efficace car nécessitant une consommation locale de cuivre plus importante à l'émergence du jdg que sur les grains adjacents. Cette consommation de cuivre peut être d'autant plus grande localement du fait d'une dissolution préférentielle du jdg accompagnant la formation de la couche passive. Ainsi les jdg présentant une diminution de profondeur à leur émergence après passivation sont considérés comme plus réactifs que les grains adjacents. Lorsque la profondeur de la région d'émergence du jdg reste inchangée après passivation, nous considérons que les jdg se passivent mais indifféremment des grains adjacents. Dans ce cas la consommation locale de cuivre est identique à celle des grains adjacents et la réactivité du jdg ne se différencie pas de celle des grains adjacents.

Comme dans le cas de la passivation dans le domaine Cu(I) nous avons pu observer et suivre le comportement de jdg rectilignes et d'autres courbes. La différence majeure entre ces deux domaines de passivation est l'absence de passivation plus effective aux niveaux des jdg par rapport aux grains environnants. En effet, l'histogramme de la Figure 5.7 indique qu'aucun des sites de mesure ne montre d'augmentation de la profondeur après passivation. Ce qui confirme que le film passif était

au moins aussi épais à l'émergence des jdg que sur grains adjacents et cela pour tous les sites de mesures.

Une diminution de profondeur de la région d'émergence des jdg a été observée pour les sites 1, 2, 4, 5, 8 et 9. Parmi ces sites, seuls les sites 8 et 9 correspondent à l'émergence d'un jdg courbe délimitant les grains G1 et G3 et probablement de type aléatoire. La diminution de profondeur mesurée après passivation y est la plus marquée avec des valeurs atteignant respectivement 1,4 et 1,5 nm. Ainsi, parmi les jdg mesurés, les jdg de type aléatoire montreraient la réactivité locale la plus importante lors de la passivation car nécessitant la consommation la plus importante de cuivre pour former une couche passive plus épaisse. De plus, ce type de jdg se dissout préférentiellement comme l'ont montré nos données présentées au Chapitre 3 en accord avec celles de la littérature [Martinez-Lombardia, 2014]. Ainsi, la consommation locale de cuivre à ce type de jdg pourrait être accrue par dissolution transitoire préférentielle avant formation de la couche duplex Cu(I)/Cu(II) diminuant d'autant l'efficacité locale de la consommation de cuivre pour la formation de la couche passive.

Les sites 1, 2 et 5 ont été mesurés à l'émergence d'un jdg rectiligne délimitant les grains G1 et G5 et considéré de type $\sum 3$ non cohérent du fait de la présence de crans le long de son émergence en surface. La diminution de profondeur y est de 0,5 à 1 nm, moindre que pour le jdg aléatoire mesuré sur les sites 8 et 9. Ce résultat apparaît également cohérent avec les données présentées au Chapitre 3 qui montrent que les jdg de type $\sum 3$ non cohérent ont une réactivité préférentielle du fait de l'écart à la géométrie idéale du jdg $\sum 3$. Ainsi, dans ce cas, les diminutions de profondeur inférieures à celles mesurées à l'émergence d'un jdg aléatoire pourraient s'expliquer par une consommation locale de cuivre moins marquée pour former la couche passive Cu(I)/Cu(II) et donc une passivation plus efficace que sur les jdg de type aléatoire. Notons que le long de ce même jdg non cohérent, le site 3 ne montre pas de variation de profondeur après passivation. Ce résultat pourrait s'expliquer par une variation locale de la géométrie du jdg. La géométrie locale du jdg y serait proche de celle d'un joint de macle, ne générant pas de consommation préférentielle du cuivre pour la formation d'un film passif Cu(I)/Cu(II) d'épaisseur identique à celui formé sur les grains adjacents.

Parmi les sites correspondants à des joints de macle, les sites 6 et 7 ne présentent pas de variation marquée de profondeur après passivation alors que le site 4 présente une diminution de profondeur

de 0,6 nm. L'absence de variation marquée mesurée sur les sites 6 et 7 caractériserait ainsi le comportement d'un joint de macle (jdg de type $\sum 3$ idéalement cohérent). Elle traduirait une consommation préférentielle de cuivre quasi nulle pour la passivation, comme dans le cas de la dissolution active étudiée au Chapitre 3, et la formation d'un film passif Cu(I)/Cu(II) d'épaisseur identique à celui formé sur les grains adjacents. La diminution de profondeur mesurée sur le site 4 est inattendue et semble incohérente avec le comportement d'un joint de macle. Ce comportement pourrait s'expliquer par une forte déviation du joint de macle par rapport à la géométrie idéale comme nous l'avons mis en évidence au Chapitre 3 pour la susceptibilité à dissolution active. Un écart de sa désorientation au-delà des critères définis par Brandon [Brandon, 1966] et affinés par Palumbo-Auts [Palumbo, 1990] pourrait aussi expliquer le comportement inattendu observé.

5.2.3 Echec du repositionnement EBSD

Comme pour les études présentées aux Chapitres 3 et 4, des mesures EBSD locales, réalisées dans les mêmes sites que les lignes de profil topographique ECSTM auraient probablement permis d'affiner les interprétations des résultats présentés ci-dessus. Toutefois, nos tentatives de repositionnement de l'analyse EBSD après micro marquage de la surface ont échoué dans le cas de l'expérience détaillée ci-dessus. Dans ce cas précis, l'échec de repositionnement est dû à l'absence d'identification de la zone micro marquée après réalisation des mesures ECSTM.. Nous avons appliqué la procédure de micro marquage présentée au Chapitre 2 (*cf.* 2.7). Toutefois, aucune micro marque n'a pu être localisée par balayage de la surface en microscopie optique, nous pensons que la pointe STM n'a pas, dans ce cas, suffisamment indenté la surface avant le déplacement suivants les axes X et Y pour créer des micro marques identifiables.

