

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

الدراسة الوطنية المعتمدة التقنيات
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DÉPARTEMENT DE MÉTALLURGIE

THÈSE DE MAGISTÈRE

THÈME

APPLICATION DES METHODES NUMERIQUES
A L'ETUDE DE LA PASSIVATION DU FER
ET DES ALLIAGES FER-CHROME

Présenté par H.CHENITI

Proposé par :
M.KERKAR

Dirigé par :
M.KERKAR

JURY:

M. BALI
M. KERKAR
M. MAMERI
M. DAIMELLAH
M. KHELFAOUI
M. HELLAL

Professeur
Maître de Conférence
Maître de Conférence
Chargé de cours
Chargé de cours
Chargé de cours

PRÉSIDENT (ENP)
RAPPORTEUR (ENP)
EXAMINATEUR (ENP)
EXAMINATEUR (ENP)
EXAMINATEUR (BEJAIA)
EXAMINATEUR (ENP)

Juin 1998

Dédicaces



Je dédie ce modeste travail:

- *aux êtres les plus chers au monde qui sont mes parents*
 - *à mes frères et soeurs*
 - *à toute ma famille*
 - *à tous les étudiants de la post graduation de Métallurgie*
- et à tous mes amis qui mon soutenue tout au long de mon travail.*

Remerciements

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

En premier lieu, je tiens à exprimer mes vifs remerciement à mon directeur de thèse ***M. M. Kerkar*** pour l'aide et les conseils qu'il ma donné et grâce aux quels j'ai pu mener à bien cette étude.

Je tiens à remercier également:

- Messieurs les membres de jury, qui ont eu l'aimable gentillesse d'apprécier mon travail et précisément ***M. Bali, M. Mammeri, M. Daimellah*** et ***M. Khelfaoui***.
- Tous mes amies qui mon aidé.

Je tiens à remercier particulièrement, ma soeur ***Naoual*** et mon oncle ***Rachid*** qui ont eu la gentillesse de m'aider dans la confection de cette thèse.

Et en dernier lieu, je remercie tous ceux qui ont contribué à ce modeste travail.

Monsieur H.CHENITI
Département de Métallurgie, Ecole Nationale Polytechnique
10, Avenue Hassen BADI El-HARRACH, Alger.

ملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى تطبيق الطرق الرياضية في كهروكيمياء وتآكل الحديد وسبائك الحديد والكروم، الذي يمثل أهمية كبيرة في حماية الحديد من التآكل. قمنا أولاً بوضع نموذج تقطب النشاط ثم تلاه حساب تيار الانتشار وأخيراً قمنا بدراسة الخصائص الضوئية الكهروكيميائية للشريط الخامل للحديد وسبائك الكروم. يساهم الكروم بأكسيده الموجود في الشريط الخامل في حماية الحديد من التآكل. النماذج الرياضية المطبقة في هذه الدراسة جاءت مطابقة للمعطيات التجريبية مما يمكننا من حصر تأثيرات المحددات الكهروكيميائية كل على حدا.

Résumé

Ce travail présente l'application des méthodes numériques en électrochimie et la corrosion du fer et des alliages fer-chrome, qui présentent un intérêt majeur pour la protection contre la corrosion. En premier lieu on a modélisé la polarisation d'activation suivit par le calcul du courant de diffusion, enfin on a clôturer par l'étude photo-électrochimique du film passif du fer et alliages au chrome.

Le chrome contribue à l'aide de son oxyde dans le film passif à la protection du fer. les modèles numériques appliqués dans ce travail sont validés par les données empiriques ce qui permet de quantifier les effets de chaque paramètre électrochimique indépendamment des autres.

Abstract

This study presents the application of different methods in electrochemistry and corrosion of iron and it's chromium alloys, which present a major importance to prevent corrosion. First, we have used activate polarization modeling, and diffusion current calculations, then we have ended the work with an a photoelectrochemical study of the iron passive film.

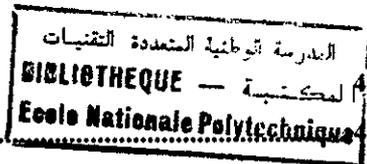
The protection of iron against corrosion is due to the contribution of chromium oxide in the passive film. For this different Numerous models applied in this study are validated using experimental data, then so we could quantify the effects of each electrochemical parameter

Mots clés : Corrosion-passivation - photoélectrochimie - aciers inoxydables - film d'oxyde - diffusion - interpolation.

INTRODUCTION.....	3
-------------------	---

1^{ER} CHAPITRE

ETUDE THEORIQUE



I. RAPPELS THEORIQUES.....

I.1 LES PHENOMENES AUX ELECTRODES.....	4
1.1.1 <i>Electrode idéalement polarisée</i>	5
1.1.2 <i>Capacité et charge d'un électrode</i>	5
1.1.3 <i>Double couche électrique</i>	5
I.2 ASPECT QUANTITATIVE DES PHENOMENES AUX ELECTRODES.....	7
1.2.1 <i>Potentiel d'électrode</i>	7
1.2.2 <i>Surtension et courant de la cellule</i>	8
I-3-MECANISME DES PROCESSUS DE TRANSFERT DE CHARGES.....	11
I-3-1 <i>Effet de la migration électrochimique</i>	11
I-3-2 <i>Cas de transfert de masse par diffusion</i>	12
I-3-3 <i>Surtension de concentration</i>	14
I.3.4 <i>Vitesse de dissolution maximum</i>	15

II PASSIVITE DES METAUX.....15

II.1 INTRODUCTION.....	15
II.2 DISSOLUTION.....	15
II.2.1 <i>Dissolution active</i>	15
II.2.2 <i>Dissolution passive</i>	16
II.3 ETAT PASSIF.....	18
II.3.1 <i>Structure des films passifs</i>	18
II.3.2 <i>Croissance du film passif</i>	19
II.4 DEPASSIVATION ANODIQUE.....	21
II.4.1 <i>Dissolution uniforme par oxydation du film</i>	21
II.4.2 <i>Dissolution par piqûration</i>	22
II.4.3 <i>Dissolution à grande vitesse par dégagement d'oxygène</i>	22
II.5 TRANSFERT ELECTRONIQUE AUX INTERFACES OXYDE SEMI-CONDUCTEURS/ELECTROLYTE.....	22
II.6 NIVEAU D'ENERGIE DE SURFACE DU FILM PASSIF.....	23
II.7 INTERACTION FILM/ELECTROLYTE.....	24

2^{EME} CHAPITRE ELABORATION DU MODELE THEORIQUE 26

III. MODELE THEORIQUE DE DISTRIBUTION DE COURANT DANS LA CELLULE.....26

III.1 MODELE DISCRET.....	26
III.2 DIFFUSION.....	27
III.3 MODELE DES VARIABLES REDUITES.....	28
III.4 MODELE DU TEMPS.....	28
III.5 MODELE DE LA DISTANCE.....	28
III.6 MODELE DU COURANT.....	29
III.7 COEFFICIENT DE DIFFUSION.....	30
III.8 CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE HOMOGENE.....	31
III.8.1 <i>Cinétique électrochimique homogène unimoléculaire</i>	31
III.8.2 <i>Cinétique électrochimique homogène bimoléculaire</i>	32

IV- CONDITIONS AUX LIMITES.....	33
IV.1 SYSTEME REVERSIBLE OU "NERNSTIEN".....	33
IV.2 VOLTAMETRIE DANS UN SYSTEME REVERSIBLE.....	34
IV.3 SIMULATION DU BALAYAGE A COURANT IMPOSE.....	35
IV.4 INTERPOLATION POLYNOMIALE A EXPONENTIELLE DE LA RELATION DE BUTLER-VOLMER.....	36
V- MODELES DE CROISSANCE DES FILMS D'OXYDE.....	37
V.1 CROISSANCE LIMITEE PAR EFFET TUNNEL.....	37
V.2 CROISSANCE LIMITEE PAR LA CONDUCTION IONIQUE A CHAMP ELEVE.....	38
VI PHOTOELECTROCHIMIE DU FILM PASSIF.....	39
VI.1 TECHNIQUES DE CARACTERISATION DU FILM PASSIF.....	39
VI.1.1 Spectroscopie du photocourant.....	39
VI.2 ETUDE DE LA PASSIVITE DU FER ET DES ACIERS INOXYDABLE.....	42
VI.2.1 L'analyse des courbes Mott-Schottky.....	42
VI.2.2 Photoélectrochimie du film passif.....	43
VI.3 APPLICATION PRACTIQUE DE LA CARACTERISATION DU FILM PASSIF.....	46
3^{EME} CHAPITRE RESULTATS ET DISCUSSIONS	48
VII. MESURE DE PHOTOCOURANT.....	48
VII.1 TRAITEMENT DES DONNEES DU PHOTOCOURANT.....	52
VII.2 ANALYSE DES BANDES PLATES.....	54
VII.3 CALCUL DU COURANT DE FORMATION DU FILM PASSIF DES ACIERS INOXYDABLES.....	56
A- ORGANIGRAMME DE CALCUL D'INTERPOLATION.....	64
B- ORGANIGRAMME DE CALCUL DU COURANT DE DIFFUSION.....	66
VII.4. INTERPRETATION ET DISCUSSIONS DES RESULTATS.....	68
VII.4.1 La courbe du courant de formation du film passif.....	68
VII.4.2 Les courbes densité des porteurs-pH.....	68
VII.4.3 Le photocourant du fer.....	69
VII.4.4 Les courbes du courant anodique du film de type N.....	71
VII.4.5 Les courbes des branches cathodique et anodique et le calcul du courant de corrosion.....	71
CONCLUSION.....	72
BIBLIOGRAPHIE.....	73

Introduction



Ces dernières années, les scientifiques s'intéressent de plus en plus à résoudre les problèmes liés aux échanges de charges électriques des transformations des espèces chimiques en électrochimie par des méthodes numériques, et ce en élaborant des modèles numériques des systèmes électrochimiques. Cette modélisation aboutit à une simulation numérique de la méthode expérimentale. On obtient ainsi une représentation numérique des caractéristiques électrochimiques du modèle appliqué à un système donné (*courant, profil de concentration, potentiel électrochimique*). Ainsi, on peut traiter les données expérimentales numériquement pour résoudre de nombreux problèmes électrochimiques complexes.

L'utilisation du modèle des différences finies appliqué aux équations aux dérivées partielles, s'approche le plus de la réalité par rapport à d'autres méthodes.

On abordera la caractérisation de la passivité des alliages ferreux par la technique de la photoélectrochimie et l'estimation du courant de formation du film passif dans les aciers inoxydables, ainsi que le calcul de la capacité du film passif qui va nous renseigner sur les propriétés physico-chimiques du film passif.

I. Rappels théoriques

Pour diverses raisons, on envisage d'effectuer des mesures de nature électrochimique. Parmi lesquelles, on recherche des données thermodynamiques d'une réaction donnée, étudier la vitesse de formation ou de disparition d'un ion d'une espèce chimique intermédiaire, pouvant apparaître dans un système électrochimique.

Dans ce chapitre, l'étude portera sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface *électrode/solution*, ceci d'une façon qualitative, avant d'aborder le côté quantitatif d'une façon rigoureusement mathématique.

I.1 Les phénomènes aux électrodes

En électrochimie, l'intérêt porte toujours sur les processus et les facteurs qui contrôlent le phénomène de transport de charges à travers l'interface (*métal / solution*). En théorie, l'étude consiste en un raisonnement phénoménologique se basant sur une seule interface, alors qu'en pratique l'étude d'une interface isolée n'est pas possible. L'étude porte toujours sur un ensemble d'interfaces appelées cellules électrochimiques[1].

La cellule électrochimique est un système comportant deux électrodes séparées par un électrolyte. Quant ces électrodes sont en contact électrique, il s'établit alors un potentiel, dit potentiel d'électrode, du à une réaction électrochimique à l'interface électrode/solution. Ceci consiste en une ionisation ou réduction du métal selon la réaction suivante:



Ces deux types de réaction sont appelés " *processus Faradique* ".

Le transfert de charges (*électrons*) est le générateur de ce processus. Si le sens du transfert est vers l'électrode il y a oxydation, le contraire est la réduction [2].

Les phénomènes d'adsorption et de désorption n'appartiennent pas au processus faradique. Mais cela n'empêche pas de les envisager en cas d'utilisation de données électrochimiques, car ils interviennent toujours parallèlement avec le processus faradique.

1.1.1 Electrode idéalement polarisée

Une électrode idéalement polarisée ne permet aucun transfert de charges à travers l'interface, ceci quelque soit le potentiel imposé par l'extérieur. En réalité ce type d'électrode n'existe que pour une intervalle restreinte de potentiel où l'électrolyte reste stable. Une telle type d'électrode est appelé électrode de référence. L'électrode normale d'hydrogène *ENH* est une électrode de référence dont le potentiel est pris comme zéro par convention[3].

1.1.2 Capacité et charge d'un électrode

L'électrode se comporte comme un condensateur du fait de l'établissement de deux couches de charges de signes opposés, c'est à dire, électron dans le métal et ion positif M^{n+} dans la solution. Ceci est connu sous le nom de double couche électrique (ou électrochimique).

1.1.3 Double couche électrique

Quand une électrode est plongée dans un électrolyte, elle provoque la formation d'une sorte de double couche, composée d'une partie interne dite couche compacte formée d'ions du métal de l'électrode adsorbé à la surface et formant ainsi une certaine densité de charge. Cette couche possède une épaisseur spécifique X_1 , à laquelle il s'établit un plan de charge, dit plan interne de *Helmholtz (PIH)* qui "coupe" le centre d'ions adsorbés[3]. Les ions solvates (*attirés par les molécules du solvant*) les plus proches de l'électrode attirés par la charge négative de

l'électrode forment la couche diffuse. Ce caractère diffuse résulte du fait que cette couche est affectée par l'agitation thermique. Ces ions ne sont pas adsorbés, mais s'approchent du métal à une distance X_2 supérieure à X_1 .

Le lieu des centres des ions les plus proches du métal est appelé plan externe de *Helmholtz* (*PEH*). La couche diffuse s'étend de *PEH* au sein de la solution, il s'établit un excès de charges positives σ^d de tel façon que l'équilibre de charge s'établit entre l'électrode et la solution de la façon suivante:

$$\sigma^S = \sigma^j + \sigma^d \tag{1.2}$$

où σ^S est la charge de la double couche ($\sigma^S = -\sigma^M$)

$$\sigma^S + \sigma^M = 0 \quad (\text{cellule globalement neutre}).$$

σ^M est la charge du métal

et σ^j est la charge de la couche compacte

L'épaisseur de la double couche dépend de celle de la couche diffuse. Qui dépend de la concentration de l'électrolyte. A titre d'exemple, pour des concentrations dépassant $10^{-2} M$, elle est inférieure à 300\AA . Pour mieux illustrer la double couche, la figure 1.1 montre clairement le profil de concentration de cette dernière.

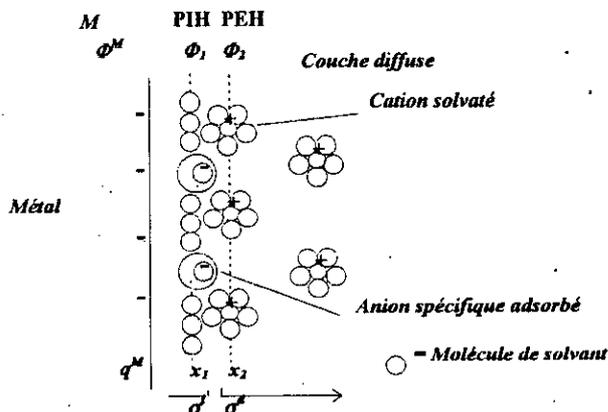


fig1.1: Modèle proposé pour la double couche à l'interface électrode-solution

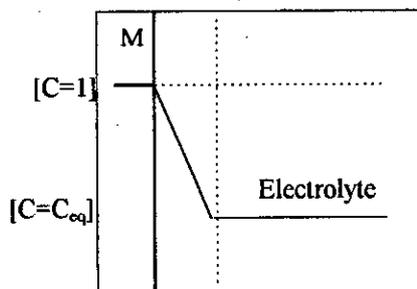


fig 1.2 profil de concentration dans la double couche

I.2 Aspect quantitatif des phénomènes aux électrodes

En plongeant une électrode métallique M dans une électrolyte (voir équation (I.1)), il s'établit un potentiel d'électrode obéissant à la loi de *Nernst* [3].

$$U = U^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln(a_{M^{n+}}) \quad (I.4)$$

Cette relation permet d'étudier, d'une manière quantitative les phénomènes qui se produisent à la surface des électrodes.

I.2.1 Potentiel d'électrode

A- Parmi les méthodes électrochimiques permettant d'étudier quantitativement ces phénomènes aux électrodes, on distingue les évolutions du potentiel d'électrode, de la surtension et du courant de la cellule.

Pour pouvoir utiliser l'équation de *Nernst* il est extrêmement important que le processus d'oxydoréduction soit réversible selon



Si le calcul du potentiel de l'électrode peut être déterminé par la relation de *Nernst* ou du moins approximativement par celle ci, le processus (I.4) est dit réversible ou "*Nernstien*".

La réaction (I.5) n'est possible que si l'énergie libre $\Delta G \leq 0$ c'est à dire qu'il s'établit un équilibre entre l'oxydation et la réduction.

$$\Delta G = - n F U \quad (I.6)$$

avec :

n : valence de l'espèce oxydée.

F : Faraday (La charge d'une mole d'électron).

U : Potentiel de la cellule électrochimique.

I.2.2 Surtension et courant de la cellule

Le densité du courant électrique i est le flux de charge électrique qui traverse une unité de surface par unité de temps, à l'interface métal/solution.

$$i = d^2 Q / dt ds \quad I.6$$

selon la relation de *Faraday*, la densité du courant est donnée par la relation suivante :

$$i = \nu n F \quad I.7$$

où :

ν est le nombre de mole réagissant à l'interface par unité de surface et de temps, et n la valence.

Les données les plus importantes sont déduites des courbes intensité-potentiel ($i=f(U)$).

Un courant imposé à la cellule électrochimique provoque un déséquilibre de son potentiel de *Nernst*, cet écart est appelé polarisation, elle est mesurée par la surtension $\eta = U - U_{eq.}$.

La théorie de la cinétique électrochimique prévoit la variation de courant en fonction du potentiel appliqué. Ceci résulte du fait que le courant n'est pas limité par le transfert de composés électroactifs, car en pratique, l'électrolyte est souvent bien agité, ce qui permet un bon approvisionnement en ions, d'où l'aspect de contrôle d'interface du courant (*dynamique d'activation d'interface*).

Les premières études sur ces cas là ont été effectuées en 1905 par Tafel[5], qui a établi une relation entre le courant i et la surtension η

$$\eta = a + b \log i \quad (I.8)$$

Ceci nous amène à considérer les deux demi réactions d'oxydoréduction



k_c : vitesse de la réaction de réduction (*cathodique*)



k_a : vitesse de la réaction d'oxydation (*anodique*)

Pour établir l'équilibre, il faut que la quantité réduite soit égale à la quantité oxydée.

Soit $C(x,t)$ la concentration de Ox à un temps t et une distance x de l'interface et $C(0,t)$ la concentration de Ox à l'interface. La vitesse de réduction V_c est proportionnelle à $C(0,t)$, elle est exprimée comme suit :

$$V_c = k_c C_{ox}(0,t). \quad (I.11)$$

De la même manière, la vitesse d'oxydation est donnée par la relation

$$V_a = k_a C_{red}(0,t) \quad (I.12)$$

Ces deux vitesses peuvent s'écrire aussi comme suit:

$$V_c = i_c/nFA \quad (I.13)$$

$$V_a = i_a/nFA \quad (I.14)$$

où :

A est l'aire de l'interface métal/solution.

