HAL open science

Contribution au développement de l'électrode disque-anneau en courant alternatif. Applications aux mécanismes de dissolution et passivation anodique.

Benzekri Najoua

▶ **To cite this version:**

Benzekri Najoua. Contribution au développement de l'électrode disque-anneau en courant alternatif. Applications aux mécanismes de dissolution et passivation anodique.. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1988. Français. NNT : 1988PA066069 . tel-04419611

HAL Id: tel-04419611

https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04419611

Submitted on 26 Jan 2024

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

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

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité :

ELECTROCHIMIE

présentée par

Mlle BENZEKRI Najoua

pour obtenir le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de la thèse :

CONTRIBUTION AU DEVELOPPEMENT DE L'ELECTRODE DISQUE-ANNEAU EN COURANT ALTERNATIF. APPLICATIONS AUX MECANISMES DE DISSOLUTION ET PASSIVATION ANODIQUE

soutenue le 1er Juillet 1988

Devant le Jury composé de :

Le Président	: }	M. M. CHEMLA	*Professeur à l'Université Paris VI*
Les rapporteurs	: }	M. A. JOUANNEAU	*Professeur à l'Université de Bordeaux I*
		M. A. JARDY	*Professeur à l'ESPCI à Paris*
Les examinateurs	: }	M. M. KEDDAM	*Directeur de Recherche au CNRS*
		M. H. TAKENOUTI	*Chargé de Recherche au CNRS*

A mes parents

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire Propre n° 15 du CNRS "Physique des Liquides et Electrochimie", associé à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), dirigé par Monsieur M. FROMENT, Directeur de Recherche au CNRS, à qui je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueillie et pour m'avoir permis de mener à bien ce travail.

Je suis reconnaissante à Monsieur le Professeur A. BENBACHIR de l'Université Mohamed V à Rabat (Maroc) qui m'a vivement recommandée auprès de Monsieur M. KEDDAM.

Je remercie Monsieur M. CHEMLA, Professeur à l'Université P. et M. Curie, qui me fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur A. JOUANNEAU, Professeur à l'Université de Bordeaux I, ainsi qu'à Monsieur A. JARDY, Professeur à l'ESPCI à Paris, qui m'ont fait l'honneur d'analyser ce travail et d'en être les rapporteurs. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma grande estime.

J'ai eu la chance de travailler sous la direction scientifique de Monsieur M. KEDDAM, Directeur de Recherche au CNRS, qui, après m'avoir proposé ce sujet, m'a constamment guidée et encouragée. Je ne saurais oublier la précieuse coopération que m'a apportée Monsieur H. TAKENOUTI, Chargé de Recherche au CNRS. Je suis heureuse de leur exprimer ici mes sentiments respectueux.

Je tiens également à remercier Monsieur J.P. TOQUE qui a réalisé le bipotentiostat et qui m'a toujours conseillée pour les réalisations électroniques qui m'étaient nécessaires.

Enfin, je ne saurais oublier toutes les personnes du laboratoire qui ont contribué à l'accomplissement des travaux exposés ici et tous ceux qui ont assuré la réalisation pratique de ce manuscrit.

SOMMAIRE

CHAPITRE I

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE II

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA METHODE

DEVELOPPEMENT THEORIQUE EN REGIME NON STATIONNAIRE

II.1. THEORIE DE L'ETDA 4

II.1.1. Régime stationnaire 5

II.1.1.1. Coefficient de capture N_1 5

II.1.1.2. Influence du terme de diffusion radiale 9

II.1.1.3. Cinétique homogène du premier ordre 10

II.1.2. Régime non stationnaire 12

II.1.2.1. Calcul du coefficient de capture en régime transitoire 12

II.1.2.2. Courant transitoire combiné avec cinétique du premier ordre 14

II.2. DIVERSES APPLICATIONS DE LA TECHNIQUE DE DISQUE-ANNEAU 14

II.2.1. Régime stationnaire 15

II.2.2. Régime non stationnaire 19

II.3. ASPECTS METHODOLOGIGUES ET TECHNIQUES DE MESURE EN REGIME DE POLARISATION SINUSOIDALE DU DISQUE 21

II.3.1. Relation entre N(0) limite basse fréquence de $N(\omega)$, et N_S coefficient de capture stationnaire 22

II.3.2. Principe de l'ETDA en régime sinusoidal 23

II.3.2.1. Coefficient de capture $N_t(\omega)$ 24

II.3.2.2. Coefficient de capture d'origine cinétique $N_A(\omega)$; $N_D(\omega)$ 24

II.3.3. Phénomènes parasites dans la mesure de $N(\omega)$

et la determination de $N_D(\omega)$ 25
II.3.3.1. Courant non Faradique dû à la charge de la capacité de double couche Cd sur le disque 25
II.3.3.2. Couplage ohmique entre le disque et l'anneau 28
II.3.4. Application de l'ETDA en régime sinusoidal 30

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES 32
III.1.1. Cellule d'électrolyse 32
III.1.2. Electrode tournante 34
III.1.3. Solutions électrolytiques 34
III.1.4. Electrodes
III.1.4.1. Contre électrode 34
III.1.4.2. Electrode de réference 35
III.1.4.3. Electrode de travail 35