L'ensemble des expériences dans lesquelles nous avons tenté de coupler les mesures ECSTM et EBSD de la même zone locale d'intérêt a montré que les causes de l'échec du repositionnement pouvaient être :

- L'absence de micro marques identifiables, comme dans le cas ci-dessus.
- La destruction de la zone d'intérêt par les micro marques.
- L'absence de macro marque de repérage à proximité des indents microscopiques. En l'absence de macro marque de repérage, le repositionnement devient très difficile (dans

certains cas impossible) en raison de la présence sur l'échantillon de marques microscopiques qui peuvent être similaires aux indents que nous gravons sur la surface.

5.3 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié la passivation des jdg du cuivre microcristallin dans le domaine de formation d'une couche duplex Cu(I)/Cu(II). Comme pour la passivation dans le domaine de formation d'une couche Cu(I), nous avons tenté de caractériser la topographie locale in situ par ECSTM en milieu alcalin NaOH 0,1 M dans trois états de surface : (i) l'état métallique obtenu après réduction de la couche d'oxyde natif formé à l'air, (ii) l'état passivé obtenu par formation d'une couche anodique d'oxyde duplex Cu(I)/Cu(II) et (iii) l'état métallique obtenu après réduction cathodique de la couche passive.

Les traitements anodiques de passivation et de réduction cathodique après passivation ont été la cause de nombreux échec expérimentaux résultant de la perte de la stabilité de la mesure du courant tunnel et donc de la zone d'intérêt incluant des jdg initialement caractérisés à l'état métallique. Ces échecs expérimentaux, beaucoup plus récurrents que pour la passivation dans le domaine Cu(I), sont attribués à la plus grande quantité de matière électrochimiquement transformée pour produire la couche d'oxyde duplex Cu(I)/Cu(II).

Parmi les nombreuses expériences réalisées, seule une a permis de caractériser la surface dans les trois états souhaités. Les profondeurs des régions d'émergence des joints de grains et leurs variations après passivation ont pu être caractérisées au moyen de profils topographiques tracés au travers de jdg de différents types selon leur morphologie en surface et attribués à des jdg de type aléatoire, des jdg de type $\sum 3$ incohérent et des joints de macle. L'échec du repositionnement pour l'analyse EBSD de la zone locale d'intérêt caractérisée par ECSTM n'a pas permis de confirmer ces attributions et d'affiner la caractérisation géométrique locales des jdg étudiés par ECSTM.

Les résultats montrent une diminution de la profondeur des régions d'émergence des jdg de type aléatoire après passivation. Cette diminution est attribuée à la formation d'une couche passive plus épaisse à l'émergence des jdg que sur les grains adjacents et donc à une passivation moins efficace consommant localement plus de cuivre, d'autant plus que la dissolution transitoire précédant la

passivation peut être préférentielle pour ce type de jdg comme nous l'avons montré pour la dissolution active au Chapitre 3.

Une diminution de moins grande ampleur des régions d'émergence des jdg de type ∑3 incohérent a été observé après passivation, traduisant également la formation d'une couche passive plus épaisse à l'émergence des jdg que sur les grains adjacents. La consommation locale de cuivre plus importante pour la passivation du jdg est en accord avec la réactivité préférentielle de ce type de jdg du fait de l'écart de la géométrie par rapport à la géométrie d'un joint ∑3 idéal.

Dans le cas des joints de macles, nous avons observé soit l'absence de variation de profondeur des régions d'émergence du jdg soit son augmentation sur un site. L'absence de variation est compatible avec un comportement local de passivation identique à celui des jdg adjacents du fait de l'absence de réactivité préférentielle de ce type de jdg, comme observé au Chapitre 3 pour la dissolution active. L'augmentation de profondeur est attribuée à un écart local à la géométrie d'un joint de macle, et donc à un comportement s'approchant de celui d'un jdg de type ∑3 incohérent.

Conclusion générale

Cette étude avait pour objectif de renseigner et mieux comprendre les relations entre type et structure des jdg et propriétés de résistance à l'amorçage de la corrosion intergranulaire ainsi que propriétés de passivation en milieu aqueux. Une approche originale couplant analyse topographique *in situ* de l'extrême surface par ECSTM et caractérisation des jdg par EBSD a été développée et appliquée au cuivre microcristallin de haute pureté, tout d'abord pour étudier la surface à l'état actif, lorsque la surface se dissout sans formation de couche d'oxydes protecteurs, puis à l'état passif généré par la formation de couches d'oxydes simples (Cu(I)) ou duplex (Cu(I)/Cu(II)).

Le couplage des analyses locales par ECSTM et EBSD a nécessité de mettre au point une méthode de repositionnement rendue possible grâce à l'utilisation de la pointe STM comme nanoindenteur. Grace à cette méthode nous avons pu repositionner pour analyse EBSD les zones d'intérêt incluant des jdg et préalablement analysées *in situ* en ECSTM sous contrôle du potentiel électrochimique et des réactions de corrosion.

Pour l''étude de l'état actif, réalisée en milieu acide dans une solution aqueuse HCl 1 mM, une méthode d'amorçage de la corrosion intergranulaire par application de cycles électrochimiques de dissolution et de redéposition a été appliquée. Elle a montré que l'application d'au moins quatre cycles (limités en courant anodique) est nécessaire pour générer la dissolution irréversible de cuivre sur des profondeurs de l'ordre du nanomètre dans les joints de grains réactifs. L'application de deux cycles est insuffisante du fait des fluctuations locales entre dissolution et redéposition dans les jdg réactifs pouvant conduire à la redéposition de cuivre dissous en fond de région d'émergence.