Dans la pratique, il y généralement passage d'un courant i , donc il y a prédominance d'une réaction par rapport à une autre.

$$V_{Globale} = V_c - V_a = k_c C_{Ox}(0,t) - k_a C_{red}(0,t) = (i_c - i_a)/nFA = i/nFA \quad (I.15)$$

et

$$i = nFA (k_c C_{Ox}(0,t) - k_a C_{red}(0,t)) \quad (I.16)$$

L'approche de *Butler - Volmer* [6] a conduit à considérer que les vitesses de réaction k_c et k_a , sont proportionnelles aux surtensions d'activation d'oxydation et de réduction respectivement. Par conséquent,

$$k_c = k_0 \exp(-\alpha n f (U-U^0)) \quad (I.17)$$

$$k_a = k_0 \exp((1-\alpha) n f (U-U^0)) \quad (I.18)$$

où :

$f = F/RT$, k_0 et α sont appelés respectivement constante intrinsèque de vitesse de transfert de charge et coefficient de transfert de charge. En remplaçant (I.17) dans (I.16) on obtient la relation de *Butler - Volmer* pour une cellule bien agitée .

$$i = i_0 [\exp(-\alpha n f \eta) - \exp((1-\alpha) n f \eta)] \quad (I.19)$$

avec $\eta = U - U^0$. Cette relation reste valable uniquement dans le domaine de tension où le courant est sous contrôle du phénomène d'activation de transfert de charge à l'interface. Dans la cas où la diffusion intervient cette relation n'est plus valable, car il y a mise en jeu de nouveaux paramètres[6].

I-3-Mécanisme des processus de transfert de charges

Dans la réaction d'oxydoréduction ($ox + n e^- \xrightleftharpoons{R_{red}} R_{ox}$), le transfert de charge selon le sens (1) a pour coefficient a et dans le sens (2) a le coefficient b . La relation qui tient compte de ces coefficients est la loi de **Butler-Volmer**. L'exemple de formation d'hydrogène gazeux l'illustre bien $H^+ + e^- \longrightarrow H$, H est à l'état atomique. Une deuxième réaction est nécessaire pour dégager l'hydrogène, elle s'effectue sans transfert de charges; $H + H \longrightarrow H_2$.

Le processus global: $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ obéit à la cinétique mixte des deux réactions et s'appelle "processus à cinétique mixte".

Le régime stationnaire est atteint dès que la vitesse de la réaction chimique atteint celle de la réaction Faradique, d'où la relation suivante

$$(d[H]/dt)_1 + (d[H]/dt)_2 = 0 \quad (I.20)$$

or selon la loi de **Faraday**:

$$d[H]/dt)_1 = i/F \quad (I.21)$$

par égalité des deux vitesses on a :

$$-d[H]/dt)_2 = i/F = K[H]^2 \Rightarrow i = KF[H]^2 \quad (I.22)$$

d'après la relation de **NERNST** :

$$\begin{aligned} U &= (RT/F) \ln([H^+]/[H]) \Rightarrow \\ U &= RT/F \ln([H^+]/(i/KF)^{1/2}) = (RT/2F) \ln(KF) - 0.06PH - (RT/F) \ln(i) \\ \eta &= U - 0.06PH = (RT/2F) \ln(KF) - (RT/F) \ln(i) \end{aligned} \quad (I.23)$$

Cette relation est l'équation de **TAFEL**.

I-3-1 Effet de la migration électrochimique

Si la solution n'est pas agitée, il s'établit un gradient de concentration entre le coeur de la solution et la proximité de l'électrode. On définit alors, $[H^+]_s$, comme étant la concentration à la surface de l'électrode et $[H^+]_d$ la concentration dans la solution.

Le courant de réduction des H^+ est donnée par

$$i_{(H^+)} = i_{0(H^+)} \left\{ \frac{[H^+]_s}{[H^+]_d} \exp(-(\alpha_c F/RT)\eta) \right\} \quad (I.24)$$

En utilisant le modèle de diffusion et de migration des ions H^+ on a:

$$i_{(H^+)} = k_m F ([H^+]_d - [H^+]_s) \quad (1.25)$$

où k_m est le coefficient de transfert de masse.

$$i_{(H^+)} = i_a(H^+) + i_d(H^+) \quad (1.26)$$

où i_a est le courant d'activation sans effet de transfert de masse, et

$$I_d = k_m [H^+]_d : \text{courant limite de diffusion.}$$

Le potentiel de réduction d'hydrogène sur une plaque de fer est donnée par la relation suivante

$$U_{rev} = -(2,303 RT/F)pH - (2,303RT/2F) \log(P_{H_2}) \quad (1.27)$$

$$\text{réduction de l'eau : } i_{(H_2O)} = i_{0(H_2O)} \cdot 10^{(-\eta/bc)} \quad (1.28)$$

$$\text{oxydation du fer : } i_{(Fe)} = i_{0(Fe)} \cdot 10^{(\eta/ba)} \quad (1.29)$$

Il a été rapporté que $[Fe^{2+}]$ n'affecte pas la cinétique d'oxydation du fer dans le cas où le film d'oxyde n'est pas formé.

I-3-2 Cas de transfert de masse par diffusion

D'après la 1^{ère} loi de *Fick*

$$J_{ox}(x,t) = -D_{ox} \partial C_{ox}(x,t) / \partial x \quad (1.30)$$

où $C_{ox}(x,t)$ est la concentration des matières oxydées.

D_{ox} est le coefficient de diffusion des ions oxydés dans l'électrolyte.

J_{ox} est le flux d'ions oxydés à travers une surface donnée dans l'électrolyte.

Le calcul de la valeurs de D_{ox} a amené de nombreux auteurs[7] à considérer que, pour un point d'abscisse x , on a: à l'instant t , $N_{ox}(x)$ molécules d'oxyde à gauche de x et $N_{ox}(x + \Delta x)$ molécule d'oxyde à droite de x .

Un déplacement aléatoire Δx pendant une durée Δt , déplace la moitié du nombre de molécules de part et d'autre de x à travers une section A , ainsi le flux sera :

$$J_{ox}(x,t) = (1/A) (N_{ox}(x)/2 - N_{ox}(x + \Delta x)/2) / \Delta t \quad (1.31)$$

En multipliant (1.31) par $\Delta x^2 / \Delta x^2$ et remplaçant C_{ox} par $N_{ox}/(A x)$, on a

$$J_{ox}(x,t) = -(\Delta x^2 / 2 \Delta t) (C_{ox}(x + \Delta x, t) - C_{ox}(x, t)) / \Delta x \quad (1.32)$$

La relation suivante $D_{ox} = \Delta x^2 / 2 \Delta t$, permet de retrouver la loi de *Fick* : [7]

$$J_{ox}(x,t) = \lim_{\substack{\Delta x \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0}} -\Delta x^2 / 2 \Delta t (C_{ox}(x + \Delta x, t) - C_{ox}(x, t)) / \Delta x \quad (1.33)$$

Si aucune autre réaction n'intervient dans le processus à l'interface ($x = 0$), le courant i est régi par la loi de *Fick* selon l'expression

$$J_{ox}(0,t) = -i/nFA = -D_{ox} (\partial C_{ox}(x,t) / \partial x)_{x=0} \quad (1.34)$$

Ainsi, le nombre total d'électrons échangés à travers l'interface est proportionnel au nombre d'ion Ox qui atteignent l'interface. En même temps, s'il s'avère qu'il y a réduction de plusieurs espèces d'ions Ox à l'interface, la relation devient alors sous la forme [7];

$$\frac{i}{FA} = \sum_{k=1}^q n_k J_k(0,t) = \sum_{k=1}^q n_k D_k \left[\frac{\partial C_k(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (1.35)$$

En électrochimie la loi de conservation de la matière est respectée. Ainsi, le flux de l'espèce réduite est égale au flux de l'espèce oxydée. Le problème posé consiste à fixer les conditions aux limites. A $t = 0$, $C_{ox}(x,0) = C^*_{ox}$ (concentration initiale) et $C_{red}(x,0) = 0$ quelque soit x ,

mais à $t > 0$ et $\lim x \rightarrow +\infty$ on a $C_{ox}(x,0) = C^*_{ox}$ et $C_{red}(x,0) = 0$.

L'effet de la réduction sur la concentration des régions éloignées de l'interface n'est pas ressentie, ce qui explique l'invariance de C^*_{ox} .

$$\text{A tout instant : } J_{ox}(0,t) = \frac{-i}{nFA} = -D_{ox} \left[\frac{\partial C_{ox}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (I.36)$$

et est égale à $-J_{red}(0,t)$ donc:

$$J_{ox}(0,t) + J_{red}(0,t) = 0$$

D'où

$$D_{ox} \left[\frac{\partial C_{ox}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_{red} \left[\frac{\partial C_{red}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0 \quad (I.37)$$

Ainsi, s'établit à l'interface ($x = 0$) un équilibre entre la réduction et l'oxydation.

I-3-3 Surtension de concentration

La surtension de concentration est due uniquement à la variation locale de la concentration des espèces électroactive à la surface de l'électrode. La surtension de concentration est donnée par la relation suivante :

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln (1 - i/i_{lm}) \quad (I.38)$$

$$\text{d'où } i/i_{lm} = 1 - \exp \left(- \frac{nF}{RT} \eta \right) \quad (I.39)$$

Si l'on prend le cas du fer comme exemple ($\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$), on plonge le fer dans une solution contenant des ion Cl^- . Aux conditions normales de température et de pression, on a $RT/F = 0.026\text{V}$, et $n=2$ (oxydation de degré deux)

Le courant limite de concentration est donné par la relation suivante

$$i_{lm} = nF \left(1 - \frac{Z_+}{Z_-} \right) D + \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{sat} - [\text{Fe}^{2+}]_b}{\delta} \quad (I.40)$$

où $Z_+ = +2$ est la charge de l'ion ferreux et $Z_- = -1$ est la charge de l'ion chlorure.

Lorsque $[\text{Fe}^{2+}]_s = 0$, la surtension η tend vers une valeur infinie. Mais en pratique au delà de certaines valeurs du potentiel U , il y a d'autres réactions qui rentrent en jeu tel que la réduction des protons H^+ et on atteint la densité du courant limite i_{lim} , c'est la fin du palier due au courant limite.

I.3.4 Vitesse de dissolution maximum

Au court de la dissolution du métal on assiste à la formation d'un gradient de concentration en M^{n+} à l'anode. La concentration augmente avec l'augmentation de la vitesse de dissolution et celle de l'épaisseur δ de la couche de diffusion.

La vitesse de dissolution atteint un maximum quand la concentration en surface atteint la saturation en produits de réaction, qui forment un précipité de sel de métal.

Le transport de masse de M^{n+} du film de sa surface vers l'électrolyte limite la vitesse de dissolution du métal; le cas du fer en présence de Cl^- en est un exemple[12].

II Passivité des métaux

II.1 Introduction

En général, les métaux passifs possèdent en surface une couche mince d'oxyde, le film passif, séparant le métal de l'électrolyte, contrairement aux métaux actifs qui conservent un contact direct avec l'électrolyte. La plupart des métaux et alliages qui résistent bien à la corrosion sont à l'état passif (les aciers inoxydables, le titane, l'aluminium). L'épaisseur du film de passivation est de l'ordre de **2 à 3 nm**.

Il existe deux types de dissolution des métaux dans un électrolyte:

II.2 Dissolution

II.2.1 Dissolution active

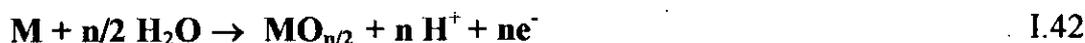
Elle consiste en un transfert de charges à l'interface métal-électrolyte, où des ions solubles se forment et passent en solution suivant la réaction



La cinétique de cette réaction est régit par l'équation de **Butler-Volmer**. Le courant anodique varie de façon monotone avec le potentiel.

II.2.2 Dissolution passive

Le métal passif se dissout en donnant des cations à l'interface métal-film et migrent à travers le film jusqu'à l'interface film-électrolyte, où ils se dissolvent dans la solution sous forme hydraté selon les réactions suivantes[10]:



Le processus globale est identique à celui de la dissolution active mais la cinétique est limitée par la migration des cations a travers le film et par le nombre de charges transférées n qui diffère quelque foi.

métal	dissolution active	dissolution passive
Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺
Ni	Ni ²⁺	Ni ²⁺
Cr	Cr ²⁺	Cr ³⁺

Tableau I.1: forme d'oxydation de quelque métaux [10].

La présence du film passif ralentit énormément la cinétique de dissolution par sa faible conductivité ionique.

Le polarogramme d'un métal passivable présente trois domaines de potentiel

- i- Domaine actif** : correspondant à la dissolution active du métal qui est en contact direct avec l'électrolyte.
- ii- Domaine passif** : correspondant à la dissolution passive du métal par formation d'un film d'oxyde protecteur.
- iii- Domaine transpassif** : réapparition de la forme active de la dissolution , même s'il excite un film d'oxyde qui devient incapable de freiné les cations M^{n+} qui le traversent sous l'effet du champ électrique très intense.

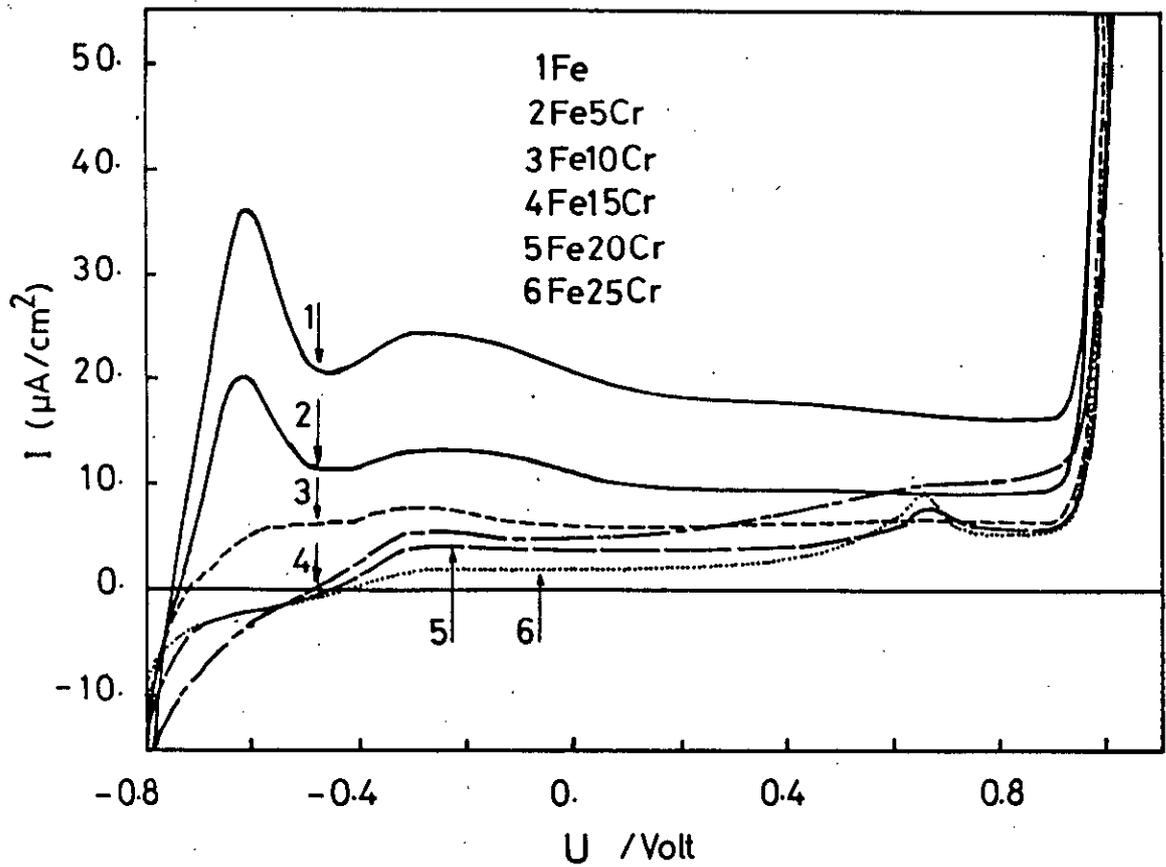


Fig I-3 Courbe de polarisation du fer et des alliages Fe-Cr

II.3 Etat passif

La faible épaisseur du film ne permet pas l'application des techniques classiques d'analyse chimique tel le **RX** pour connaître leurs composition chimique.

Un métal qui se corrode voit son film passif se régénérer sans cesse, la capacité d'autoregénération est peut être la propriété la plus importante des films passifs[12].

II.3.1 Structure des films passifs:

Les films passifs sont des oxydes dont la composition et la structure dépendent des conditions de formation (T° , concentration, pH, etc...).

Les métaux et alliages qui résistent bien à la corrosion ,leurs films passifs ont une structure amorphe, leurs croissance ne dépend pas de l'orientation de grains des métaux substrats, ils sont plus homogènes que les films cristallins.

Les films passifs formés sur le fer dans l'acide sulfurique sont d'une nature cristalline ,alors que ceux des alliages fer-Chrome à haute teneur en Chrome sont amorphes (cas des aciers inoxydables)[12].

Mis à part les ions O^{2-} , on trouve dans le film d'autre anions tel que les OH^- à la surface extérieure du film, ceci nous indique que la surface du film est hydratée ou qu'une couche d'hydroxyde s'est formée par précipitation. Certains auteur [11] ont observés l'existence de telle couche sur le fer en milieu alcalin ou neutre.

Parfois le degré d'oxydation des cations peut varié en fonction de leur position dans le film, le cas du fer l'illustre bien[13].

A l'interface fer-film ,existence des ions Fe^{2+} ,mais qui est essentiellement formé d'ions Fe^{3+} ,de se fait certains auteurs [10] attribuent au film passif du fer une structure en "duplex":

- Une couche extérieure formée essentiellement de γ FeOOH.
- Une couche intérieure formée d'oxyde double, la magnétite: Fe₃O₄[14].

Etant donnée la faible épaisseur du film il est plus objectif de dire que la stoechiométrie varie d'une façon continue, de l'intérieur à l'extérieur [14].

***) Courant de formation du film passif des aciers inoxydables**

D'après la théorie [15], le courant de formation du film passif est sous la forme suivante $i(t) = a \exp(-a't) + b \exp(-b't)$ où a, a', b et b' représentent des paramètres relatifs aux cinétiques de formation de la couche adsorbée et celle de formation du film d'oxyde à partir de la couche adsorbée.

II.3.2 Croissance du film passif

La croissance du film passif ou sa dissolution implique des réactions de transfert ionique aux interfaces métal-film et film-électrolyte.

-A l'interface métal-film, il y a production de cations M^{n+} occupants des sites cationiques dans l'oxyde, selon la réaction suivante $M \rightarrow M_{\text{oxyde}}^{n+} + n e^-$

Vu la faible épaisseur du film d'oxyde, il y règne un champ électrique extrêmement intense (typiquement 10^8 Vm^{-1}) [14]. Ce champ fait migrer les équations vers l'extérieur du film.

-A l'interface film-électrolyte, deux réactions sont possibles

- Le passage en solution des cations d'oxydes; $M_{\text{oxyde}}^{n+} \rightarrow M_{\text{aq}}^{n+}$
- Dissociation de l'eau en anions O^{2-} et cation H^+ ; $H^2O = O_{\text{oxyde}}^{2-} + 2H_{\text{aq}}^+$

Cette réaction limite la croissance du film par apport d'ions O^{2-} , ou sa dissolution par formation d'eau. La figure 2.1 représentant la variation du potentiel à travers le film.

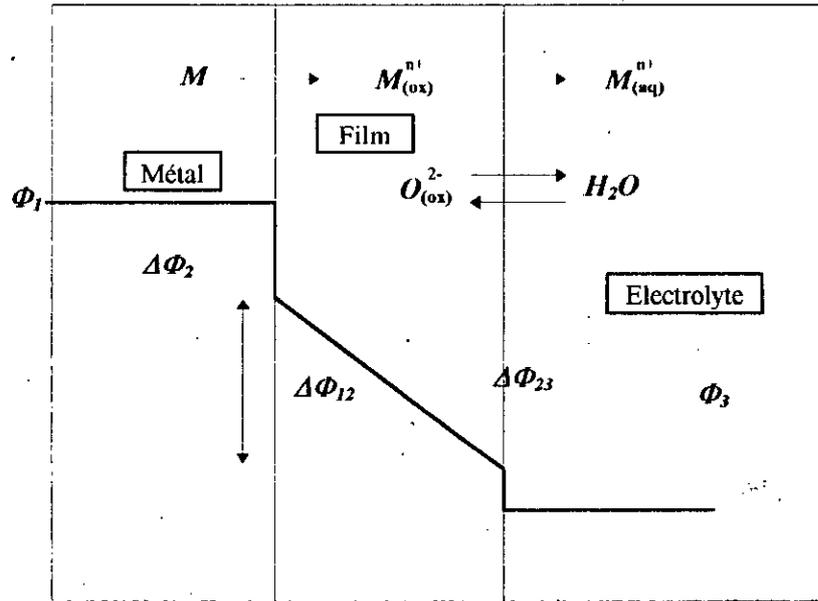


Fig1-4 : La variation du potentiel à travers le film.