Nos résultats confirment la susceptibilité des jdg aléatoires à grand angle à la corrosion intergranulaire et montrent, pour la première fois à notre connaissance, dans les tous premiers stades d'amorçage avant que l'attaque pénètre en sous surface dans le réseau de joints de grains. Nos résultats montrent que les jdg de type CSL $\sum 3$ peuvent être résistants ou réactifs en fonction de la déviation du plan du jdg par rapport à l'orientation théorique (111). Nous avons pu déterminer une déviation de 1.7° au-delà de laquelle les jdg de type $\sum 3$ adoptaient le même comportement

réactif que les jdg aléatoires à savoir une dissolution irréversible à leurs émergences. A l'inverse, pour une déviation inférieure à 1° ce même type de jdg s'est montré résistant à l'amorçage de la dissolution irréversible. La présence de marches de désorientation le long du jdg pourrait expliquer ce comportement dépendant de la déviation. Une densité croissante de ces marches permettrait d'accommoder une déviation plus grande du plan des jdg mais augmenterait leur susceptibilité à l'amorçage de la corrosion intergranulaire. Le seul jdg de type CSL ∑9 que nous avons pu observer s'est révélé susceptible à l'amorçage de la corrosion intergranulaire malgré une déviation de 0,6°, inférieure à la limite de résistance observée pour les jdg ∑3. Cela indique que la résistance à l'amorçage de la corrosion intergranulaire dépend fortement de la déviation du plan du jdg et que cette dépendance varie avec l'indice ∑.

Pour l'étude des propriétés de passivation, réalisée en milieu alcalin dans une solution aqueuse de NaOH 0,1 M, nous avons appliqué un protocole permettant de caractériser la surface dans une même zone locale d'intérêt, incluant grains et jdg, à l'état métallique après réduction de la couche d'oxyde natif, puis à l'état passivé obtenu par formation d'une couche d'oxyde de cuivre Cu(I) ou Cu(I)/Cu(II) et enfin de nouveau à l'état métallique après réduction cathodique de la couche passive.

Les données ECSTM obtenues après polarisation anodique dans les domaines Cu(I) et Cu(II) ont permis de mettre en évidence le phénomène de passivation se produisant aux jdg. La plupart des jdg se caractérisent par la formation d'une couche d'oxyde localement plus épaisse à leurs émergences que sur les grains adjacents. Ce comportement traduit le caractère plus réactif des régions d'émergence des jdg dans lesquelles la consommation de cuivre par oxydation anodique est plus importante que sur les grains environnants, conduisant à la formation d'une couche passive localement plus épaisse. Quelques jdg se caractérisent par la formation d'une couche passive moins épaisse à leurs émergences que sur les grains adjacents, la passivation y serait donc plus efficace consommant moins de cuivre. Comme dans le cas de la réactivité de la surface à l'état actif, la passivation des jdg de type aléatoire consomme plus de cuivre que la passivation des jdg CSL de type ∑3.

Dans le cas de la passivation dans le domaine de formation d'une couche d'oxyde Cu(I), le couplage des analyses locales par ECSTM et EBSD a permis d'affiner l'étude des propriétés de passivation des jdg de type ∑3 plus ou moins déviés par rapport à la coïncidence parfaite d'un joint de macle. Pour un angle de déviation inférieur à 0,3-0,4°, ces jdg se caractérisent par la formation d'une

couche passive moins épaisse dans leurs régions émergence que sur les grains adjacents, traduisant le fait que la passivation Cu(I) y consomme localement moins de cuivre. Pour des valeurs de l'angle de déviation supérieures à 0,4-0,5°, le comportement est soit identique à celui des grains environnants soit semblable à celui des jdg aléatoires avec formation d'une couche passive localement plus épaisse. Ainsi le seuil de déviation tolérée pour une passivation Cu(I) plus efficace des jdg de type ∑3 serait plus faible que celui de résistance à l'amorçage de la dissolution à l'état actif. Dans le cas de la passivation dans le domaine de formation d'une couche d'oxyde Cu(I)/Cu(II, ce seuil n'a pu être déterminée du fait de l'absence de repositionnement pour l'analyse EBSD. Toutefois, les données ECSTM montrent un comportement différent entre jdg de type ∑3 incohérents (déviés) et joints de macle (non ou très faiblement déviés) compatible avec la formation d'une couche passive plus épaisse, et donc une consommation anodique de cuivre plus grande, pour une déviation plus élevée du plan du jdg.

En termes d'ingénierie des joints de grains, ces résultats impliquent que l'introduction préférentielle dans le matériau de jdg de type CSL ∑3 par rapport à des jdg CSL ∑9 ou des jdg aléatoires doit permettre d'améliorer la résistance à la corrosion intergranulaire. Idéalement, des joints de macle, soit des jdg CSL ∑3 de géométrie parfaite, confèreraient les meilleures propriétés aussi bien à l'état actif que pour la passivation du matériau. Nos résultats montrent que l'orientation du plan du jdg ne tolérerait qu'un faible seuil de déviation pour pouvoir conserver des propriétés optimales des joints de macles.

En termes de perspectives, notre travail pourrait être complété par une étude plus approfondie de l'effet de la déviation du plan du jdg, notamment pour des jdg de type CSL autre que ∑3. Concernant le matériau, l'étude des effets d'éléments d'alliages ou d'impuretés ségrégées aux jdg peut également être envisagée. Concernant le milieu au contact du matériau, l'étude de l'altération des propriétés de passivation des jdg en présence d'ions agressifs tels que les chlorures peut être envisagée. L'introduction d'inhibiteurs de corrosion modifiant le comportement des jdg à l'état actif et/ou à l'état passif est également une perspective.

Références

[Abrantes, 1995] L.M.Abrantes, L.V.Araújo, M.D.Levi, Voltammetric studies on copper deposition/dissolution reactions in aqueous chloride solutions, Minerals Engineering, 8 (1995) 1467-1475.

[Alfantazi, 2009] A. M. Alfantazi, T. M. Ahmed, D. Tromans, Corrosion behavior of copper alloys in chloride media, Materials & Design 30 (2009) 2425–2430.

[Alvarez-Lopez, 2009]: M.Alvarez-Lopez, M.D. ereda, J.A. del Valle, M. Fernandez-Lorenzo, M.C. Garcia-Alonso, O.A. Ruano, M.L.Escudero, Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids 6(2010)1763-1771.

[Appelbaum, 1969] J. A. Appelbaum, W. F. Brinkman, Theory of many-body effects in tunnelling, Physical Review, 186 (1969) 2.

[Bacarella, 1973] L. Bacarella, J. C. Griess, the anodic dissolution of copper in following sodium chloride solution between 25 and 175°C, *Journal of Electrochemical Society*,120 (1973) 459-465.