La densité du courant de croissance du film est donnée par[12]

$$i_{cn} = n F k_{cn} \exp (B_{cn} \Delta \Phi_{2.3}) - n F k'_{cn} (-B'_{cn} \Delta \Phi_{2.3}) \tag{1.45}$$

Par contre, la densité du courant de dissolution est donnée par

$$i_{dis} = n F k_{dis} \exp (B_{dis} \Delta \Phi_{2.3}) \tag{1.46}$$

où : k_d , k_{cr} , B_{cr} , B'_{cr} , et B_{diss} représentent les constantes de réaction. $\Delta\Phi_{2.3}$ dépend du pH de la solution, mais il n'est pas directement mesurable. Il n'est pas très influé par le potentiel imposé à l'électrode.

II.3.2.1 Croissance galvanostatique du film passif

On peut augmenté épaisseur du film par polarisation anodique à courant imposé constant (oxydation galvanostatique), la loi de *Faraday* peut être utilisée pour quantifier la croissance du film

$$dL/dt=k_f i \tag{1.47}$$

où $k_f=M_{ox}/nF\rho_{ox}$ est le paramètre qui dépend de la masse molaire et de la densité de l'oxyde .

II.4 Depassivation anodique

La depassivation a lieu quand on atteint le domaine transpassif. Les propriétés du film changent en augmentant la vitesse de dissolution. Ceci est expliqué par l'oxydation du film (l'ion Mn^{+} passe vers un degré d'oxydation plus élevé, plus stable thermodynamiquement).

Le métal peut se dissoudre selon trois types de réactions[10]:

- Dissolution uniforme par oxydation du film passif.
- Dissolution par piqûration en présence d'anions agressifs.
- Dissolution à grande vitesse au delà du potentiel de dégagement d'oxygène.

II.4.1 Dissolution uniforme par oxydation du film

L'intérêt va porter sur l'étude de certains métaux, qui adoptent ce type de comportement, le film passif du Chrome en est un exemple.

Aux potentiels élevés, le Chrome forme des oxoanions de valence +6, solubles dans l'électrolyte; au début le Chrome possède une valence +3, il forme un oxyde stable, Cr_2O_3 faiblement soluble dans l'électrolyte.

Aux potentiels de transpassivité, le Chrome trivalent s'oxyde davantage en donnant deux sortes d'ions solubles[12]

- à pH acide, c'est l'ion bichromates $Cr_2O_7^{2-}$ qui prédomine dans la dissolution du film.

- à pH alcalin, c'est la formation de l'ion Chromate CrO_4^{2-} qui a lieu.

La dissolution transpassive du Chrome se réalise selon deux réactions et selon le potentiel de transpassivité



la dissolution a lieu à des potentiels nettement inférieurs à celui de l'électrode d'oxygène, le Cr se dissout sans que l'eau ne se décompose.

II.4.2 Dissolution par piquation

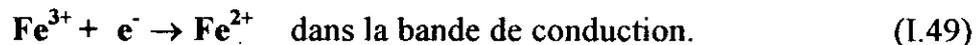
Ce type de dissolution à lieu en présence de certains anions, tel que les ions chlorures. Les ions Cl^- pénètrent dans le film, se substituent aux ions O^{2-} sous l'effet du champ électrique. Cet enrichissement en Cl^- augmente la conductibilité du film et modifie ses propriétés en favorisant sa dissolution[12].

II.4.3 Dissolution à grande vitesse par dégagement d'oxygène

Ce mode de dissolution est appliqué en industrie dans l'usinage électrochimique (ECM: *Electrochemical Machining*) des métaux, c'est une dissolution anodique sélective.

II.5 Transfert électronique aux interfaces oxyde semi-conducteurs/électrolyte

Selon le type de l'oxyde semi-conducteur n ou p, il y a deux mécanismes de transfert de charges[14], en prenant le cas du fer, on peut donner le processus de transfert de charge qui a lieu selon le type de dopage du film passif respectivement.



En général, le film passif du fer est un semi-conducteur du type n [11], le courant partiel anodique dans la bande de conduction est donnée par

$$i_{a1\text{cond}} = F k_{a1\text{cond}} N_{\text{cond}} [\text{Fe}^{2+}] D_{\text{red}} \quad (\text{I.51})$$

où N_{cond} est la densité de charge dans la bande de conduction, D_{red} est la densité d'énergie de l'état réduit et $k_{a\text{cond}}$ est le facteur de vitesse de la réaction anodique.

Le courant cathodique dans la bande de valence est donnée par :

$$i_{c1\text{cond}} = -F k_{c1\text{cond}} C_{n1s} [\text{Fe}^{3+}] D_{\text{ox}} \quad (\text{I.52})$$

où C_{n1s} est la concentration électronique à la surface du film passif, $k_{c,\text{cond}}$ est le facteur de vitesse de la réaction cathodique et D_{ox} est la densité d'état d'énergie de l'état oxyde. Le courant global est la somme des deux courants $i = i_{c1\text{cond}} + i_{a1\text{cond}}$

$$i = i_{\text{cond}}^0 (1 - \exp(-F\eta/RT)) \quad (\text{I.53})$$

où $C_{n,s}$ est la concentration électronique à la surface du film passif, $k_{c,cond}$ est le facteur de vitesse de la réaction cathodique et D_{ox} est la densité d'état d'énergie de l'état oxyde. Le courant global est la somme des deux courants $i = i_{ct,cond} + i_{at,cond}$

$$i = i^0_{cond} (1 - \exp(-F\eta/RT)) \quad (I.53)$$

II.6 Niveau d'énergie de surface du film passif

On constate que, quand une électrode de fer passive est plongée dans un électrolyte, elle laisse passer une certaine quantité de charges. Il s'établit un potentiel U , susceptible d'arracher des électrons au film. Le nombre d'électrons arrachés obéit à une loi de probabilité due à l'effet « **Poole-Frankel** ». Cet effet est observé dans les semi-conducteurs de structure fortement désordonnée, ceci à cause de la présence d'un grand nombre d'états d'énergie localisés[15]. La probabilité d'arrachement électronique est donnée par la relation suivante:

$$P_{pf} = \exp(-(E_i - \beta F^{1/2})/kT) \quad (I.54)$$

où

$E_i = E_c - E - h\nu$ est l'énergie d'ionisation, E_c est l'énergie de la bande de conduction, E est l'énergie de l'électron, $h\nu$ est l'énergie de la lumière incidente est le champs électrique dans le film et β est une Constante.

On assimile l'état d'énergie localisé à une extension de la bande de conduction vers la bande interdite et inversement; l'extension de la bande de valence vers la bande interdite [16]. Donc on peut écrire les expressions des densités d'énergie des deux bandes **BV** et **BC** comme suit:

$$N_c(E) = N_{c0} \exp [A_c (E - E_c) / kT] \quad (I.55)$$

$$N_v(E) = N_{v0} \exp [A_v (E_v - E) / kT] \quad (I.56)$$

N_{c0} et N_{v0} sont les concentrations extrêmes des porteurs de charges dans la **BC** et la **BV** qui sont de l'ordre de $10^{19}/\text{cm}^3$.

A_c et A_v sont des constantes respectives de l'exponentielle de chaque densité d'énergie.

Le nombre total de densité d'énergie :

$$N(E) = N_c(E) + N_v(E) \quad (I.57)$$

Lors de l'excitation du film passif par une radiation lumineuse, il se crée une paire *électron + phonon*. Selon la relation de **Poole-Frenkel**; lorsque l'épaisseur du film passif est faible (quelque \AA), le champs électrique est suffisamment fort pour extraire l'électron de la **BV** à travers la bande interdite par effet **tunnel**, ceci grâce à l'apport d'énergie $h\nu$ (photon) ou par couplage de l'effet *phonon + trou* dans la **BV**

$$E_T = E + h\nu + \Delta E \quad (I.58)$$

où :

ΔE est l'énergie du phonon.

E est l'énergie de l'électron

La probabilité pour que le phonon contribue à l'ionisation a été établit par Vincent et al [17]

$$P_{PF} = \exp[-\Delta E / kT] \exp \left[-\frac{4}{3} \frac{(2m_c^*)^{1/2}}{ehF} (E_i - \Delta E)^{1/2} \left(1 - \left(\frac{BF^{1/2}}{E_i - \Delta E} \right)^{5/3} \right) \right] \quad (I.59)$$

où

E_i est l'énergie d'ionisation.

m_c^* est la masse effective du trou.

Dans cette relation, on remarque qu'il y a deux termes différents: le 1^{er} terme qui tient compte de l'effet de l'agitation thermique et le 2^{eme} terme qui fait intervenir l'effet **tunnel**.

II.7 Interaction film/électrolyte

Contrairement aux métaux, la distribution des charges électriques dans les semi-conducteurs ne réside pas seulement en surface, mais elle la dépasse en profondeur, d'ou l'existence d'une région de charge d'espace, analogue à celle de la double couche qui se forme en solution. Ainsi, le champ électrique dans la région de charge d'espace se manifeste par la courbure des bandes d'énergies; vers le haut pour les semi-conducteurs du type **n**, et vers le bas pour le type **p** [10].

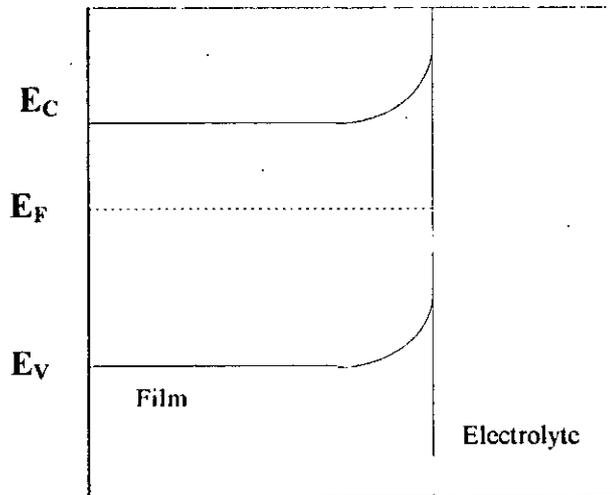


fig I-5 Courbure des bandes d'énergies d'un semi-conducteur du type n.

La capacité de la double couche est, la relation qui existe entre la charge d'espace par unité de surface et le potentiel de surface $\Delta\Phi$ par rapport à celui du coeur du **semi-conducteur** :

$$C_{sc} = \left(\frac{e^2 \epsilon \epsilon_0 N_D}{2 kT} \right)^{1/2} \left(\frac{e \Delta\Phi}{kT} - 1 \right)^{-1/2} \quad (1.60)$$

N_D : nombre d'électrons du niveau donneur $1/\text{cm}^3$.

ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide .

ϵ : permittivité relative du film(s-c).

$$-\Delta\Phi = U - U_{fb}$$

III. Modèle théorique de distribution de courant dans la cellule

Le courant qui circule dans la cellule électrochimique dépend du flux des espèces électroactive. Cette cinétique joue un rôle primordiale dans les réactions électrochimique. En connaissant les coefficient de diffusion des ions dans l'électrolyte, leurs tensions d'activation à l'interface, on peut exprimer quantitativement le processus globale à l'interface à l'aide d'équations différentielles. Néanmoins cette expression du phénomène à l'aide d'équations différentielles, reste très difficile voir impossible à résoudre sous forme littérale. De ce fait et depuis quelques années, on résout ces équations par la méthode des différences finis, ceci est facilité par l'utilisation d'un programme numérique traité par un ordinateur. Ainsi on obtient des simulations numériques du courant, de concentrations, de potentiels etc.... Cette technique permet de résoudre de nombreux problème complexe en électrochimie.

III.1 Modèle discret

On admet que l'utilisation de la simulation numérique suppose que, la description du système électrochimique ne peut être continu, d'où l'utilisation de la méthode des différences finies. On considère le système comme étant constitué de petits volumes (*éléments*) et à l'intérieur de chaque élément la concentration est considérée comme constante, toute en variant d'un élément à un autre[8].

La simulation du courant nous impose à étudier la diffusion, à partir d'une électrode parfaitement plane A , en négligeant la diffusion marginale et en supposant que la concentration ne varie que dans la direction normale à l'électrode . Le modèle discret comporte une succession d'éléments de volume égaux , partant de l'interface. La concentration varie d'un éléments à un autre ($C_A(j)$ où j ; est l'indice de l'élément de volume. L'élément de volume a une largeur Δx et une section droite A . Selon la 1^{ère} loi de *Fick* si $C_A(j-1) \neq C_A(j)$ (II.1) il y a une tendance a égaliser les deux concentration par diffusion. Et plus Δx se rapproche du zéro et plus le modèle converge vers un système réel [8].

En simulation numérique, le temps ne s'écoule pas d'une façon continue mais d'une façon discrète en incrément Δt . Aussi, quand Δt tend vers zéro le modèle converge vers le système réel.

III.2 Diffusion

La 1^{ère} loi de *Fick* s'écrit comme suit

$$J(x,t) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (\text{II.2})$$

Dans le modèle discret, ∂x est exprimé en Δx et ∂t en Δt , d'où une nouvelle expression de la 1^{ère} loi de *Fick*

$$J(x,t) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{-D(C(x+\Delta x,t) - C(x,t))}{\Delta x} \quad (\text{II.3})$$

L'hypothèse dans la méthode des différences finies, est que Δx est pris suffisamment petit pour pouvoir écrire $\partial x = \Delta x$

$$J(x,t) = \frac{-D(C(x+\Delta x,t) - C(x,t))}{\Delta x} \quad (\text{II.4})$$

En pratique, on remarque que le flux et la concentration de l'espèce électroactive varient avec le temps. La 2^{ème} loi de *Fick* exprime cette variation, elle est donnée par la relation suivante:

$$\frac{-\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial J(x,t)}{\partial x} \quad (\text{II.5})$$

Dans la méthode des différences finies :

$$\frac{-(C(x,t+\Delta t) - C(x,t))}{\Delta t} = \frac{-(J(x+\Delta x,t) - J(x,t))}{\Delta x} \quad (\text{II.6})$$

$$\Rightarrow C(x,t+\Delta t) = C(x,t) + \frac{D\Delta t}{\Delta x^2} \sum C(x+\Delta x,t) - 2C(x,t) + C(x-\Delta t,t) \quad (\text{II.7})$$

On peut ainsi, facilement calculer le profil de concentration à n'importe quel temps $t = k\Delta t$ ou, à une distance $x = j\Delta x$, d'où une expression plus simple reliant la concentration $C(j,k+1)$ au temps $t = (k+1)\Delta t$ et à une distance $x = j\Delta x$ [9].

$$C(j,k+1) = C(j,k) + \frac{D\Delta t}{\Delta x^2} [C(j+1,k) - 2C(j,k) + C(j-1,k)] \quad (\text{II.8})$$

III.3 Modèle des Variables réduites

Soit la concentration $C_A(J,0)$, qui à $t = 0$ est égale à C_A^* , en divisant l'équation (II.8) par C_A^* et en posant $f(j,k) = C(j,k)/C_A^*$, on a alors :

$$f(j,k+1) = f(j,k) + D_m [f(j+1,k) - 2f(j,k) + f(j-1,k)] \quad (\text{II.9})$$

où $D_m = \frac{D\Delta t}{\Delta x^2}$ (II.10)

est le coefficient de diffusion du modèle

$f(j,k)$ est la concentration fonctionnelle (*sans dimension*).

Comme D_m et $f(j,k)$ sont sans dimension, on les appelle variables réduites.

III.4 Modèle du temps

On choisit Δt comme variable du modèle, sa durée est choisie par l'opérateur selon le nombre d'itérations I . Plus I est grand et plus Δt est petit. *Par exemple on choisi t_k comme la durée d'un balayage voltamétrique*[8], t_k est la durée de l'expérience : $\Delta t = t_k/I$. (II.11)

La qualité de la simulation est plus représentative quand I est grand, d'où une convergence du modèle. I est généralement choisi dans l'intervalle 100 à 1000 itérations pour une durée t_k .

III.5 Modèle de la distance

Nous avons supposé, au préalable, que la diffusion ne se réalise qu'entre deux éléments de volume voisins, donc Δx et Δt sont liés physiquement et le choix de Δx est important. Si Δx est trop petit, on aura un coefficient de diffusion du modèle D_M plus grand que 0.5, pour ces valeurs de D_M , le modèle n'est plus stable, car la méthode des différences finies devient divergente et s'écarte de l'équation continue qui elle représente le système réel. Δx est lié à D_M par la relation suivante :

$$\Delta x = \left(\frac{D\Delta t}{D_M} \right)^{1/2} \quad (\text{II.12})$$

On remarque que, plus D_M s'approche de 0.5, plus Δx devient petit et ainsi, la simulation converge plus vite.

$$\Delta t = t_k/I \Rightarrow \Delta x = \left(\frac{Dt_k}{D_M I} \right)^{1/2} \quad (\text{II.13})$$

$$x(j) = (j-1)\Delta x \Rightarrow x(j) = (j-1) \left(\frac{Dt_k}{D_M I} \right)^{1/2} \quad (\text{II.14})$$

avec $x(1)$ à l'interface.

En séparant les variables du modèle des variables expérimentales, on a alors la variable réduite de la distance

$$X(j) = x(j)/(Dt_k)^{1/2} = (j-1)/(D_M I)^{1/2} \quad (\text{II.15})$$

L'expression $(j-1)/(D_M I)^{1/2}$ permet de calculer $X(j)$ par une simulation numérique, en d'autre termes par corrélation des propriétés de l'élément de volume j par rapport à celui de l'interface.

III.6 Modèle du courant

Nous savons que le courant i dépend du flux des espèces électroactive, donc, pour le 1^{er} et le 2^{ème} élément de volume on a [9]

$$J^{(1,2)}(k+1) = -D C_A \frac{-(f_A(2,k) - f_A(1,k))}{\Delta x} \quad (\text{II.16})$$

Ce flux affectera la concentration de l'élément 1. On considérant les concentrations aux limites à l'interface on a:

$$f_A(1,k) = 0 \text{ si } k = 0 \Rightarrow C_a = 0 \quad (\text{II.17})$$

à l'interface, le flux est toujours dirigé vers l'électrode, le courant i résultant du flux $J_{1,2}(k+1)$ est exprimé par la relation suivante :

$$i(k+1) = nFA D C_A^* f_A(2,k) / \Delta x \quad (\text{II.18})$$

En remplaçant Δx par sa valeur, on a alors

$$i(k+1) = nFA D^{1/2} C_A^* f_A(2,k) (D_m I)^{1/2} / t_k^{1/2} \quad (\text{II.19})$$

En séparant les variables réduites des variables expérimentales, on obtient un courant réduit $Z(k)$

$$Z(k+1) = \frac{i(k+1) t_k^{1/2}}{nFA D^{1/2} C_A^*} = f_A(2,k) (D_m I)^{1/2} \quad (\text{II.20})$$

Z relie le courant réel et le courant simulé, à l'instant t_k :

pour $k = 1$ on a

$$i(2) = \frac{nFA C_A^* \Delta x}{\Delta x} = \frac{nFA C_A^* D^{1/2} I^{1/2}}{t_k^{1/2} D_m^{1/2}} \quad (\text{II.21})$$

En considérant que dans le premier élément de volume et à tout instant

$$(C_A(t) = 0) \Rightarrow Z(1) = (I/D_M)^{1/2} \quad (\text{II.22})$$

Le calcul du courant est la division de la charge totale consommée dans une itération par la durée Δt de cette même itération (*ceci est pris par défaut*).

III.7 Coefficient de diffusion

On considère que les coefficients de diffusion des différentes espèces électrochimiques sont égaux. Si cette hypothèse écarte le modèle de la réalité, on doit tenir compte des différences entre les coefficients respectifs des espèces A , B , C , etc.

On sait que, D_M est une variable du modèle, elle doit être choisie de façon que :

$$D_{M_i}/D_{M_A} = D_i/D_A \quad (II.23)$$

afin de garantir la convergence du modèle.

III.8 Cinétique électrochimique homogène

Nous avons vu que le processus électrochimique à l'interface n'est pas géré uniquement par la diffusion, mais il y a toujours une réaction chimique. Ce couplage, *diffusion-réaction*, rend la résolution analytique des équations différentielles impossible, d'où l'intérêt de la simulation numérique.

III.8.1 Cinétique électrochimique homogène unimoléculaire

Dans ce cas, la réaction électrochimique $A + e^- \longrightarrow B$, suivie d'une réaction chimique de conversion unimoléculaire $B \xrightarrow{k_1} C$ dans l'électrolyte, k_1 décrit la cinétique de conversion de B en C . On établit l'équation différentielle décrivant cette cinétique, comme suit

$$\frac{\partial C_B(x,t)}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B(x,t)}{\partial x^2} - k_1 C_B(x,t) \quad (II.24)$$

on peut écrire le 1^{er} terme est l'expression de la 2^e loi de *Fick* (II.2.4) de la façon suivante[7]:

$$C_B(x,t+\Delta t) = C_B(x,t) + D_{M,B}[C_B(x+\Delta x,t) - 2C_B(x,t) + C_B(x-\Delta x,t)] - k_1 \Delta t C_B(x,t) \quad (II.25)$$

en multipliant cette expression par la variable réduite (C_B/C_A^*) on aura

$$f_B(j,k+1) = f_B(j,k) + D_{M,B}[f_B(j+1,k) - 2f_B(j,k) + f_B(j-1,k)] - k_1 t_k/I f_B(j,k) \quad (II.26)$$

Cette relation décrit, les effets simultanés de la diffusion et de la cinétique de B durant la $(k+1)$ ème itération (*changement de concentration de B due à la réaction*). Dans cette expression, on remarque qu'il y a deux expressions distinctes, celle de la diffusion et celle de la cinétique homogène, on peut écrire donc une nouvelle expression tenant compte de ce fait

$$f_B^k(\text{globale}) = f_B^k(\text{diffusion}) + f_B^k(\text{cinétique}). \quad (\text{II.27})$$

La diffusion vient toujours avant la cinétique homogène. D'où l'expression:

$$f_B(j,k) = f_B'(j,k) - \frac{k_1 t_k}{I} f_B'(j,k) \quad (\text{II.28})$$

avec :

$$f_B'(j,k+1) = f_B(j,k-1) + D_{M,B} [f_B(j+1,k-1) - 2f_B(j,k-1) + f_B(j-1,k-1)] \quad (\text{II.29})$$

Cette expression nous permet d'élaborer un programme souple, qui prend en compte, les différents mécanismes qui rentrent en jeu dans le processus faradique. La valeur de I doit être élevée pour que le modèle converge vers le système réel.

III.8.2 Cinétique électrochimique homogène bimoléculaire

Dans ce cas, on a toujours deux réactions:

à l'interface:



et dans l'électrolyte:



où k_2 ; décrit la cinétique homogène bimoléculaire. De la même manière que dans le premier cas unimoléculaire[7]:

$$\frac{\partial C_B(x,t)}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B(x,t)}{\partial x^2} - k_2 C_B(x,t) \quad (\text{II.32})$$

Le carré de la concentration C_B est due à la nature de la réaction (2:bimoléculaire).

Le même raisonnement s'applique à cette réaction :

$$f_B(j,k+1) = f_B(j,k) + D_{m,B}[f_B(j+1,k) - 2f_B(j,k) + f_B(j-1,k)] - \frac{k_2 t_k C_A^*}{l} f_B(j,k)^2 \quad (\text{II.33})$$

En séparant les deux processus de diffusion et de cinétique de réaction homogène

$$f_B(j,k) = f_B'(j,k) - \frac{k_2 t_k C_A^*}{l} f_B'(j,k) \quad (\text{II.34})$$

La variable réduite $k_2 t_k C_A^*$ doit être choisie pour chaque simulation afin de dégager son effet sur le processus.

IV- Conditions aux limites

Considérons les conditions aux limites simples: $C_A(0,t) = f(1,k) = 0$ en tenant compte que de la diffusion qui limite l'apport de la matière vers l'interface. Dans cette étape nous allons convertir ces variables en courant et potentiel faradique .

IV.1 Système réversible ou "Nernstien"

Soit la réaction $A + n e \longrightarrow B$

La relation de *Nernst* pour cette réaction est donnée par:

$$U = U^\circ + \frac{R T}{n F} \ln \frac{C_A(0,t)}{C_B(0,t)} \quad (\text{II.35})$$

$$C_A(0,t) = f_A(1,k) \quad \text{et} \quad C_B(0,t) = f_B(1,k)$$

$$\text{d'où une expression de : } U = U^\circ + \frac{R T}{n F} \ln \frac{f_A(1,k)}{f_B(1,k)} \quad (\text{II.36})$$

$$U_{nom} = \frac{U - U^\circ}{R T} n F = \ln \frac{f_A(1,k)}{f_B(1,k)} : \text{ potentiel réduit}$$

$$\Rightarrow \frac{f_A(1,k)}{f_B(1,k)} = \exp(U_{nom}) = \exp \frac{U - U^\circ}{R T} n F \quad (\text{II.37})$$

On peut simuler U_{nom} du rapport f_A/f_B (variable réduite du modèle, nous établirons ainsi les valeurs de f_A , f_B), on simule la quantité d'ions échangés à l'interface, donc la quantité d'électricité et donc de courant qui est en fait un courant réduit $Z(k)$.

IV.2 voltametrie dans un système réversible

On impose au système un potentiel variant linéairement dans le temps selon la relation suivante:

$$U = U_{in} + v t \quad (II.38)$$

On peut écrire une nouvelle expression du potentiel U_{nom} :

$$U_{nom} = \frac{U - U^\circ}{R T} nF = \frac{U_i - U^\circ}{R T} nF + \frac{nF v t}{R T} \quad (II.39)$$

La nouvelle variable réduite est

$$U_{inom} = \frac{U_i - U^\circ}{R T} nF \quad (II.40)$$

Le terme $\frac{nF v t}{R T}$ représente la variation du potentiel réduit qui est fonction de I et de k , donc

$$U_{nom} = U_{inom} + \frac{nF v t_k}{R T} \frac{k}{I} \quad (II.41)$$

On choisit t_k de telle façon que le balayage se déroule dans un intervalle de potentiel égale à $RT/nF \Rightarrow \frac{nF v t_k}{R T} = 1$ car $t_k = \frac{R T}{nF v}$ (II.42)

$$\Rightarrow U_{nom} = U_{inom} + \frac{k}{I} \quad (II.43)$$

Ainsi, on calcule le rapport f_A/f_B en utilisant U_{nom} , $Z(k)$ est obtenu en faisant la conversion de f_A et de f_B en quantité d'ions réduit.

IV.3 Simulation du balayage à courant imposé

En imposant un courant au système nous contrôlons la concentration des ions A à l'interface :

$$\frac{i}{nFA} = -f_A(0,t) = D_A \left(\frac{\partial C_A(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (II.44)$$

Nous ne pouvons pas simuler numériquement cette expression, d'où l'intérêt de la transformée par la méthode des différences finies:

$$\frac{i}{nFA} = D_A C_A^* [f_A(j+1,k) - f_A(j,k)]/\Delta x \quad (II.45)$$

Pour le 1^{er} et le 2^{eme} éléments du volume on a:

$$\frac{i}{nFA} = D_A C_A^* [f_A(2,k) - f_A(1,k)]/\Delta x \quad (II.46)$$

On obtient le courant réduit Z en multipliant de part et d'autre de l'équation par :

$$\frac{t_k^{1/2}}{D_A^{1/2} C_A^*} \Rightarrow \frac{i t_k^{1/2}}{nFAD_A^{1/2} C_A^*} = \frac{D_A^{1/2} t_k^{1/2}}{\Delta x} [f_A(2,k) - f_A(1,k)] \quad (II.47)$$

$$\Rightarrow Z = (D_{M,A} D)^{1/2} [f_A(2,k) - f_A(1,k)] \quad (II.48)$$

avec :

$$(D_M D)^{1/2} = \frac{D^{1/2} t_k^{1/2}}{\Delta x}$$

Etant donné que le courant est imposé, il est très important de connaître la durée t_k . t_k est assimilée au temps de transition τ donnée par l'équation de *SAND*. Pour un temps de transition τ la concentration à l'interface s'annule, l'expression du courant i , s'écrit:

$$i = \frac{nFAD_A^{1/2} \pi^{1/2} C_A^*}{2t_k^{1/2}} \quad (II.49)$$

Nous expliquons cette expression par l'idée suivante: quand on impose un courant au système pour une durée t , il n'y a pas suffisamment d'ions A pour consommer le flux d'électrons imposé par l'opérateur (*réduction de A en B*), ce qui implique une variation brutale du potentiel.

$$Z = \frac{\pi^{1/2}}{2} = (D_{M,A} I)^{1/2} [f_A(2,k) - f_A(1,k)] \quad (II.50)$$

$$f_A(2,k) - f_A(1,k) = \frac{\pi^{1/2}}{2(D_{M,A} I)^{1/2}} \quad \text{à } t_k = \tau \quad (II.51)$$

Cette expression ne tient pas compte des réactions à cinétique homogène.

IV.4 Interpolation polynomiale à exponentielle de la relation de Butler-Volmer

On sait déjà que le courant dans le domaine de la polarisation d'activation est régi par la loi de Butler-Volmer. Cette loi n'est autre qu'une expression exponentielle du courant et de la surtension. Le courant est donnée par la relation suivante

$$i(U) = i_0 [\exp(\alpha U) - \exp(\beta U)] \quad (II.52)$$

où :

α est la pente de la branche anodique et β est la pente de la branche cathodique.

De cette expression on définit la transformée polynomiale d'ordre deux, de la relation (IV.18) de la façon suivante

$$p(z) = 1 - c/z + c_1/z^2 \quad (II.53)$$

où :

p est le pas de potentiel, z est la transformée de l'exponentielle.

on multiplie l'expression (IV.19) par la série

$$f(z) = \sum S_r / S_{r+1} \quad (II.54)$$

avec :

$$S_r = \sum C_s \exp(a_s(x_0 + tp)) \quad (II.55)$$

d'où on déduit l'expression $S_{t+1} - c' S_{t+1} + c_1' S_t = 0$

avec: t est le nombre d'itérations.

$$S_i = i_0 [\exp(a(U_0 + tp)) - \exp(-b(U_0 + tp))] \quad (\text{II.56})$$

$$\text{et } c_1' = \exp(ap) \exp(-\beta p) \text{ et } c_2' = \exp(ap) + \exp(-\beta p) \quad (\text{II.57})$$

On calcule **a** et **b** en relevant quatre points de la courbe de polarisation $U=f(i)$ d'où : $U_j = U_0 + jp$ ($j=1$ à 4).

Le polynôme correspondant est sous la forme suivante:

$$X^2 - c_1' X + c_2' = 0 \quad (\text{II.58})$$

on choisit un pas de potentiel $p = (U - U_0)/t$

La résolution de l'équation (IV.24), permet de calculer les coefficients de *Tafel*, **a** et **b**.

Dans le cas où on a deux métaux ou un alliage binaire dans un même électrolyte, l'expression du courant total de corrosion est écrite sous la forme suivante :

$$i(U) = io(1) \exp(aU) + io(2) [\exp(a'U) - \exp(-bU)] \quad (\text{II.59})$$

où $io(1)$ est le courant d'échange du 1^{ère} métal, $io(2)$, le courant d'échange du 2^{ème} métal, **a**, **a'** et **b** sont les coefficients de *Tafel* des deux métaux respectivement.

V- Modèles de croissance des films d'oxyde

V.1 Croissance limitée par effet tunnel

L'interface métal-oxyde représente une barrière énergétique pour les électrons, la hauteur de cette barrière d'énergie ΔE_e correspond à la différence entre le niveau de *Fermi* du métal et la bande de conduction de l'oxyde. Les électrons peuvent surmonter assez facilement cette barrière grâce à leur énergie thermique. Ils passent du métal dans l'oxyde par émission thermique, avec une probabilité W_{th} :

$$W_{th} = \exp(-L/L_d) \text{ avec } L_d = (4\pi/h)(2m_e \Delta E_e)^{1/2} \quad (\text{II.60})$$

où h représente la constante de *Planck*, m_e la masse de l'électron, alors que L_t est la distance caractéristique de l'effet tunnel, elle est de l'ordre du nanomètre.

Certains auteurs [10] ont établi une relation entre le flux d'électrons N_e traversant l'oxyde par effet tunnel:

$$N_e = A' \exp(-L/L_t) \quad \text{avec } A' = N_a \Delta E_e / 2\pi h L^2 \quad (\text{II.61})$$

avec N_a correspondant au nombre d'*Avogadro*.

La vitesse de croissance du film dL/dt est proportionnel à N_e :

$$dL/dt = k' \exp(-L/L_t) \quad (\text{II.62})$$

et

$$k' = A' M / \rho$$

où M représente la masse molaire et ρ la masse volumique de l'oxyde. En supposant une épaisseur L_0 au temps initial t_0 , l'intégration de cette équation fournit une relation qui décrit l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps d'oxydation.

$L = L_t \ln(1 + k't/L_t)$ pour $k't/L_t \gg 1$, l'épaisseur du film augmente d'une façon logarithmique avec le temps :

$$L = L_t \ln(k't/L_t) \quad (\text{II.63})$$

c'est la *loi de croissance logarithmique direct*.

L'épaisseur du film d'oxyde ne peut pas dépasser la distance maximale franchissable par effet tunnel, soit 2 à 3 nm [5].

V.2 Croissance limitée par la conduction ionique à champ élevé

A la température ambiante, le transport par diffusion est négligeable. Les ions se déplacent alors principalement par migration, ceci en raison du fort champ électrique qui règne dans le film d'oxyde (de l'ordre de 10^7 V/m). Ce champ résulte de la séparation des charges induites par l'oxygène adsorbé.

VI Photoelectrochimie du film passif

VI.1 Techniques de caractérisation du film passif

La caractérisation du film passif dans les alliages ferreux repose sur la technique de la spectroscopie du photocourant, cette méthode va nous permettre de calculer l'énergie de la bande interdite (E_g), de caractériser les propriétés électroniques du film passif et les réactions qui se déroulent à l'interface film-électrolyte.

VI.1.1 Spectroscopie du photocourant

Depuis qu'on a identifié le film passif des alliages ferreux comme étant des matériaux semi-conducteurs [16], l'utilisation de la photoélectrochimie est devenue un outil de caractérisation très utile des propriétés électronique de ce type de matériaux.

En éclairant le film passif avec une lumière dont l'énergie est supérieure à son gape d'énergie (E_g), celle-ci est absorbée par les électrons de la bandes de valence. Les électrons excités vont occupés de nouveaux états d'énergie plus élevés et créent un couple électron + trou : $h\nu \rightleftharpoons h^+ + e^-$

a) Théorie du photocourant

A l'état où on est, il n'existe pas de théorie du photocourant pour les semi-conducteurs amorphes, mais il a été établi que la théorie des semi-conducteurs cristallin peut être appliquée à l'étude du comportement photoélectrochimique des films amorphes[16].

La relation théorique du photocourant dans le cas des semi-conducteurs cristallins a été donnée par [16] :

$$i_{ph} = e\zeta I_0 (1 - \exp[-\alpha(\epsilon\epsilon_0 kt/e^2 N)^{1/2} (e/kt)^{1/2} (U - U_{fb}) / 1 + \alpha(D\tau)^{1/2}]) \quad (\text{II.64})$$

où :

e est la charge de l'électron;

ζ est l'efficacité quantique;

I_0 : flux de photons incidents;

α : coefficient d'absorption;

D : coefficient de diffusion;

U : potentiel d'électrode;

U_{fb} : potentiel de bandes plates;

N : concentration des porteurs minoritaires;

$\epsilon\epsilon_0$: permittivité relative du film;

τ : durée de vie des porteurs minoritaires de charges.

Les propriétés électroniques intéressantes du film passif sont le gap d'énergie(E_g) et le potentiel de bandes plates(U_{fb}).

b) Effet de la longueur d'onde sur le photocourant

Des études ont été réalisées sur les oxydes semi-conducteurs, ont montré qu'il existe une relation entre le nombre de photons absorbés par le film et la longueur d'onde[14].

$$N_{ph} = A (1 - \exp(-\alpha d)) \quad (II.65)$$

avec : $\alpha = B (h\nu - E_g)^n / h\nu$

d est une constante expérimentale et B est un coefficient d'absorption photonique.

Dans cette expression, on remarque la présence du terme(E_g) qui peut être évalué en traçant la courbe $(i_{ph}h\nu)^{1/n} = f(h\nu)$. La valeur de n dépend du type de transition observé. Selon le cas, la transition directe ou indirecte, $n=1/2$ ou 2 respectivement, dans les deux cas on aura E_g^d (transition directe) et E_g^i (transition indirecte).

c) Effet du potentiel

Dans la relation théorique du photocourant, on remarque l'existence d'un terme $(U-U_{fb})$, ce qui résume l'effet du potentiel sur le photocourant. Dans le cas où $\alpha(\epsilon\epsilon_0 kt/e^2 N)^{1/2} (e/kt)^{1/2} (U-U_{fb})$ est très petit devant 1 , on obtient une expression plus simple entre le photocourant et le potentiel[16].

$$i_{ph} = c (U-U_{fb})^{1/2} \quad (II.66)$$

avec :

$$c = e\zeta\alpha(\epsilon\epsilon_0/eN)^{1/2}$$

En traçant $i_{ph}^2=f(U)$, on obtient une droite dont l'abscisse à l'origine nous donne la valeur du potentiel de bandes plates (U_{pb}), cette grandeur est utile pour relever l'existence d'éventuelle phases mélanges ($Cr_2O_3+Fe_2O_3$ par exemple).

De nombreux auteurs assimilent la composition du film passif du fer a une combinaison de deux oxydes Fe_2O_3 et Fe_3O_4 . Ces deux oxydes forment une structure en "sandwich", alternant une couche de Fe_2O_3 à une autre couche de Fe_3O_4 . Il a été rapporté que le type de dopage du film passif du fer est du type **n**, de structure fortement désordonnée ou amorphe [14].

Les chercheurs dans le domaine de la protection du fer contre la corrosion ont eu recours à la technique "photoélectrochimique" pour l'étude des propriétés du film passif[15].

Diverses expériences, dans le domaine, ont été menées dans ce sens. On utilise un film de fer pur comme échantillon, on procède à la passivation du fer dans une solution tampon de borate de sodium à un $pH=8,4$ et à une polarisation imposée de $+900\text{ mV/ECS}$ pendant une durée variant de $1H$ à $24H$ [16].

Pour les faibles durées de passivation, l'épaisseur du film est de quelques Angstroms.

La technique photoélectrochimique consiste à éclairer le film d'une façon périodique avec une lumière monochromatique et ce en utilisant des filtres optiques pour avoir la longueur d'onde désirée, l'intervalle de longueur d'onde utilisé se situe entre 400 et 800 nm .

La relation théorique entre le photocourant et l'énergie portée par la lumière incidente est:

$$i_{ph} = \alpha (h\nu - E_g)^n / h\nu \quad (\text{II.67})$$

où: E_g : représente la barrière d'énergie de la bande interdite en eV .

$h\nu$: énergie de la lumière en eV .

$n = 2$ (transition directe) et $1/2$ (transition indirecte).

Cette relation représente une approximation faite sur l'hypothèse qu'il s'agit d'un métal pur, l'effet d'addition d'éléments d'alliages tel que le *Cr* ou le *Ni* fera intervenir la contribution de leurs oxydes sur le photocourant, donc sur les propriétés du film passif. Partant du cas simple du fer pur, on pourra généraliser l'étude aux alliages binaire *Fe-Cr* pour différents pourcentages massiques de *Cr*. Ceci pour essayer de comprendre le comportement électrochimique des aciers inoxydables, en l'occurrence leurs passivité.

VI-2 Etude de la passivité du fer et des aciers inoxydable

L'étude de la passivité du fer et des aciers inoxydables peut être divisé en l'analyse des courbes *Mott-Schottky* et de l'étude du comportement photoélectrochimique du film de passivation.