[Bachurin, 2010] D.V. Bachurin, D. Weygand, P. Gumbsch, Dislocation–grain boundary interaction in h111i textured thin metal films, acta materialia 58 (2010) 5232-5241.

[Bari, 2013] : Bari RH, Patil SB, Bari AR. Spray-pyrolized nanostructured CuO thin films for H2S gas sensor. International Nano Letters, 3(2013)1-5.

[Bausch, 2003]: A. R. Bausch, M. J. Bowick, A. Cacciuto, A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, D. R. Nelson, M. G. Nikolaides, A. Travesset and D. A. Weitz, Grain Boundary Scars and Spherical Crystallography, Science 299, 1716 (2003).

[BEAUNIER, 1974] L. BEAUNIER, M. FROMENT, les mécanismes de corrosion intergranulaire des matériaux métalliques *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* 278 (1974) 667.

[Behm, 1990] R.J. Behm, N. Garcia, H. Rohrer, Scanning tunneling microscopy and related methods Technology & Engineering, 78 (1990) 525.

[Bengough, 1920] G. D. Bengough, R. M. Jones, R. Pirret, *Journal of the Institute of Metals*, 23(1920) 65.

[Bonfiglio, 1973] C. H. Bonfiglio, H. C. Albaya, O. A. Cobo, The kinetics of the anodic dissolution of copper in acid chloride solutions, *Corrosion Science*, 13 (1973) 717-724.

[Bengough, 1920] G. D. Bengough, R. M. Jones, R. Pirret, Diagnosis od brass condenser tube corrosion, *Journal of the Institute of Metals*, 23 (1920) 65-158.

[Bianchi, 1973] G. Bianchi, P. Longhi, Copper in see-water, potential-pH diagrams, *Corrosion Science*, 13 (1973) 853-864.
[Binnig, 1980] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and Weibel, Scanning tunneling microscopy, E. *App. Phys. Lett.* 40 (1980) 178–180.

[Binnig,1982] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, Scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 57–61.

[Binnig, 1987] G. Binnig, H. Rohrer, Scanning tunneling microscopy, from birth to adolescence, Nobel lecture, 1987.

[Binnig,1999] G. Binnig, H. Rohrer, In touch with atoms, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 324-330.

[Brandon, 1966] D.G. Brandon. The structure of high-angle grain boundaries. *Acta Metall* 14 (1966) 1476-1482.
[G. Bianchi, 1978] G. Bianchi, G. Fiori, P. Longhi, F. Mazza, Localized corrosion, *Corrosion-NACE*, 34 (1978) 396.

[Brossard, 1983] L. Brossard, anodic dissolution of copper in concentrated LiCl solution at pH between 3and 7*Journal of Electrochemical Society*, 130 (1983) 403-405.

[Blundy, 1972] R.G. Blundy, M.J. Pryor, the potential dependence of reaction product composition on copper-nickel alloys, Corrosion Science 12 (1972) 65–75.12
control, corrosion science, 53 (2011) 1880-1886.

[$Chen$, 2014] H Chen, V Maurice, L H. Klein, L Lapeire,K Verbeken, H Terrync, P Marcus, Grain boundary passivation studied by in situ scanning tunneling microscopy on microcrystalline copper, Journal of Solid State Electrochemistry, 19 (2015) 3501-3509.

[Chen, 2016] H Chen, M Bettayeb, V Maurice, L H Klein, L Lapeire, K Verneken, H Terryn, P Marcus, Local passivation of metals at grain boundaries: *In situ* scanning tunneling microscopy study on copper, corrosion science, 111 (2016), 659-666.

[Choudhary, 1998] S. G. Choudhary, Emerging microbial control issues in cooling water systems, Hydrocarbon processing 77 (1998) 91–102.

[Cieslewicz, 1989] J. M. Cieslewicz, P.A. Schweitzer, Copper and Copper Alloys, Corrosion and Corrosion Protection Handbook, second edition: Marcel Dekker (1989) 125-152.

[Craig, 1991] B.D. Craig, Fundamental Aspects of Corrosion Films in Corrosion Science, Plenum Press, London, UK, 1991.

[Crousier, 1988] J. Crousier, L. Pardessus, J. -P. Crousier, voltamétrie study of copper in chloride solution, *Electrochimica Acta* 33 (1988) 1039-1042.

[Dabosi, 1994] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, *Corrosion localisée*, les Editions de physique, 1994.

[D'Aloya, 2012]: A. D'Aloya, A. N.Nikoloski, The passivation of iron in ammoniacal solutions containing copper (II) ions, hydrometallurgy, 111-112(2012)58-64.

[De Jongh, 1999] P. E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, and J. J. Kelly, Cu_2O: Electrodeposition and Characterization, chemistry of materials, 11 (1999) 3512-3517.

[Del Barrio, 2014] M. C. Del Barrio, D. R. Salinas, S.G. Garcia, Electrochemical and in-situ stm study of the surface alloy formation in the system Au(100)/Cd, Electrochemica Acta, 130(2014), 164-169.

[Deslouis, 1988] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. Musiani, electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, 18 (1988) 374-383.

[DESESTRET, 1969] A. DESESTRET, M. FROMENT, P. GUIRALDENQ, Intergranular corrosion in iron and nickel base alloy, Proceedings of the fourth International Congress on Metallic Corrosion, Amsterdam (1969), p. 448.

[Deslouis, 1993] C. Deslouis, O. R. Mattos, M. M. Musiani, B. Tribollet, comments on mechanisims of copper electrodissolution in chloride media, *Electrochimica Acta* 38 (1993) 2781-2783.

[Dhar, 1985] H. P. Dhar, R. E. White, G. Burnell, L. R. Cornwell, R. B. Griffin, R. Darby, corrosion of Cu and Cu-Ni alloys in 0.5 M NaCl and in synthetic seawater, *Corrosion-NACE*, 4 (1985) 317-323.

[Dickinson, 1977] T. Dickinson, A.F. Povey, P.M.A. Sherwood, J. Dissiolution and passivation of nickel, an X-ray photoelectron spctroscopie study, Chem. Soc. Faraday Trans.I, 73 (1977) 327-343.

[Eiselstein, 1983] L.E. Eiselstein, B.C. Syrett, S.S. Wing, R.D. Caligiuri, The accelerated corrosion of Cu-Ni alloys in sulphide-polluted seawater, Corrosion Science 23 (1983) 223–239.

[El-Warraky, 2004] A. El-Warraky, H. A. El-Shayeb, E. M. Sherif, pitting corrosion of copper in chloride solutions, *Anti-Corrosion Methods Materials*, 51 (2004) 52.

[Evans, 1925] U.R. Evans, Oxygen distribution ad a factor in the corrosion of metals, Journal of the Chemical Society 642 (127) (1925) 2484–2491.

[Faita, 1975] G. Faita, G. Fiori, D. Salvadore, Copper behaviour in acidic and alkaline brines, Corrosion Science 15 (1975) 383–392.

[Feng, 1997] Y. Feng, K.-S. Siow, W.-K. Teo, K.-L. Tan, A.-K. Hsieh, Corrosion Mechanisms and Products of Copper in Aqueous Solutions at Various pH Values, corrosion science, 53(1997)389-398.

[Flis, 1968] J. Flis, Stresse-Corrosion Cracking Of High Purity Iron in Ammonium Nitrate Solution, British corrosion journal, 3 (1968) 182-186.

[FitzGerald, 2006] FitzGerald K.P., Nairn J., Skennerton G. et Atrens A., Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper, Corrosion Science, Vol. 48, 2480-509, (2006).

[Frary, 2003]: M. Frary and C.A. Schuh. Combination rule for deviant CSL grain boundaries at triple junctions. *Acta Materialia*, 51 (2003) 3731-3743.

[Fullman, 1951]: R. L. Fullman. Crystallography and interfacial free energy of non-coherent twin boundaries in copper. *Journal of Applied Physics*, 22 (1951) 456.

[Gamow, 1928] G. Gamow, Zur Quantentheorie des Atomkernes, Zeitschrift fur Physik 51 (1928), 204–212.

[Hamilton, 1986] Hamilton J.C., Farmer J.C. et Anderson R.J., In-situ Raman spectroscopy of anodic films formed on copper and silver in sodium hydroxide solution Journal of the Electrochemical Society, Vol. 133, 739-45, (1986).

[Hardouin Duparc, 2011]: O. Hardouin Duparc. A review of some elements in the history of grain boundaries, centered on Georges Friedel, the coincident site lattice and the twin index. *Journal of Materials Science*, 46 (2011) 4116-4134.

[Hasson, 1971]: G.C. Hasson and C. Goux. Interfacial energies of tilt boundaries in aluminum. *Scripta Metallurgica*, 5 (1971) 889-894.

[Heinemann, 2013] Heinemann M, Eifert B, Heiliger C. Band structure and phase stability of the copper oxides Cu 2 O, CuO, and Cu 4 O 3. Physical Review B. 87 (2013) 115-111.

[Humphreys, 2004] F.J. Humphreys, M. Hatherly, Recrystallization and related annealing phenomena, Elsevier, Amsterdam (2004).

[Jayatissa, 2009]: Jayatissa AH, Guo K, Jayasuriya AC. Fabrication of cuprous and cupric oxide thin films by heat treatment. Applied Surface Science, 255 (2009)9474-9479.

[Jian-BoHe, 2006] :Jian-BoHe, Dao-YongLu, Guan-PingJin, Potential dependence of cuprous/cupric duplex film growth on copper electrode in alkaline media, applied surface science, 253(2006) 689-297.

[Jorgensen, 1994] J. Jorgensen, L. Madsen,J. Garnaes, K. Carneiro, and K Schaumburg, The scanning tunneling microscope and surface characterization, *Vac. Sci. Technol., B* 12 (1994) 1698–1701.

[Kear, 2004] G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh, Electrochemical Corrosion of Unalloyed Copper in Chloride Media—A Critical Review*, Corrosion Science*, 46 (2004) 109-135.

[Killinççeker, 2008] G. Killinççeker, H. Galip, The effects of acetate ions (CH_3COO^-) on electrochemical behavior of copper in chloride solutions, Material chemistry and physics, 15 (2008) 380-386.

[Kruger, 1959] J. Kruger, The oxide films formed on copper single crystal surfaces in pure water I: Nature of the films formed at room temperature, Journal of electrochemical society, 106 (1959) 503.

[Kunze, 2004] J. Kunze, V. Maurice,L. H. Klein, H. H. Syrehblow et P. Marcus, In situ STM study of the duplex passive films formed on Cu(1 1 1) and Cu(0 0 1) in 0.1 M NaOH, Corrosion Science 46 (2004) 245-264.

[Lang, 1986] N. D. Lang, spectroscopy of single atoms in the scanning tunnelling microscope, Phys. Rev. B 34 (1986) 5947-5950.

[Lee, 1985] H.P. Lee, K. Nobe, A.J. Pearlstein, film formation and current oscillation in the electro dissolution of cu in acidic chloride media, Journal of the Electrochemical Society 132 (1985) 1031–1037.

[Lee, 1986] H.P. Lee, K. Nobe, Kinetics and mechanisms of Cu electro dissolution in chloride media, *Journal of Electrochemical Society*, 133 (1986) 2035-2043.

[LEGGETI, 1962] R. D. LEGGETI, W. H. PAXTON, The corrosion of single crystals, bicrystals and polycrystals of an austenitic stainless steel in boiling nitric acid, Corrosion Science. 2 (1962) 211-218.

[LIFKA, 1972] B. W. LIFKA, D. D. SPROWLS, *A.S.T.M. Spec. Tech. Publ.* U.S.A, 516 (1972) 120.

[Licina, 1993] G. J. Licina, MIC in the Power Industry, Microbiologically Influenced Corrosion, NACE International (1993).

[Macdonald, 1974] D.D. Macdonald, Cyclic voltammetry of copper metal in lithium hydroxide solution at elevated temperature, Journal of the Electrochemical Society 121 (1974) 651–656.