VI.2.1 L'analyse des courbes Mott-Schottky

La capacité du film passif *C* est donnée par la relation de *Mott-Schottky* :

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{e \epsilon \epsilon_0 N_D} \left(-\Delta \Phi - \frac{kT}{e} \right)^{-1/2} \quad (II.68)$$

avec : $\Delta \Phi = U_{pb} - U$

en traçant la courbe $1/C^2 = f(U)$ on aura une droite qui va indiquer la valeur du potentiel de bandes plates U_{nb} , la pente indiquera la densité des porteur de charges N_D .

a) L'influence du *pH* sur la densité des porteuses de charges, va nous permettre de caractériser l'influence de la concentration de L'électrolyte sur la formation du film passif. la relation de *Mott-Schottky* ne tient compte que de l'influence du potentiel sur la capacité du film passif, mais l'influence de L'électrolyte sur cette capacité doit être éclairci.

Plusieurs approximations existent en fait [15] concernant l'effet du pH sur la pente de la courbe $1/C^2 = f(U)$:

$$\text{Log} (e \varepsilon \varepsilon_0 N_D/2) = A \text{ pH} + B \quad (\text{II.69})$$

pour Fe, Cr et Ni purs.

où :

A et B sont des constantes empiriques.

On remarque que l'évolution du nombre N_D , peut être modélisé d'une façon linéaire en fonction du pH .

VI.2.2 Photoélectrochimie du film passif

Le photocourant dépend du potentiel d'électrode, du potentiel U_{fb} , de la température, du flux lumineux et surtout de l'énergie de la lumière. Il a été établi [16] que le photocourant évolue de la façon suivante

$$i_{ph} = \alpha (h\nu - E_g)^2 / h\nu \quad (\text{II.70})$$

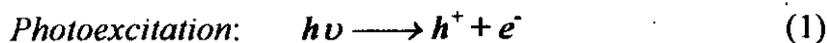
les courbes $(i_{ph} h\nu)^{1/2} = f(h\nu) = \sqrt{\alpha} (h\nu - E_g)$ nous donne la valeur de E_g .

VI.2.2.1 Transitoire du Photocourant

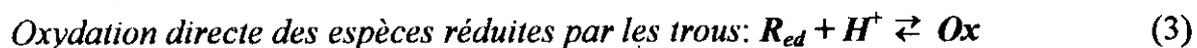
Nous savons que l'éclairage de la cellule électrochimique se fait d'une manière périodique dans le temps, ceci pour éviter de confondre le photocourant avec le courant de passivation qui, lui, est constant dans le temps. La mesure du courant qui varie dans le temps nous donne le photocourant de transition qui va nous renseigner sur les cinétiques des réactions qui ont lieu pendant l'éclairage et au moment de l'arrêt momentané de celui-ci.

a) Schéma réactionnel au cours de l'éclairage

On assiste à de nombreuses réactions chimique et électrochimique[13]:



où S représente une réaction qui a lieu en surface.



Le photocourant est régi par les réaction aux électrodes et il varie dans le temps selon l'expression suivante:

$$i'_{ph} = e J \zeta \exp (-t/\tau) \quad (\text{II.71})$$

où J est le flux de photons incident.

ζ est l'efficacité quantique.

τ est le temps d'éclairage en *ms*.

On pose $i_0 = e J \zeta \rightarrow i_{ph}/i_0 \approx \exp (-t/\tau)$

et on trace la courbe : $\text{Log } \frac{i_{ph}}{i_0} = -t/\tau$

il a été rapporté [15] que la réaction (4) représente le processus de recombinaison de charge, ceci est expliqué par le fait que les électrons pénètrent à travers le film passif par effet *tunnel* selon la loi de *Pool-Frenkel*, en réduisant les hydroxydes adsorbés à la surface du film (c'est à dire à l'interface film/électrolyte).

La relation suivante illustre bien cet effet :

$$P_{PF} \approx \exp - \left(\frac{E_i - \beta F^{1/2}}{kT} \right) \quad (\text{II.72})$$

$$\text{tel que } \beta = \left(\frac{e^3}{\epsilon \epsilon_0 \pi} \right)^{1/2} \text{ et } F = \left(\frac{U - U_{fb}}{kT} \right)^2$$

$$\text{d'où } P_{PF} = \exp - \left(E_i - \left(\frac{e^3}{\epsilon \epsilon_0 \pi} \right) \left(\frac{U - U_{fb}}{kT} \right)^{1/2} \right)$$

$$\text{et } N_{ph} \cdot P_{PF} = N(E) \exp - \left(\frac{E_i - \beta F}{kT} \right)^{1/2} \quad (\text{II.73})$$

où : $N(E)$ est le nombre d'état d'énergie des électrons.

Effet du Chrome:

D'après les recherches menées sur la composition du film passif des alliages Fe-Cr , il a été rapporté que le chrome(élément principale de la protection contre la corrosion) constitue une fraction massique dans le film passif plus grande que celle qui existe dans l'alliage. Une relation théorique reliant la composition de l'alliage et

celle du film qui le recouvre vérifie l'hypothèse que le chrome diffuse plus dans le film .

les investigations menées sur le film passif ont été réalisées par la technique XPS[15], la relation est de la forme suivante:

$$[\text{Cr}]_{\text{ox}} / [\text{Cr}]_{\text{M}} = X [\text{Fe}]_{\text{ox}} / [\text{Fe}]_{\text{M}} \quad (\text{II.74})$$

En générale X est de l'ordre de 6.

Une relation reliant l'énergie de la bande interdite E_g à la composition de l'alliage est déduite de la relation (II.74).

$$E_g = [\text{Fe}]_{\text{ox}} E_{g_{\text{Fe}}} + [\text{Cr}]_{\text{ox}} E_{g_{\text{Cr}}} \quad (\text{II.75})$$

D'après la relation (II.74), la fraction du *chrome* dans le film (oxyde) est plus importante que celle de l'alliage.

VI. 3 Application pratique de la caractérisation du film passif

Dans ce chapitre on va diviser l'étude en plusieurs parties, le calcul du courant de formation du film passif, en deuxième lieu la caractérisation du film passif par photoélectrochimie et dernièrement le calcul de la capacité du film passif par la méthode de *Mott-Schottky*.

photoélectrochimie du film passif

La technique consiste à éclairer l'échantillon avec une lumière monochromatique et de mesurer le courant induit par cette même lumière.

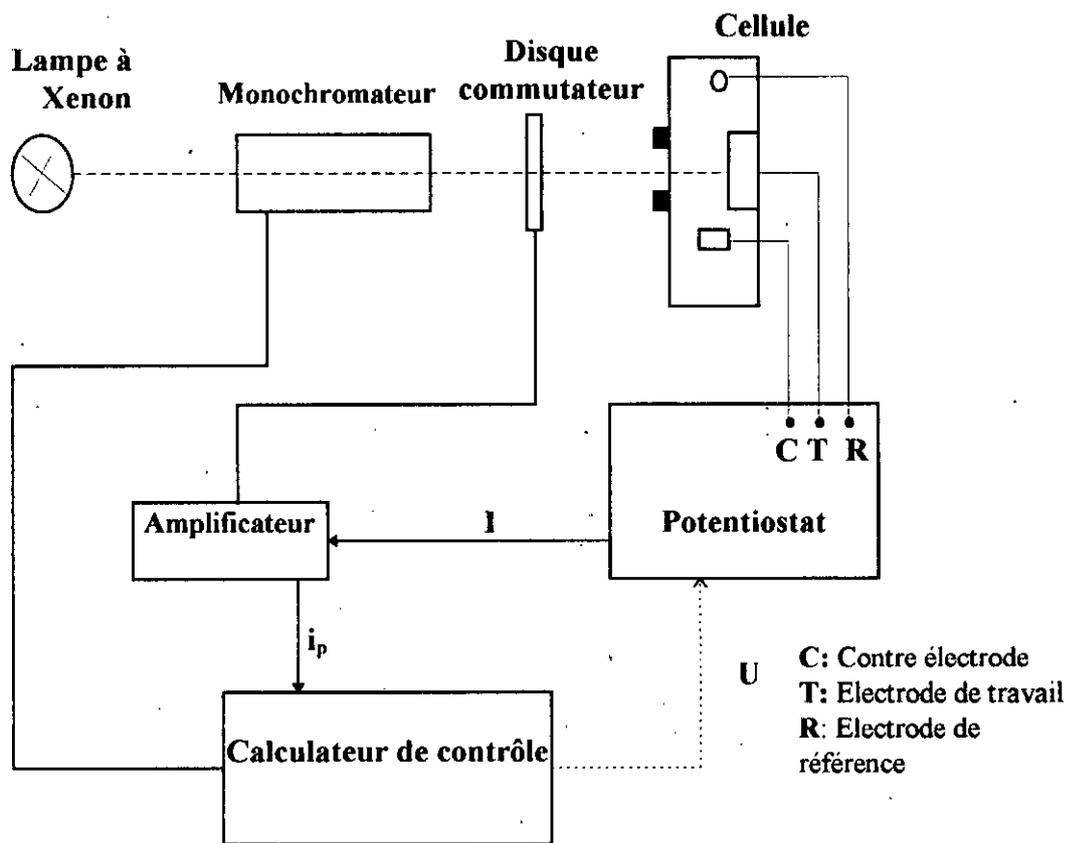
Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est composé de deux parties distinctes :

- Partie optique.
- Partie électronique.

Partie optique:

La source de la lumière est une lampe *Xénon* à *150W*, la lumière produite par la lampe est condensée par un condenseur de silice pour *U.V*, un filtre monochromateur pour donner une seule longueur d'onde variant de *200* à *700nm*. Le signal est coupé alternativement par un disque tournant présentant des portions transparentes et des portions opaques.



FigII-1: Schéma du dispositif expérimental pour la caractérisation photoélectrochimique

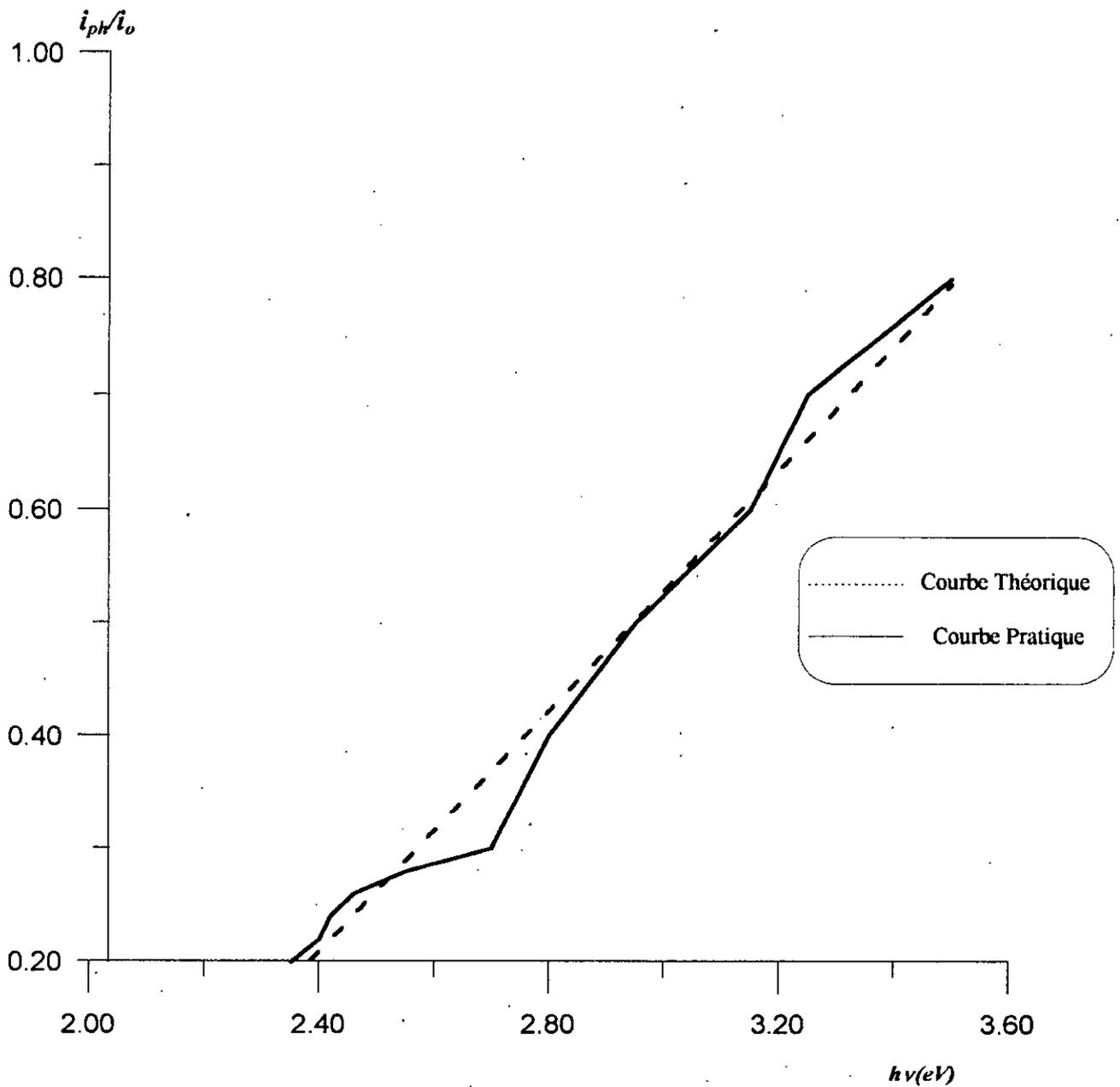
VII. Mesure de photocourant

La mesure du photocourant doit nous donner deux valeurs très importantes à savoir la valeur du gap d'énergie E_g et du potentiel de la bande plate U_{FB} .

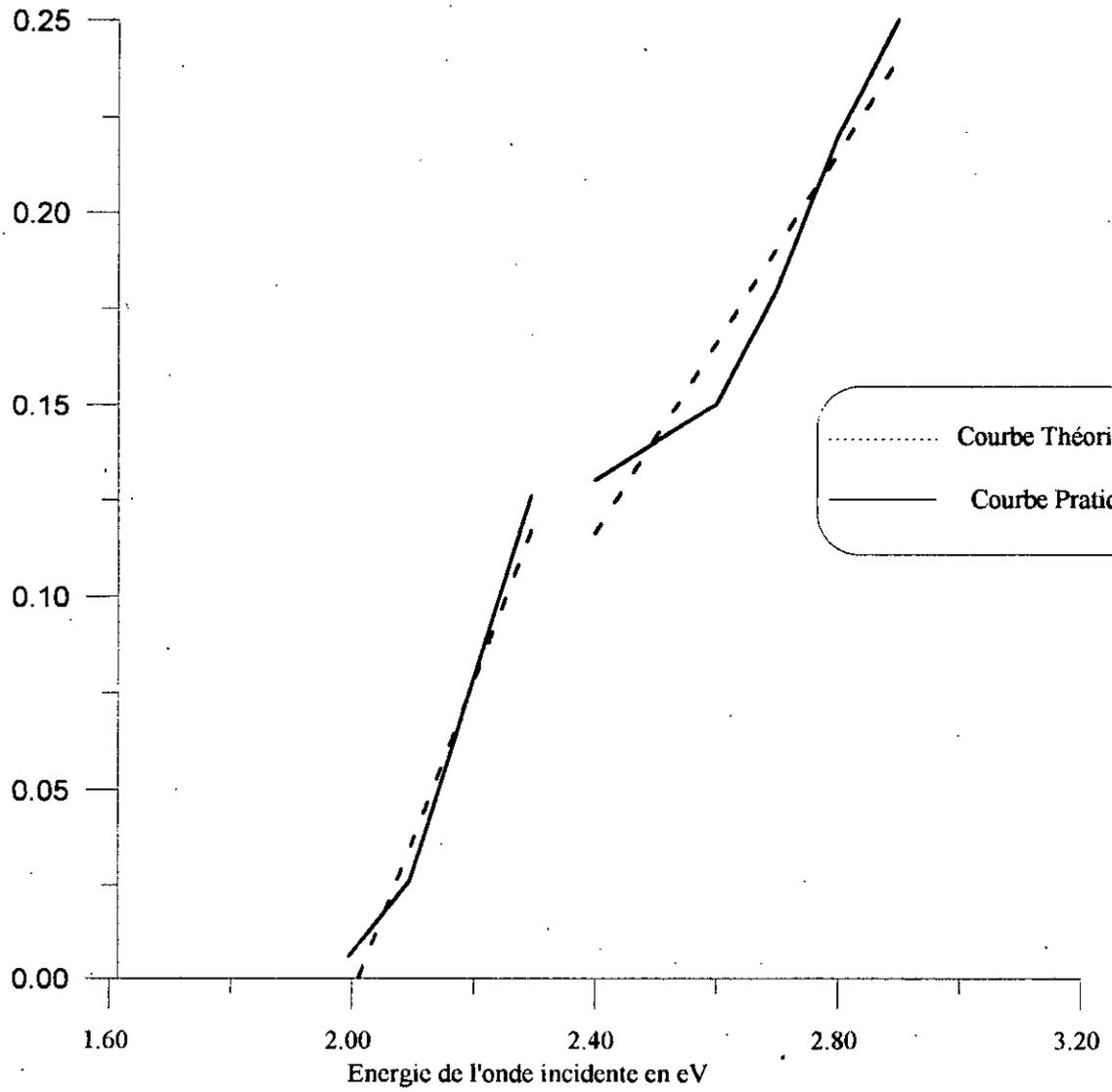
a- Effet de la longueur d'onde

Dès la formation du film passif (à potentiel constant), l'échantillon qui est dans la cellule électrochimique est placé correctement devant le faisceau lumineux, la cellule isolée de la lumière ambiante dans une chambre noire ne laissant entrer que la lumière de la lampe.

Pour chaque échantillon on mentionne le pH et le potentiel U auxquels s'est formé le film. On utilise un monochromateur assisté par un ordinateur qui fait varier la longueur d'onde de 600 à $200nm$ avec un pas de $5nm$ chaque $5s$, le temps de $5s$ est nécessaire pour stabiliser le système électrochimique.



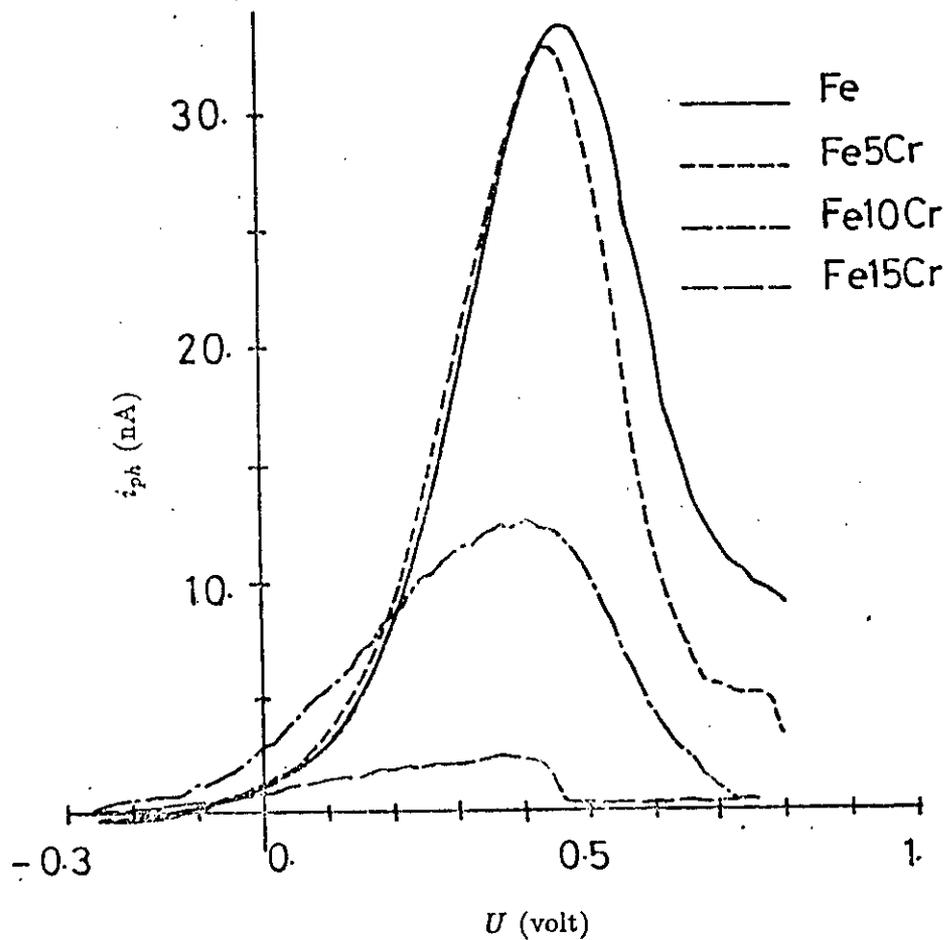
FigIII-1: Evolution du photocourant du fer en fonction de l'énergie de la lumière (le fer est passivé dans une solution de borax pendant 1 heure à 0.9V/ECS)



FigIII-2: Evolution du photocourant du fer et ses alliages au Chrome(passivé dans une solution de borax pH=8.4 à 0.9V/ECS).

b- Effet du potentiel

De la même façon, on procède à l'éclairage de la cellule avec une lumière monochromatique dont la longueur d'onde est fixée à 300 ou 400nm, et on fait varier le potentiel d'électrode avec un pas de 15mV chaque 5s (essai potentiostatique).



FigIII-3 : Evolution du photocourant en fonction du potentiel

VII.1 Traitement des données du photocourant

Dans l'expérience de caractérisation du film passif du fer, on relève les valeurs du photocourant correspondant à chaque longueur d'onde. Sur le graphe l'axe des abscisses représente l'énergie de la lumière eV et l'axe des ordonnées les valeurs de photocourant correspondantes (*figIII-1*).

L'échantillon de fer a été au préalable passivé dans une solution tampon de borate de sodium à un $pH=8,4$.

L'allure obtenue (*figIII-1*) est linéaire et est en parfaite concordance avec la théorie.

Pour le fer on calcule E_g optique de la figure (*III-1*), la valeur E_g a été déduite pour le fer pur et elle est de $2,018 eV$. Le coefficient de corrélation de la droite d'approximation ($R^2=0.98$) est très proche de l'unité, donc une bonne approximation avec les données expérimentales a été obtenue.

U/volt(ECS)	0.7	0.8	0.9	1.0	1.2
Fe	1.96	1.96	2.018	2.12	-
Fe5%Cr	2.00	1.95	2.00	2.00	-
Fe10%Cr	2.17	2.00	2.00	1.96	-
Fe15%Cr	2.4	2.00	2.00	1.90	-
Fe20%Cr	-	-	2.22	2.17	-
Fe25%Cr	-	-	-	-	2.20

Tableau III-1. Energie de la bande interdite en fonction du potentiel de passivation du fer et des alliages fer-chrome

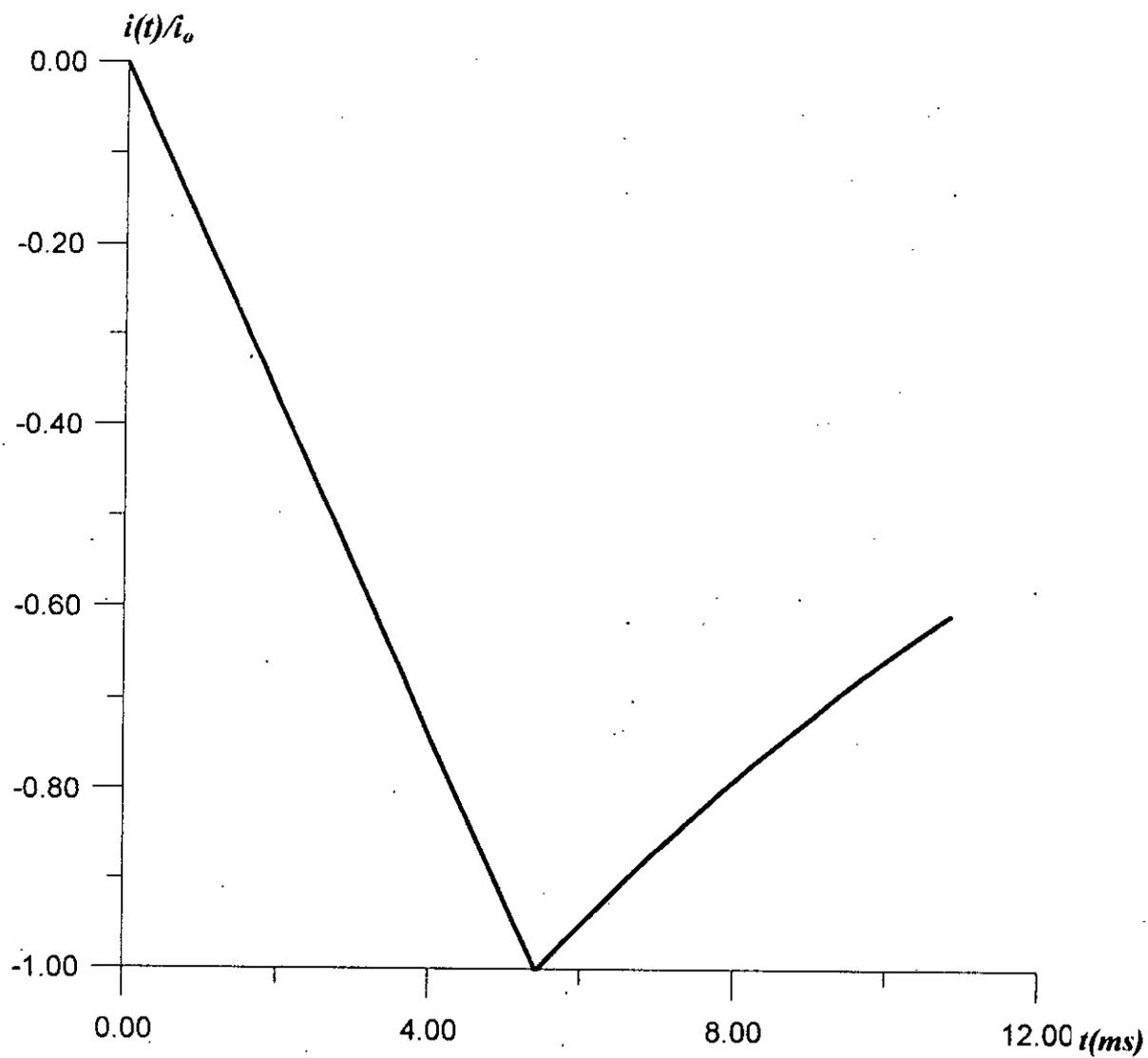


Fig III-4 Transitoire du photocourant.

VII.2 Analyse des bandes plates

a) Potentiel de bandes plates pour le fer

On relève les données expérimentales de la capacité du film du fer plongé dans une solution tampon de borate de sodium à $pH=8.4$, on trace la courbe $i_{ph} = f(U)$, U est le potentiel appliqué à l'électrode (*figIII-3*).

b) Potentiel de bandes plates pour les alliages au Chrome

Un échantillon d'alliage au chrome est plongé dans une solution de borate de sodium à $pH=8.4$ à $25^{\circ}C$, les données de la capacité et du potentiel sont représentés dans la figure *III-3* sous forme de $i_{ph} = f(U)$.

pH	Fe	Fe5%Cr	Fe10%Cr	Fe20%Cr
8.4	0.00	0.00	-0.14	-0.14
13.0	-0.12	-0.27	-0.27	-0.27

Tableau III-2. potentiel de bandes plates des alliages Fer-Chrome à différents pourcentages en chrome.

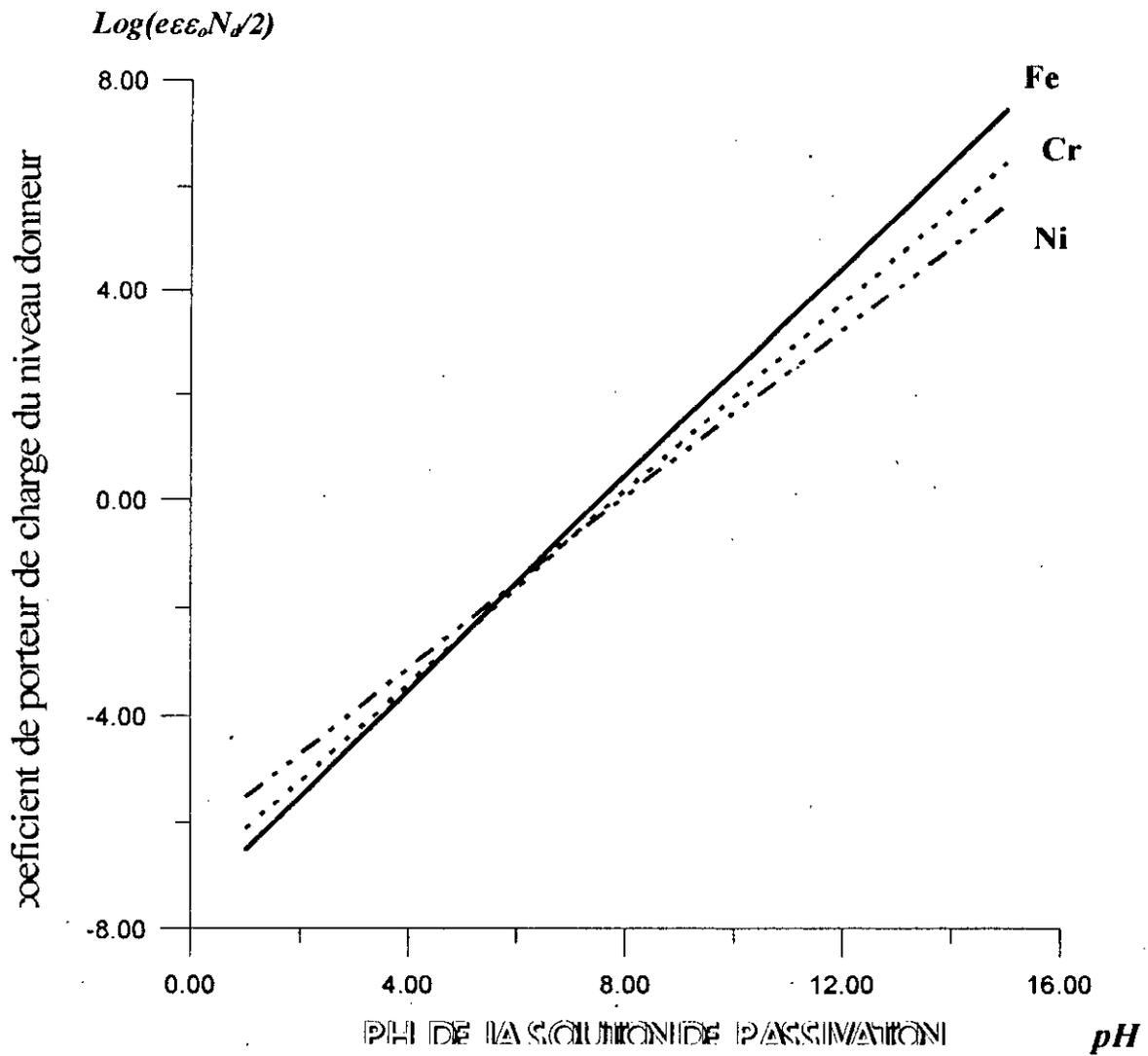


Fig III-5. Effet du pH sur la densité des porteurs de charge dans la charge d'espaces des films semi-conducteur du Fe, Ni et Cr

VII.3 Calcul du courant de formation du film passif des aciers inoxydables

Le courant de formation du film passif est sous la forme suivante

$i(t) = a \exp(-a't) + b \exp(-b't)$ où a , a' , b et b' représentent des paramètres relatifs aux cinétiques de formation de la couche adsorbée et celle de formation du film d'oxyde à partir de la couche adsorbée.

à $t = 2,5 \text{ ms}$, il se forme une monocouche adsorbée après un temps d'incubation, la monocouche évolue en formant un film d'oxyde plus stable .

$$i_1(t) = i_{\max} \exp(-at) = (4/\pi D^2) (di/dt) \exp(-at) \text{ avec } a = 6.5 \text{ et } D = 1$$

avec: D diamètre de la surface dénudée de film .

$$I(t) = (4/S) (I(t) - I_i)$$

où: $I(t)$ est le courant de la surface dénudée.

I_i est le courant de passivation.

S est la surface dénudée.

à $t = 0$

$$i_{\max} = (4/S) I_i$$

à $t > 0$

$$i_{\max} = (1/S) dI / dt$$

d'où

$$I(t) = i_{\max} S t.$$

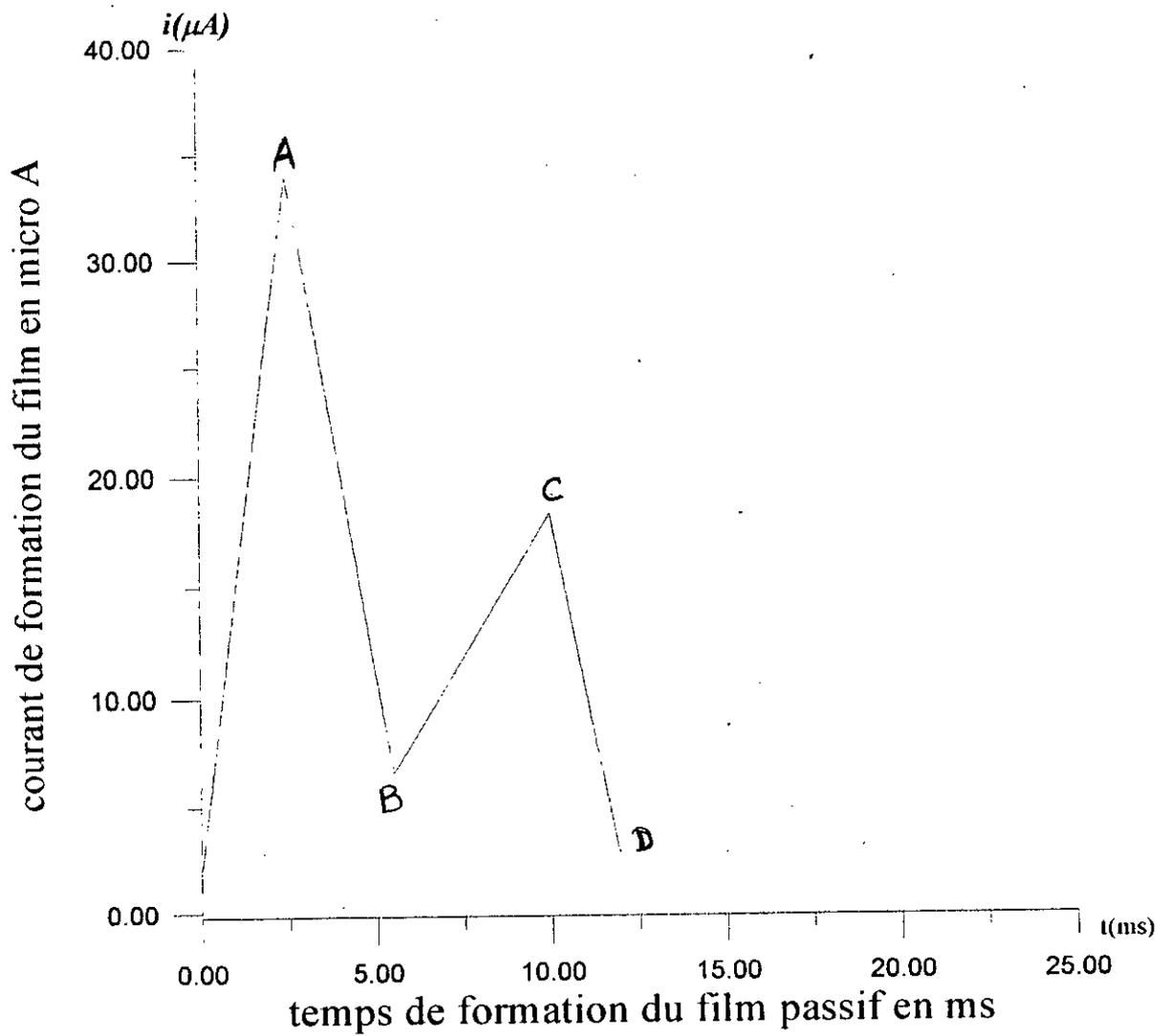


Fig III-6. Courant de formation du film passif d'un acier inoxydable.

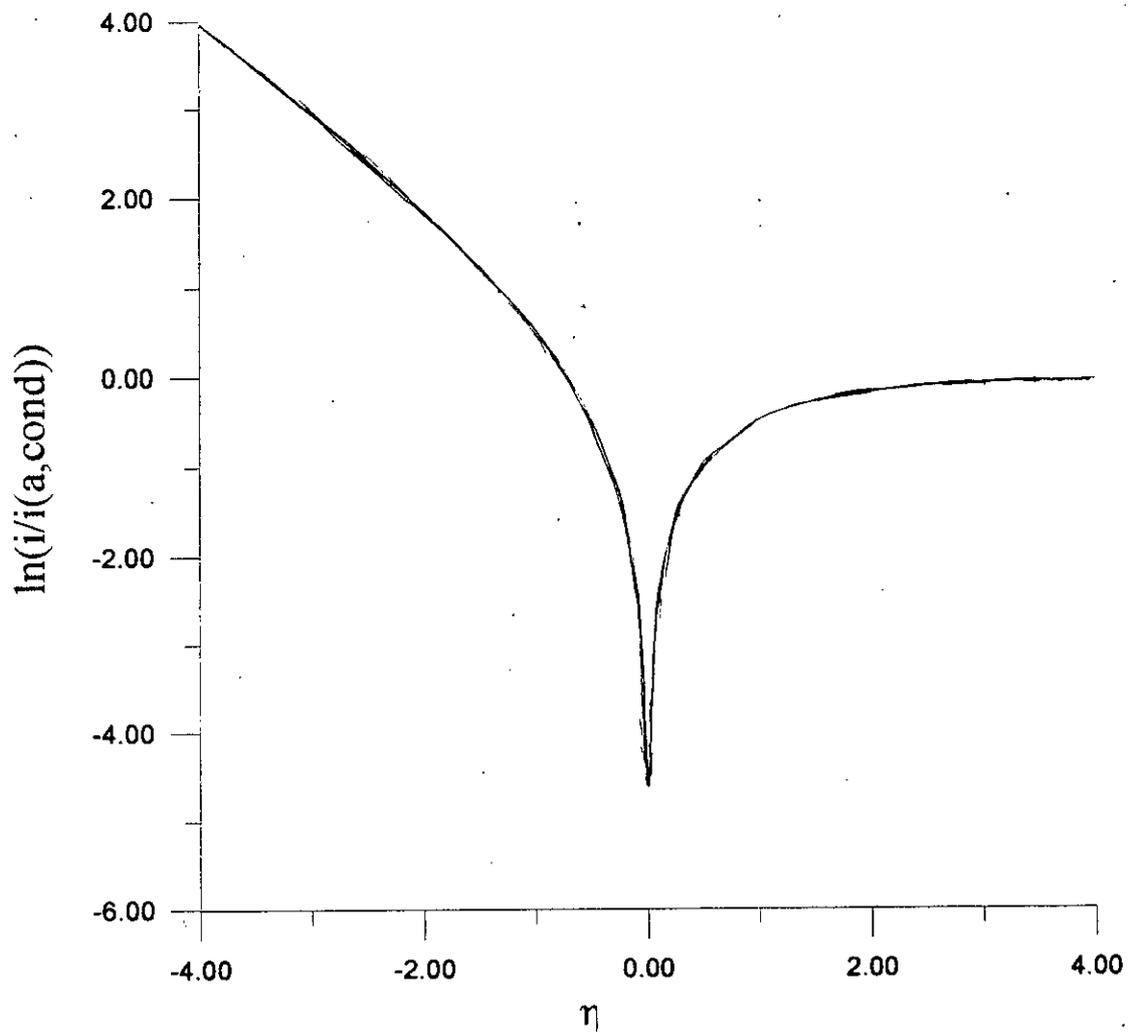
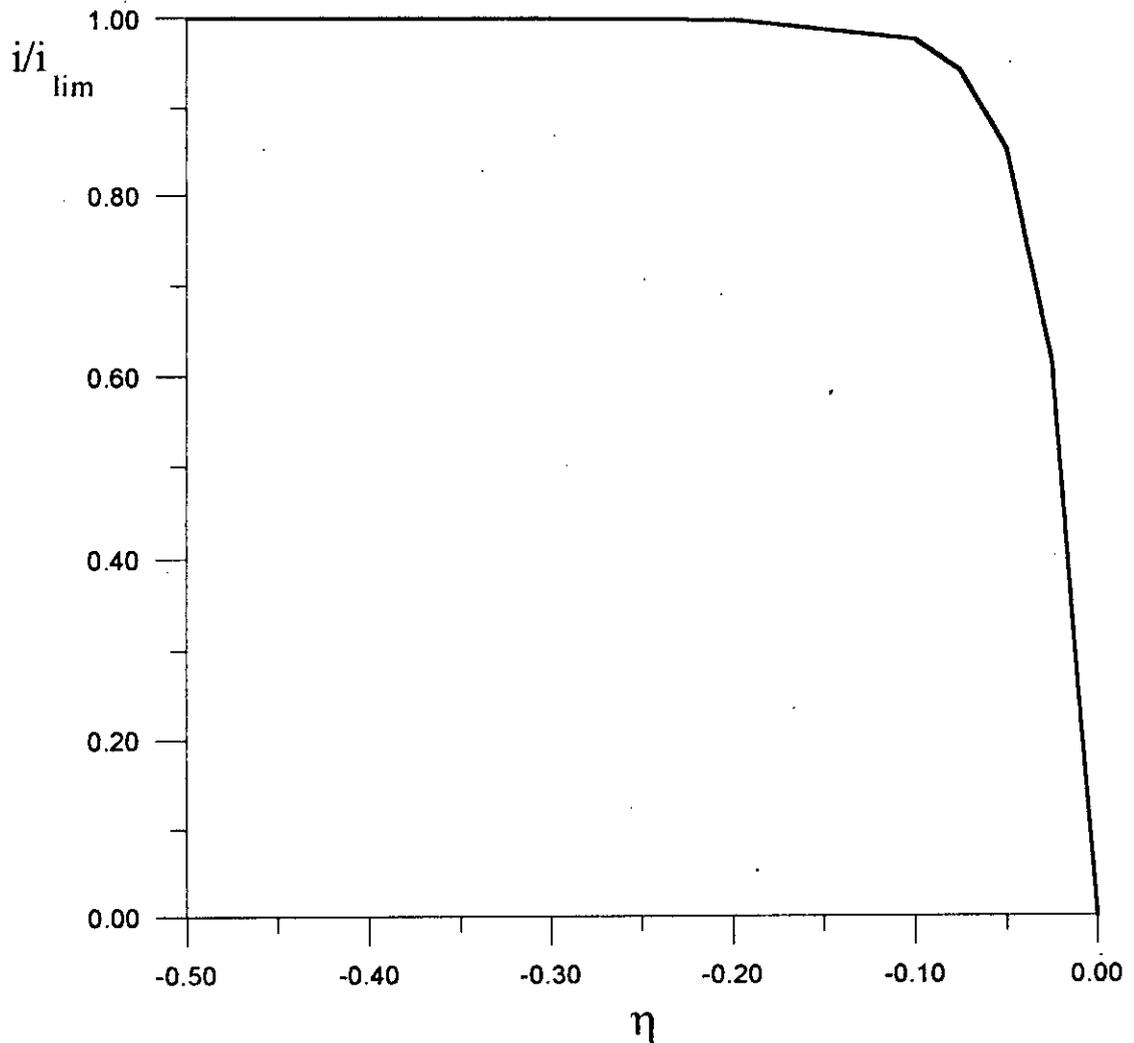