[Mackenzie , 1957] : J.K. Mackenzie, M.J. Thompson, some statistics associated with the random disorientation of cube, Biometrika 44 (1957) 205-210.

[Mansfeld, 1994] F.B. Mansfeld, G. Liu, H. Xiao, C.H. Tsai, B.J. Little, The corrosion behavior of copper alloys, stainless steel and titanium in seewater, Corrosion Science 36 (1994) 2063–2095.

[Martinez-Lombardia, 2014] E. Martinez-Lombardia, L. Lapeire , V.Maurice, I. De Graeve, K. Verbeken, L.H. Klein, L.A.I. Kestens, P. Marcus, H. Terryn, In situ scanning tunneling microscopy study of the intergranular corrosion of copper, electrochemistry communication, 41 (2014) 1-4.

[Maurice, 1999] V. Maurice, H.-H. Strehblow, P. Marcus, In Situ STM Study of the Passivation of Cu(111), J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 524-540.

[Maurice, 1999] V. Maurice, V. Inard, P. Marcus, Critical factors in localized corrosion III, in: P.M. Natishan, R.G. Kelly, G.S. Frankel, R.C. Newman (Eds.), The Electrochemical Society Proceedings Series, PV 98-17, Pennington, NJ, 1999, p. 552.

[Maurice, 2001] V. Maurice, L.H. Klein, P. Marcus, Atomic Structure of Metastable Pits Formed on Nickel, Electrochem. Solid-State Lett. 4 (2001) B1-B3.

[Marcus, 1979] P. Marcus, J. Oudar, I. Olefjord, J. Microsc, XPS-Study of The Passive Film on Nickel, Spectrosc. Electron. 4 (1979) 63.

[Marcus, 2006] P. Marcus, Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering, Taylor & Francis, 2006, 760.

[Mathiyarasu, 1999] J. Mathiyarasu, N. Palaniswamy, V.S. Muralidharan, Proceedings of the Indian Academy of Sciences—Chemical Sciences 111 (1999) 377–386.

[Meyers, 1984]: M.A. Meyers and C. McCowan. The formation of annealing twins: overview and new thoughts. In *International Symposium on Interface Migration and Control of Microstructure*, Detroit, Michigan, USA, September 1984.

[Michiuchi, 2006] M.Michiuchi, H.Kokawa, Z.J.Wang, Y.S.Sato, K.Sakai, Twin-induced grain boundary engineering for 316 austenitic stainless steel, Acta Materialia, 54(2006)5179-5184.

[MIELUCH, 1964] J. MIELUCH, M. SMIALOWSKI, The behaviour of grain boundaries in iron during anodic polarization in ammonium nitrate solution, *Corrosion Science,* 4 (1964) 230-237.

[Miller, 1972] B. Miller, M. I. Bellavance, Rotating ring disk electrode studies of corrosion rates and partial currents: Cu and Cu30Zn in oxygenated chloride solution, *Journal of Electrochemical Society* 119 (1972) 1510-1517.

[Millet, 1994] B.Millet “Etude électrochimique et photoélectrochimique de couches d’oxydes de cuivre semi-conductrices. Rôle d’un inhibiteur de corrosion du cuivre“ Thèse de doctorat de l’université Paris VI, 1994.

[Millet, 1995] B. Millet, C. Fiaud, C. Hinnen, E. M. M. Sutter, A correlation between electrochemical behavior, composition and semiconducting properties of naturally grown oxide films on copper, *Corrosion Science*, 37 (1995) 1993.

[Miyamoto, 2008] H. Miyamoto, K. Harada, T. Mimaki, A. Vinogradov, S. Shimoto, Corrosion of ultra-fine grained copper fabricated by equal-channel angular pressing, corrosion science, 50 (2008) 1215-1220.

[Moreau, 1977] A. Moreau, I. P. Frayret, F. Del Rey, electrochemical behaviour of Cu and Ti in concentrated HCl, Corrosion Science, 52 (1977) 431-438.

[Moreau, 1981] A. Moreau, electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution, *Journal of Applied Electrochemistry, Electrochimica Acta*, 26 (1981) 1609.

[Moreau, 1982] A. Moreau, J. P. Frayet, F. Del, Rey, R. Pointeau, étude des phénomènes électrochimique et des transports de matière d'un system métal électrolytique : cas d'un disque tournant en cuivre dans des solutions aqueuses d'acide, *electrochemica acta* 27 (1982) 1281-1291.

[Narayanan, 2015] B. Narayanan, S. A. Deshmukh, K. R. S. Sankaranarayanan, S. Ramanathan, Strong correlations between structural order and passive state at water–copper oxide interfaces, Electrochimica Acta,179(2015)386-393.

[North, 1970] R.F. North, M.J. Pryor, The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu-Ni alloys, Corrosion Science 10 (1970) 297–311.

[Palumbo, 1990]: G. Palumbo and K.T. Aust, Structure-dependence of intergranular corrosion in high purity nickel*, Acta Metallurgica Materiala*, 38 (1990) 2343.

[Pham, 2013] Pham TV, Rao M, Andreasson P, Peng Y, Wang J, Jinesh K. Photocarrier generation in CuxO thin films deposited by radio frequency sputtering. Applied Physics Letters. 102 (2013) 032-101.

[Pourbaix, 1963] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, éditions Gauthiers-Villars,1963.

[Porter,1992]: D.A. Porter and K.E. Easterling. *Phase transformations in metals and alloys*. Nelson Thornes, 1992

[Preston, 1935] G.D. Preston, L.L. Bircumshaw, studies on the oxidation of metals Part II. Copper, brass, aluminium-brass, aluminium-bronze, magnesium and magnesium alloys, Philosophical Magazine 20 (1935) 706–720.

[Priester, 1980] L.Priester. Approche géométrique des joints de grains. Intérêt et limite. Revue de Physique Appliquee, 1980, 15 (4), pp.789-830.

[Priester, 1989]: L. Priester. Geometrical speciality and special properties of grain boundaries. *Revue Phys. Appl.*, 24 (1989) 419-438.