Fig III-7 : Courbe de polarisation adimensionnelle à l'échelle logarithmique correspondant à une réaction de transfert d'électron avec la bande de conduction (Type N).



FigIII-8. Variation du courant réduit en fonction de la surtension de concentration réduite.

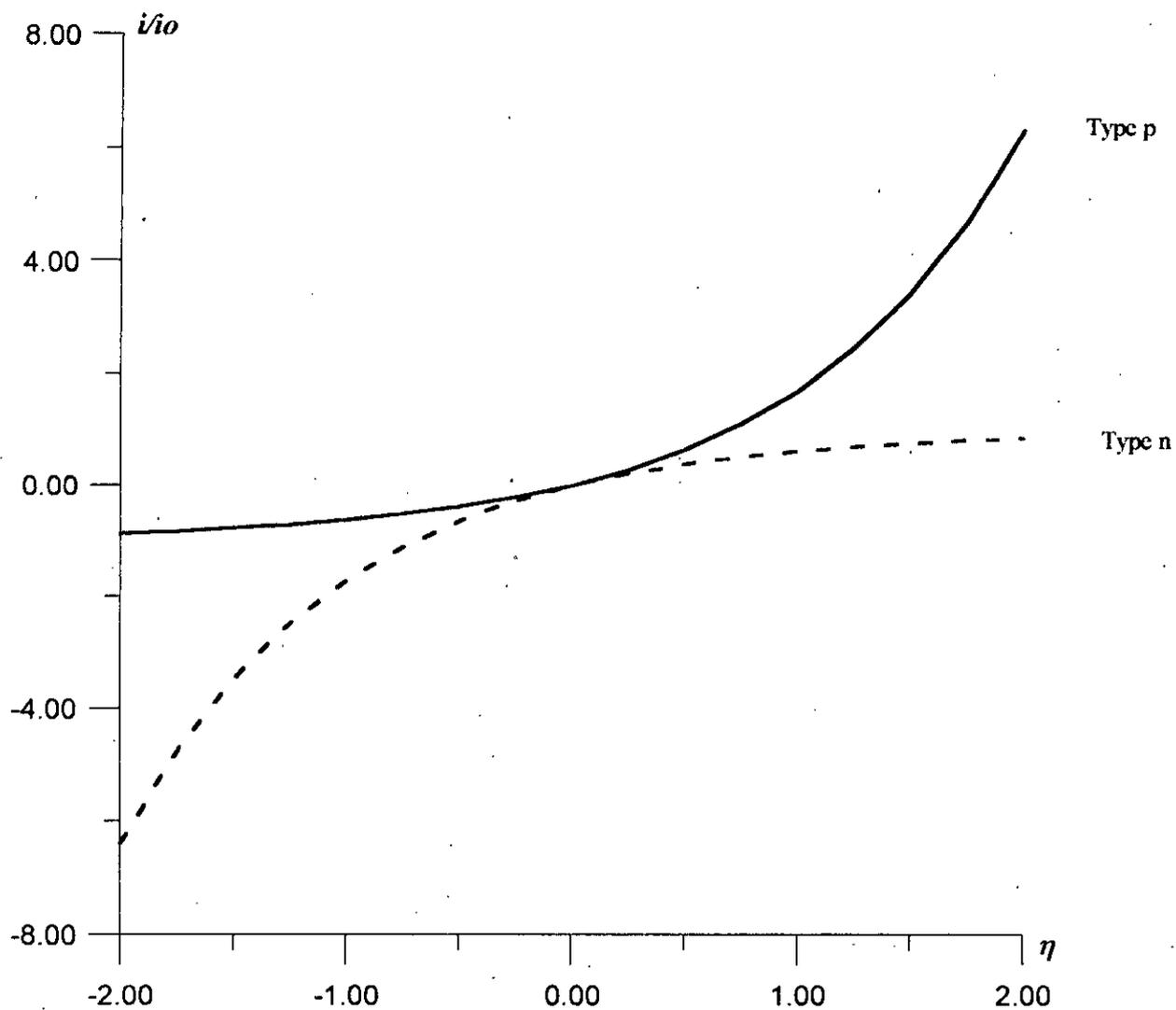


Fig III-9. Courbe de polarisation adimensionnelle correspondant à une réaction de transfert d'électrons avec la bande de conduction (Type N) ou un échange de trous avec la bande de valence (type P)

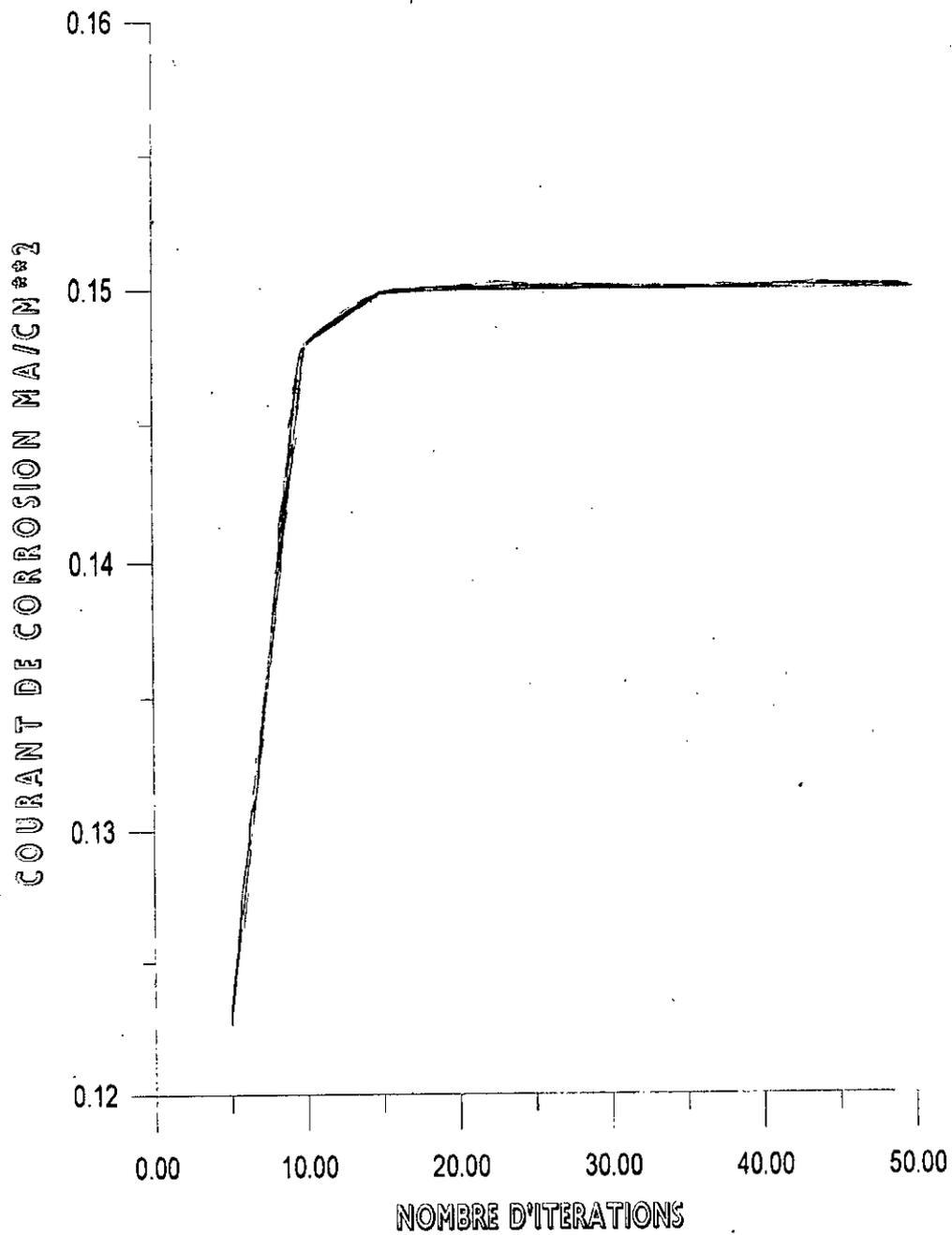
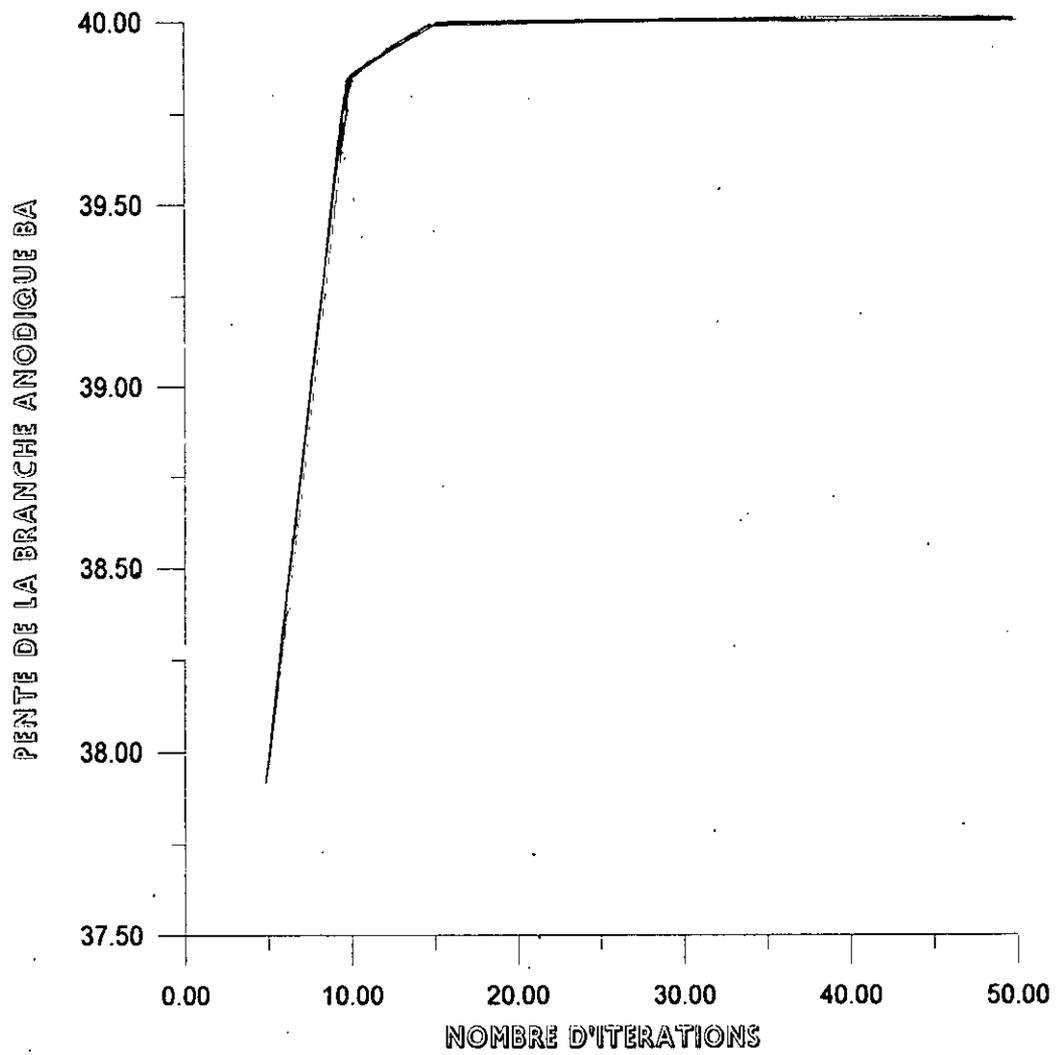
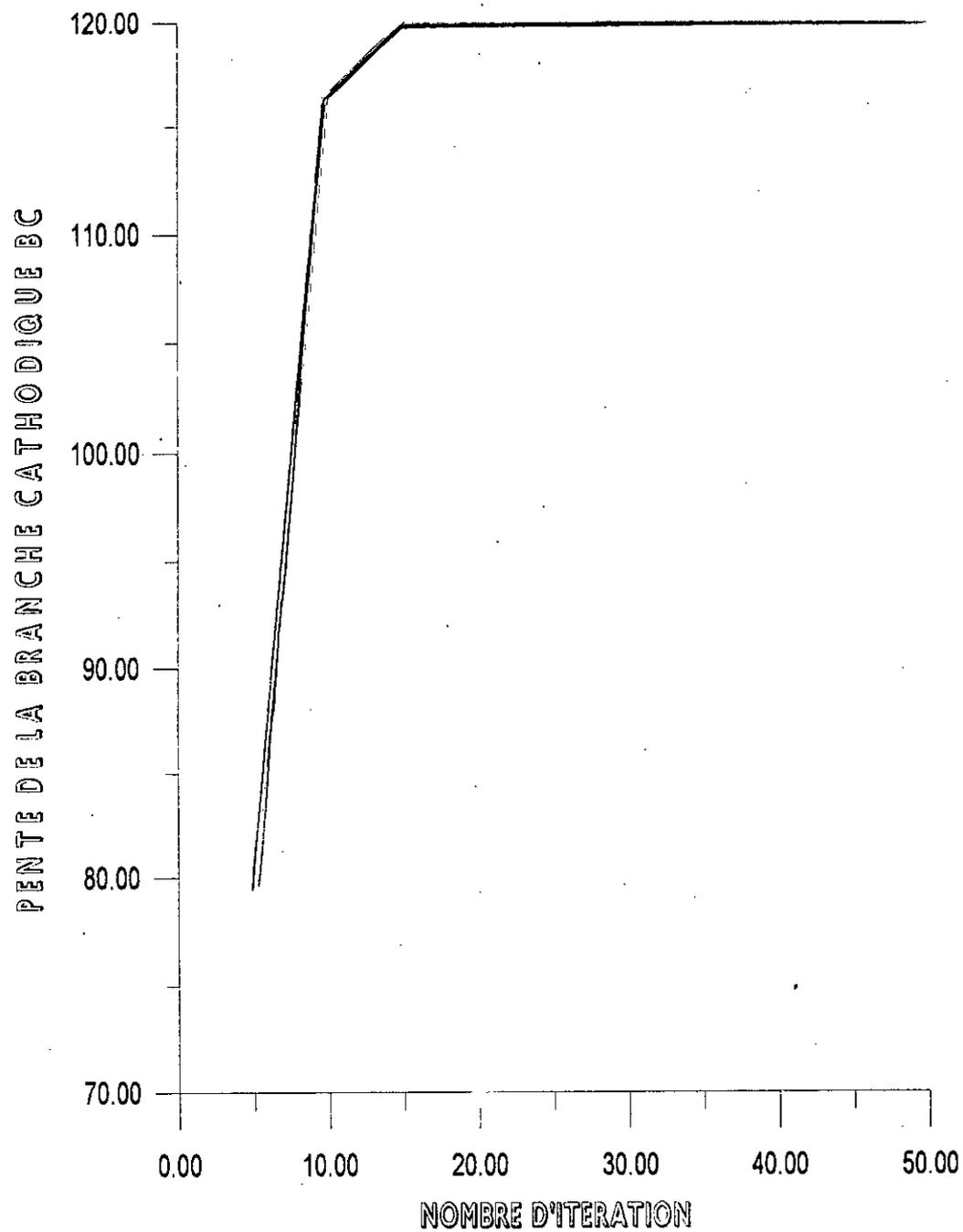


Fig III-10. Valeur du courant de corrosion en fonction du nombre d'itérations.