[Priester, 2006] L. Priester. *Les joints de grains, de la théorie à la pratique*. EDP Sciences, 2006.

[Ohnishi, 1989] S. Ohnishi et M. Tsukada, Effect of the microscopic electronic states of the tip on the scanning tunneling microscopy image, Journal of Vacum Science & Technology A 8 (1989), 174-176.

[Ratanaphan, 2017]: S. Ratanaphan, T. Boonkird, R. Sarochawikasit, H. Beladi, K. Barmak, G. S.Rohrer, Atomistic simulations of grain boundary energies in tungsten 186 (2017), 116-118.

[Ratanaphan, 2017] : S. Ratanaphan, D. Raabe, R. Sarochawikasit, D. L. Olmsted, G. S. Rohrer, K.N. Tu, grain boundary character distribution in electroplated nanotwinned copper, journal of materials science, 52 (2017) 4070-4085.

[Randle , 1957]:V. Randle, mechanisme of twinning-induced grain boundary engineering in low stacking-fault energy materials, Acta Mater. 47 (1999) 4187-4196.

[Randle, 1993]: *The measurement of grain boundary geometry*. Institute of Physics Publishing, 1993.

[Read, 1950] W.T. Read and W. Shockley. Dislocation models of crystal grain boundaries. *Physical Revue*, 78(3) :275-289, May 1950.

[Rollett, 2009] A.D. Rollett. Lecture notes, *Misorientation distributions, rodrigues space, symmetry (L18), texture, microstructure and anisotropy*. *Carnegie Mellon University*, 2009.

[Sathiyanarayanan, 1999] S. Sathiyanarayanan, M. SahreWKautek, In-situ grazing incidence X-ray diffractometry observation of pitting corrosion of copper in chloride solutions, Corrosion Science, 41 (1999) 1899-1909.

[Schwartz, 1998]: A. Schwartz, The potential engineering of grain boundaries through thermomechanical processing. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 50 (1998) 50-55.

[Schwarzer, 2003] R.A. Schwarzer, J. Sukkau, Automated Evaluation of Kikuchi Patterns by Means of Radon and Fast Fourier Transformation, and Verification by an Artificial Neural Network, advanced engineering materials, 5 (2003) 601-606.

[Serin, 2005] Serin N, Serin T, Horzum Ş, Celik Y. Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition. Semiconductor Science and Technology. 20 (2005) 398-405.

[Shams El Din, 1964] A.M. Shams El Din, F.M. Abd El Wahab, The behavior of the copper electrode in alkaline solutions upon alternate anodic and cathodic polarization, Electrochimica Acta 9 (1964) 113–121.

[Shoesmith, 1976] D.W. Shoesmith, T.E. Rummery, D. Owen, W. Lee, Anodic Oxidation of Copper in Alkaline Solutions, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 790.

[Shvindlerman, 1985]: L.S. Shvindlerman, B.B. Straumal, regions of existence of special and non-special grain boundary, Acta Metall. **33** (1985) 1735-1749.

[Shih, 1975] K.K. Shih and J.C.M. Li. Energy of grain boundaries between cusp misorientations. *Surface Science*, 50 (1975) 109-124.

[Simmons, 1963] J.G. Simmons, Electric Tunnel Effect between Dissimilar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film, Journal of Applied Physics, 34 (1963) 2581-2590.

[Simmons, 1964] J. G. Simmons, Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film Journal of Applied Physics, 6 (1964) 1793-1803.

[Simmons, 1964] J. G. Simmons, Generalized Thermal *J-V* Characteristic for the Electric Tunnel Effect, Journal of Applied Physics, 35 (1964) 2655-2658.

[Skipmore, 2004]: T. Skipmore, R.G. Buxchheit and M.C Juhas. Grain boundary energy vs. misorientation in inconel 600 alloy as measured by thermal groove and OIM analysis correlation. *Scripta Materialia*, 50 (2004) 873-877.

[Strehblow, 1980] H. H. Strehblow, B. Titze, The investigation of passive behavior of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by ESCA and ISS, *Electrochimica Acta*, 25 (1980) 839-850.

[Soror, 2009] T. Y. Soror, Scale and Corrosion Prevention in Cooling Water Systems - Part I: Calcium Carbonate, The Open Corrosion Journal 2 (2009) 45–50.

[Sunseri, 1987] C. Sunseri, S. Piazza, A. Di Paola, and F. Di Quarto, A Photocurrent Spectroscopic Investigation of Passive Films on Ferritic Stainless Steels *Journal of The Electrochemical Society, 134 (1987) 2410-2416.*

[Tersoff, 1985] J. Tersoff, D.R. Hamann, Theory of the scanning tunneling microscope, Phys. Rev. B, 31 (1985) 805 – 813.

[Tezenas du Montcel, 2009] H. Tezenas du Montcel, L. Nazé, V. Maurel, N. Souai, R. Logé, J.Y. Guedou, Ingénierie des joints de grains dans les alliages à base de Nickel, congrès français de mécanique, 2009.

[Trethewey, 1995] K.R. Trethewey, J. Chamberlain, Passivation behavior of copper anodes and its illumination effect in alkaline solutions, Corrosion for Science and Engineering, Longman, Harlow, 1995.

[Tribollet, 1984] B. Tribollet, J. Newman, impedance model for a concentrated solution application to the electro dissolution of copper in chloride solutions. *Journal of Electrochemical Society*, 131 (1984) 2780-2785.

[Tromans, 1991] D. Tromans, Ru-hong Sun, Anodic Polarization Behavior of Copper in Aqueous Chloride/Benzotriazole Solutions, journal of the electochemestry society 138 (1991) 3235-3244.

[Vazquez, 1994] M.V. Vazquez, S.R. de Sanchez, E.J. Calvo, D.J. Schiffrin, The electrochemical reduction of hydrogen peroxide on polycristalline copper in borax buffer, Journal of Electroanalytical Chemistry 374 (1994) 179–187.

[Van Ingelgem, 2008] Van Ingelgem Y., Tourwé E., Vereecken J. et Hubin A., Application of multisine impedance spectroscopy, FE-AES and FE-SEM to study the early stages of copper corrosion, Electrochimica Acta, Vol. 53, 7523-30, (2008).