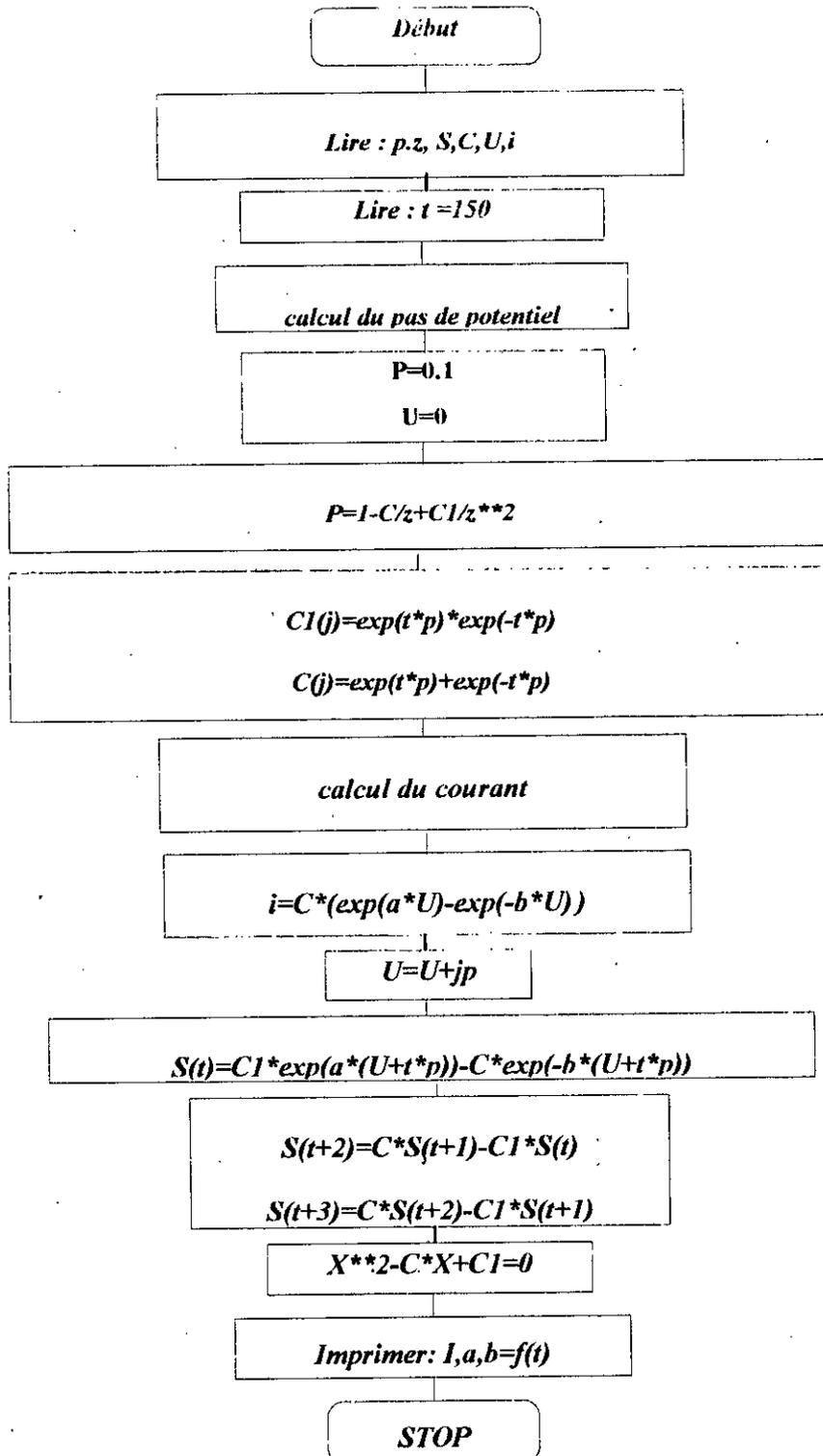


FigIII-11. Valeur de la pente de la branche anodique en fonction du nombre d'itérations



FigIII-12. Valeur de la pente de la branche cathodique en fonction du nombre d'itérations.

A- Organigramme de calcul d'interpolation



Exemple d'un modèle de courant

Nous avons déjà vu qu'on pouvait séparer le courant calculé analytiquement de celui calculé numériquement(simulé) l'équation II.20.

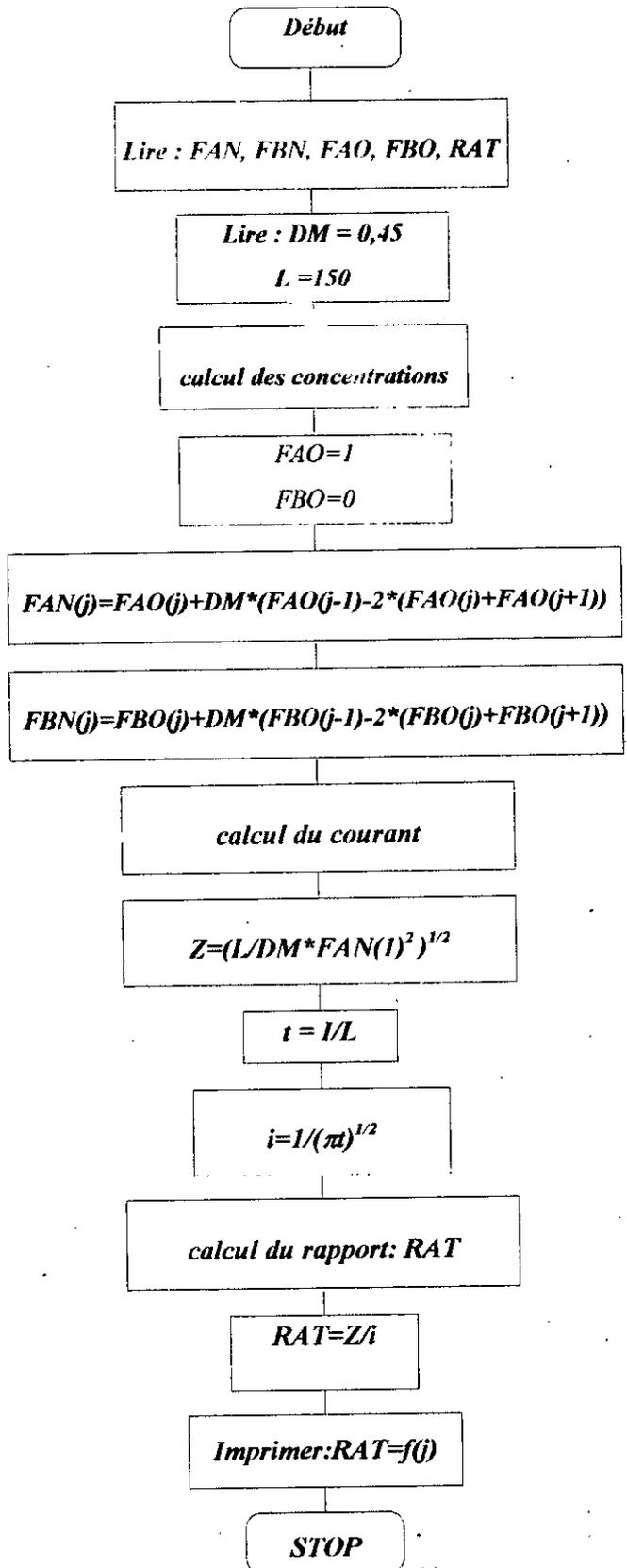
Le courant réduit de *Cottrell Z* est calculé par l'équation II.20 d'une façon analytique, pour tester la validité du modèle du courant , nous calculons le rapport du courant simulé par le courant analytique *Z* , si le rapport s'approche de l'unité le modèle est fiable.

Nous avons choisi le coefficient réduit de diffusion $D_M < 0.5$,car pour des valeurs plus élevées ,l'épaisseur de l'élément de volume est trop grande ce qui déstabilise le modèle (basé sur l'hypothèse fait dans la méthode des différences finies).

Pour le système $A + e \rightarrow B$,le programme exécuté nous a permis de tracer l'évolution du rapport $RAT = I/Z$ en fonction du nombre d'itération k , nous avons dressé un organigramme résumant ce programme A-1.

La courbe $RAT = F(j)$, évolue en oscillant autour de l'unité pendant les 20 premières itérations, au delà de 50 itérations , l'erreur de RAT par rapport à l'unité n'est que de 0.2%, ceci nous permet de dire que le modèle reproduit fidèlement le système réel.

B- Organigramme de calcul du courant de diffusion



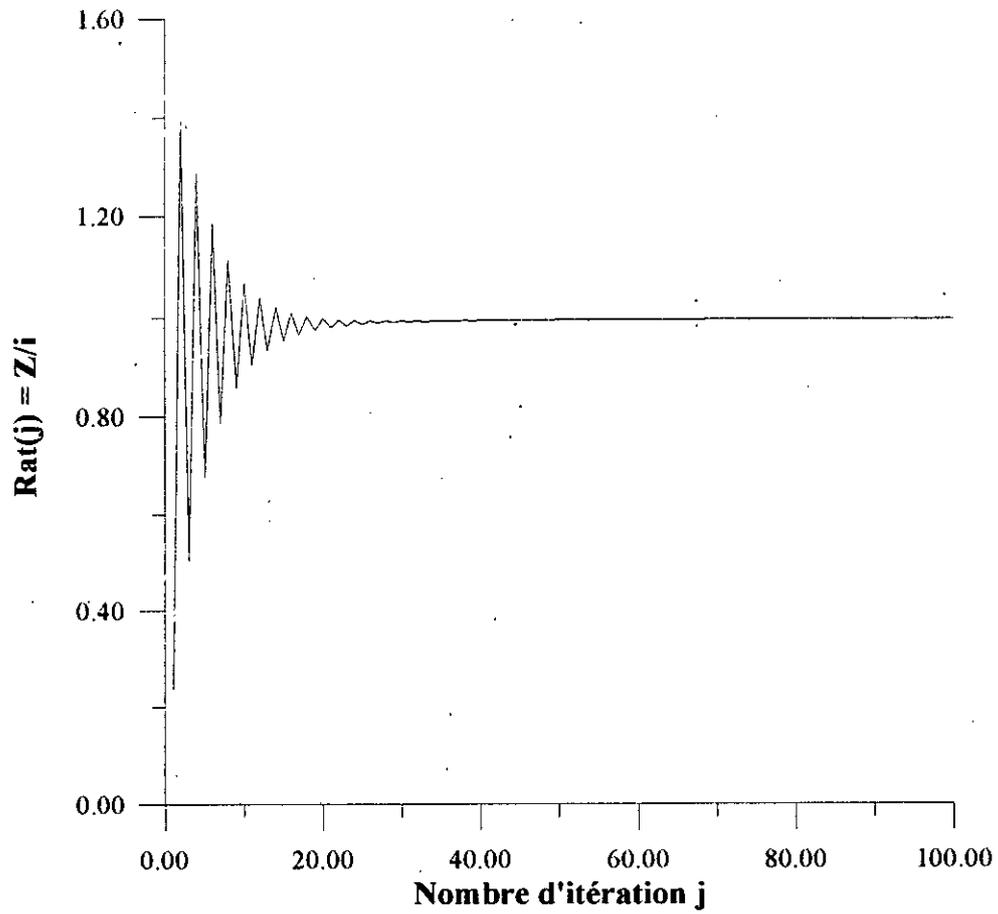


Fig III-13. Variation du rapport du courant en fonction de nombre d'itération j .

VII.4. Interprétation et discussions des résultats

VII.4.1 La courbe du courant de formation du film passif

Le processus de repassivation s'opère en 4 étapes:

- Formation d'une monocouche adsorbée à la surface du métal.
- Epaissement de la couche adsorbée.
- Transformation de la couche en oxyde.
- Croissance du film d'oxyde.

Sur la courbe, le segment **AB** représente la formation de la première monocouche adsorbée à la surface, le segment **BC** représente l'épaississement de la couche adsorbée. Le pique **B** représente un maxima de courant nécessaire pour former et stabiliser thermodynamiquement la couche adsorbée.

Le point **C** représente un minima pour lequel la couche adsorbée atteint son épaisseur maximale, le point **D** illustre l'oxydation de la couche adsorbée en produisant un transfert de charges qui augmente le courant. Au delà du point **D**, le courant décroît et ceci par augmentation de l'épaisseur du film d'oxyde, ce dernier diminue le transfert de charge d'où une nouvelle diminution du courant.

VII.4.2 Les courbes densité des porteurs-pH

Dans cette courbe, on remarque que la courbe $\log(\epsilon\epsilon_0 N_D/2)$ est une fonction linéaire du **pH** de la solution, la densité du nouveau donneur N_D augmente avec le **pH** de la solution .

Dans les **pH** basiques , la densité des porteurs de charges est supérieure à l'unité.

La densité N_d du **fer** est plus grande que celle du **Chrome** et celle du **Nickel**, ceci est expliqué par l'existence de deux degrés d'oxydation du Chrome qui passe d'un degré d'oxydation de **+3** à **+6** quand il y a adsorption d'oxygène à l'interface

film/électrolyte, de même pour le Nickel il y a existence de deux espèces ioniques Ni^{2+} et Ni^{3+} simultanément dans le film passif.

Dans le cas des solutions acides, les produits de corrosion sont en général solubles et ne forment pas de dépôt du métal substrat, pour le cas du Chrome il y a une formation de film passif cristallin qui présente des défauts tels que les joints de grains qui sont l'extension des joints du métal substrat pouvant être le siège de corrosion localisée.

VII.4.3 Le photocourant du fer

Dans les matériaux amorphes on a remarqué l'existence de densité d'états d'énergie qui s'étendent même dans la bande interdite, ceci introduit dans le matériau (le film passif) un grand nombre d'états localisés où il y a absorption de photons dont l'énergie est inférieure au niveau de la bande interdite E_g . Ce type d'absorption minimise l'énergie pour laquelle il y a transition d'électron de la bande de valence à la bande de conduction, cette transition s'opère par des sauts successifs d'un état localisé à un autre dans la bande interdite jusqu'à atteindre la bande de conduction.

Ces états localisés n'existent que dans les semi-conducteurs amorphes où la distorsion géométrique des liaisons atomiques atteint son maximum, l'extension des bandes d'énergie chevauche la bande interdite, ce chevauchement est le résultat de la composition non stoechiométrique est la variation de la composition du film dans son épaisseur.

De ces résultats on peut dire que plus le film est compacte et homogène et plus il protège mieux le métal.

Cas d'addition du chrome : l'addition du chrome modifie légèrement les propriétés électroniques du film passif. La formation de $Cr(OH)_3$ qui se substitue à $FeOOH$ dans le film en augmentant E_g , d'où une faible conduction électrique et une bonne protection contre la corrosion.

De la figure III.2 on remarque que la contribution du Chrome est plus visible, par l'existence d'une discontinuité de la courbe du photocourant. Cette discontinuité est due à la forte proportion de l'oxyde de Chrome dans le film passif.

Notre alliage est dosé à 15% en Chrome massique , alors que la fraction massique de son oxyde est différante.

D'après l'équation II.74, on peut calculer la fraction de l'oxyde de Chrome dans le film:

$$[\text{Cr}]_{\text{ox}} = X[\text{Fe}]_{\text{ox}} [\text{Cr}]_{\text{M}} / [\text{Fe}]_{\text{M}}$$

avec: $X=6$, $[\text{Cr}]_{\text{M}} = 15\%$, $[\text{Fe}]_{\text{M}} = 85\%$

et $[\text{Fe}]_{\text{ox}} + [\text{Cr}]_{\text{ox}} = 100\%$ d'où: $[\text{Cr}]_{\text{ox}} = 52\%$ et $[\text{Fe}]_{\text{ox}} = 48\%$

De ces fractions, on calcule l'énergie de la bande interdite du film correspondant à l'alliage:

$$E_g = [\text{Fe}]_{\text{ox}} E_{g_{\text{Feox}}} + [\text{Cr}]_{\text{ox}} E_{g_{\text{Crox}}}$$

avec: $E_{g_{\text{Feox}}} = 2.00\text{eV}$ et $E_{g_{\text{Crox}}} = 2.6\text{eV}$

d'où :

$$E_{g_{\text{Fe15Cr}}} = 2.31\text{eV}$$

VII.4.4 Les courbes du courant anodique du film de type N

Dans la courbe $i/i_a = f(\eta)$ il y a une forte ressemblance avec la courbe de polarisation d'une diode de type N, en effet plus la surtension augmente et plus le courant réduit diminue, et il augmente d'une façon significative quand la surtension est négative.

A l'équilibre, le semi-conducteur possède un niveau de *Fermi* égal au potentiel électrochimique des électrons dans l'électrolyte. Ce paramètre varie selon les propriétés du couple d'oxydoréduction.

Les courants partiels anodiques et cathodiques sont égaux et l'application d'un potentiel anodique à l'électrode déplace le niveau de *Fermi* et plie davantage les bandes d'énergies. Dans ce cas, la concentration $C_{n,s}$ diminue avec la diminution du courant cathodique d'où une prédominance d'un courant global anodique et inversement avec une surtension cathodique.

VII.4.5 Les courbes des branches cathodique et anodique et le calcul du courant de corrosion

Des résultats obtenus du programme de calcul par la méthode d'interpolation polynomiale à exponentiels, les valeurs des paramètres de corrosion sont obtenues au bout de 30 itérations avec une erreur de 0.15%, les trois courbes présentent la même allure, ceci est dû à l'algorithme de calcul qui converge uniformément pour les trois grandeurs simulées.

De ces résultats, on peut dire que cette méthode nous a permis de traiter les données expérimentales et d'en tirer des résultats intéressants tout en évitant de grandes incertitudes.

Dans cette partie du travail on a utilisé les valeurs expérimentales du système $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4$ à 0.1 M et à 25°C. On pourrait valider le modèle de calcul en utilisant d'autres systèmes, de toute façon il faut s'assurer que le système est sous contrôle de la polarisation d'activation, sinon le modèle ne sera plus applicable car il est basé sur l'approximation de la relation de **Butler-Volmer**.

CONCLUSION

Ce travail a été consacré à l'application des modèles théoriques prévus pour l'étude des processus aux électrodes.

Le modèle de calcul des paramètres de la surtension d'activation, est en bon accord avec les données pratiques, à savoir le courant de corrosion, les coefficients de *Tafel* et la relation de *Butler-Volmer*, ainsi le modèle de calcul d'interpolation proposé converge bien et permet d'affirmer sa fidélité dans le domaine de surtension d'activation.

De même pour le calcul du courant dans le domaine de surtension de diffusion, l'application des lois de *Fick* permet de bien modéliser le courant et de bien quantifier le transfert de charges à travers l'interface.

Le modèle proposé pour la formation du film passif en trois étapes, la formation d'une couche ionique adsorbée à la surface du métal, sa dissolution et la formation d'un film d'hydroxyde passif est prouvé par le calcul du courant de formation du film passif, qui évolue en fonction de l'état de surface du métal, en augmentant lorsqu'il y a dissolution de la couche adsorbée et en diminuant au cours de l'oxydation et la stabilisation du film passif.

La caractérisation du film passif par photoélectrochimie nous a permis de comprendre le mécanisme de protection du film passif par piégeage d'électrons du côté métal-film et d'ions du côté film-électrolyte. L'effet du chrome sur la protection du fer est expliqué par l'existence du composé $Cr(OH)_3$ dans le film passif, formant ainsi une barrière électrique pour les électrons, diminuant ainsi davantage le transfert de charge entre le métal et l'électrolyte. L'effet du Chrome est plus marquant quand son taux massique dépasse les 15%, son effet est dû à sa forte diffusion dans le film passif qui est de l'ordre de 6 fois celle du fer.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CONAWAY.B.E, "Theory and principles of electrode processes," Ronald press, New York, 1965.
- [2] CHALOT.G., J.BADOZ-LAMBLIN, et B.TREMILLON, "Electrochemical reactions," ELSEVIER, AMSTERDAM, 1962.
- [3] BARD.A.J et L.R.FAULKNER, "Electrochimie," Masson, Paris, 1983.
- [4] P.DELAHAY, "Double layer and electrode kinetics," Wily Inter science, New York, 1965. chap 7.
- [5] W.J.ALBERY, "Electrode Kinetics," Clarendon, Oxford, 1975 .
- [6] J.A.V.BUTTLER, TRANS FARADAY SOC, 19, 729, 734 (1924).
- [7] R.B.BIRD, W.E.STEWART, et EN LIGHTFOOT, "Transport phenomena," Wily, New York, 1960.
- [8] S.W.FELDBERG, "Computers in chemistry and instrumentation," Vol .2, Marcel Dekker, New York, 1972, Chap 7.
- [9] SOUTHAMPTON ELECTROCHIMISTRY GROUPE, "Instrumental Methods In Electrochemistry," John Wily, UK, 1985.
- [10] FP.Fehlnerin, N.F.Mott, "Oxydation Of Metals" 2, 59 (1970).
- [11] N.Sato, "Comprehensive treatise of electrochemistry" vol 4, Plenum Press, NY, (1981).
- [12] C.L.McBee, J.Kruger, "Electrochim Acta " 17. 1337 (1982).
- [13] D.Ladolt, "Advances in localised corrosion", NACE-9 (1990).
- [14] K.E.Heusler, "Passivity of metals", Electrochemical soc, Princeton, NJ (1978).
- [15] D.S.Schmik, B.Bohn, "Material Science forum", vol 111-112, Switzerland (1992).
- [16] M.Kerkar, PhD thesis, Warwick university, UK (1989).