[Videla, 2002] H. Videla, Prevention and control of biocorrosion, International Biodeterioration & Biodegradation 49 (2002) 259–270.

[$Vinogradov$, 2002] A. Vinogradov, H. Miyamoto, T. Mimaki, S. Hashimoto, corrosion cracking and fatigue of ultra-fine grain copper fabricated by severe plastic deformation, Corrosion Science 27 (2002) 65-75.

[Wagner, 1938] C., and W. Traud, The interpretation of corrosion phenomena by superimposition of electrochemical partial reactions and the formation of potentials of mixed electrodes, Z. Electrochem 44: (1938) 391-398.

[Walton, 1977] M.E. Walton, P.A. Brook, the dissolution of Cu-Ni alloys in hydrochloric acid, Corrosion Science 17 (1977) 317–328.

[$Watanabe$,1984] : T. Watanabe, *Approach to grain boundary design for strong and ductile polycristals*, Res Mechanica 11 (1984) 47-84.

[Weiner, 1969] J.H. Weiner, Y. Partom, Quantum Rate Theory for Solids. II. One-Dimensional Tunneling Effects, Physical Review, 187 (1969) 1134-1146.

[Wohlmann, 1998] B. Wohlmann, Z. Park, M. Kruft, C. Stuhlmann, K. Wandelt, An in-situ and ex-situ study of chloide adsorption on Cu(111) electrodes in dilute HC1 solutions, Colloids and Surfaces 134 (1998) 15-19.

[Wolf, 1990]: D. Wolf. Structure-energy correlation for grain boundaries in f.c.c. metals of asymmetrical twist (general) boundaries. *Acta Metallurgica et Materialia*, 38 (1990) 791-798.

[Wood, 1990] R. J. K. Wood, S. P. Hutton, D. J. Schiffain, mass transfer effect of non cavitating seawater on the corrosion of Cu and 70Cu-30Ni, *Corrosion Science*, 30 (1990) 1177-1201.

[XinGai, 2018] XinGai, YunBai, JiLi, ShujunLi, WentaoHou, YulinHao, XingZhang, RuiYang, R.D.K.Misra, Electrochemical behaviour of passive film formed on the surface of Ti-6Al-4V alloys fabricated by electron beam melting, corrosion science, doi: 10.1016.

[Xu, 2007]: W. Xu, M. Ferry, N. Mateescu, J.M. Cairney and F.J. Humphreys. Techniques for generating 3D EBSD microstructures by FIB tomography. *Materials Characterization*, 58 (2007) 961-967.

[Xu, 2015] Q. XU, K. Gao, Y. Wang, X. Pang, Characterization of corrosion products formed on different surfaces of steel exposed to simulated groundwater solution, Applied Surface Science 345 (2015) 10-17.

[Yamashita, 1980] M. Yamashita, K. Omura, D. Hirayama, Surface Science 96 (1980) 443–460.

[$Yamasaki$, 2001] T. Yamasaki, H. Miyamoto, T. Mimaki, A. Vinogradov, S. Hashimoto, Stress corrosion cracking susceptibility of ultra-fine grain copper produced by equal-channel angular, pressing, Material Science and Engineering 318 (2001) 122-128.

[Yuan, 2009] B. Yuan, C. Wang, L. Li, S. Chen, real time observation of the anodic dissolution of copper in NaCl solution with the digital holography, *Electrochemistry communications*, 11 (2009) 1373-1376.

[Zamborini, 1997] F.P. Zamborini, R. M. Crooks, *In-Situ* Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy (ECSTM) Study of Cyanide-Induced Corrosion of Naked and Hexadecyl Mercaptan-Passivated Au(111), ACS, 13 (1979) 122-126.

[Zelinski, 2005] J.A. Zelinski. *An Evaluation of Grain Boundary Engineering Technology and Processing*. PhD thesis, B.S., Mechanical Engineering, University of Michigan, 2005.

[Zhao, 2015] : M.Zhao, H. Song, J. Li, G. He, G. He, Y. Gui, Origin of the Zn-induced Al intergranular corrosion of the outermost surface layer of the aluminium grain boundary: An ab initio study ,Computational Materials Science 102 (2015) 78-84.

[Zhu H, 2009] Zhu H, Zhang J, Li C, Pan F, Wang T, Huang B. Cu 2 O thin films deposited by reactive direct current magnetron sputtering. Thin Solid Films, 517 (2009) 5700-5704.

RÉSUMÉ

La corrosion inter-granulaire est un facteur majeur de la dégradation des matériaux poly-cristallins. Il a été montré que ce phénomène est finement lié au type de joint de grain ainsi que la structure et l'énergie du joint de grain. Cependant, seuls les joints de grains de type coherent twins (∑3 avec un plan (111)) aurait une bonne résistance à la corrosion. Les propriétés des autres joints de grains spéciaux (CSL : ∑3 à ∑29) ne sont pas différentes de celles des joints de grains aléatoires.

L'étude a été focalisée sur les différences de comportement qui existent entre les différents types de joints de grains suivant deux états de la surface : état passif après formation de couches d'oxydes, et l'état actif après dissolution dans l'acide chlorhydrique.

MOTS CLÉS

Réactivité du cuivre, corrosion intergranulaire, joint de grains, microstructure, ECSTM, EBSD.

ABSTRACT

Grain boundary engineering (GBE) defines a set of methods used to improve the behavior of polycrystalline materials towards phenomenon such as corrosion, segregation and pitting propagation, by controlling its grain boundary (GB) network. GB's classification is based on several geometric parameters (grain boundary plan, misorientation, coincidence degree...). Each GB type behave differently, so it is possible to improve polycrystalline materials properties by introducing high proportion of resistant GBs.

The study was focused on differences on resistance to IG corrosion between GBs following two surface states: passive state after formation of an anodic oxide layer, and active state after dissolution in chloride solution.

KEYWORDS

Copper reativity, intergranular corrosion, grain boundary, microstructure, ECSTM, EBSD.