III.2. DETERMINATION DE LA COURBE COURANT-TENSION 36

III.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL MESURE EN REGIME SINUSOIDAL 38
III.3.1. Bi-potentiostat 38
III.3.2. Analyseur de fonction de transfert (AFT) 41
III.3.3. Autres appareils de mesure 41

CHAPITRE IV

MISE AU POINT DE LA TECHNIQUE DE L'ETDA

IV.1. CHOIX DU MATERIAU D'ANNEAU 42

IV.2. ETALONNAGE DE LA TECHNIQUE D'ETDA 42

IV.3. COEFFICIENT D'ANTICAPTURE 46

IV.4. DEFINITION ET MESURE D'UN COEFFICIENT DE CAPTURE EN REGIME DE MODULATION DE LA VITESSE DE ROTATION DE L'ETDA 47

CHAPITRE V

APPLICATIONS DE LA TECHNIQUE ETDA

V.1. MODELE THEORIQUE: STRUCTURE GENERALE 55
V.1.1. Modèles proposés pour la dissolution active du Fe 56
V.1.1.1. Mécanisme I 56
V.1.1.2. Mécanisme II 59
V.1.2. Modèles de la passivation du Fe en milieu acide 66
V.1.2.1. Modèle avec un recouvrement divalent 66
V.1.2.2. Modèle avec deux recouvrements 69
V.1.3. Alliages binaires (etat stationnaire) 76
V.2. CORROSION - INHIBITION 78
V.2.1. Régime stationnaire 78
V.2.1.1. Courbes de polarisation du Fe en milieu acide 78
V.2.1.2. Courbes de polarisation du Fe en milieu acide + inhibiteur 88
V.2.2. Régime non stationnaire 91
V.2.2.1. Corrosion 91
V.2.2.2. Effet inhibiteur de l'alcool propargylique 95
V.3. DISSOLUTION ACTIVE DU Fe 97
V.3.1. Mesure de Z_D et N en milieu pH = 0 (H_2SO_4 1M) 97
V.3.2. Mesure de Z_D et N à des pH > 0 102
V.4. ETUDE DE LA PASSIVATION DU Fe, Fe-7Cr ET Fe-22Cr 102
V.4.1. Passivation du Fe dans divers milieux acides 104
V.4.1.1. Résultats expérimentaux 104
V.4.1.2. Détermination de la dérivée lacale de

charge/potentiel 110
V.4.2. Passivation des alliages Fe-7Cr et Fe-22Cr en milieu acide sulfurique 115
V.4.2.1. Résultats expérimentaux en Fe-7Cr 116
V.4.2.2. Résultats expérimentaux de Fe-22Cr 118
V.4.2.3. Calcul de dQ/dE pour le Fe-22Cr 120

CHAPITRE VI
CONCLUSION GENERALE

ANNEXE I 125
ANNEXE II 126
LISTE DES SYMBOLES 127
BIBLIOGRAPHIE 132

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Les techniques non stationnaires ont pris depuis une ou deux décennies une place dominante dans l'étude des processus électrochimiques. Les progrès spectaculaires des instruments de mesure et des moyens de traitement numériques des modèles et des données expérimentales ont joué un rôle décisif dans cette évolution. Parmi l'arsenal très complet des sollicitations applicables à l'interface, les signaux de faibles amplitudes sans pour autant disposer d'une suprématie absolue, occupent une place de choix. Elle est due pour l'essentiel à la linéarisation de la relation perturbation-réponse permettant d'une part de ramener toutes les caractéristiques dynamiques de l'interface à la notion d'impédance, d'autre part d'alléger considérablement le traitement mathématique des modèles.

De nombreux mécanismes proposés pour le comportement anodique ou le dépôt cathodique des métaux font intervenir la notion d'intermédiaires de réaction en phase adsorbée ou de films tridimensionnels (film de passivité) pour expliquer les constantes de temps révélées par l'impédance dans le domaine des basses ou des très basses fréquences. Toutefois, l'existence même de ces entités de surface ne trouvant pas d'autre support expérimental les modèles gardent un caractère assez spéculatif.

On sait depuis les travaux du groupe d'Albery <1> en Angleterre au début des années soixante dix que la technique de disque-anneau en régime non-stationnaire de polarisation du disque permet en principe de mettre en évidence la formation sur ce dernier de phases superficielles avec une résolution théorique très inférieure à la monocouche. Bien que très séduisante, l'idée n'a pas été reprise jusqu'à ces dernières années où des chercheurs japonais en adoptant des conditions hydrodynamiques différentes (écoulement en veine dit "channel-flow") ne tentent de trancher entre différents mécanismes de dissolution du fer <2>.

L'objectif de ce travail a été de développer du point de vue expérimental et théorique la transposition de la méthode de disque-anneau en régime de polarisation sinusoïdale du disque. La mesure de l'impédance de ce dernier est alors couplée à celle d'une nouvelle fonction de transfert entre courant de disque et courant d'anneau : le coefficient de capture complexe. C'est à la mesure de cette grandeur, à la correction de la contribution spécifique du transport de matière, et finalement à son interprétation dans des situations de corrosion, dissolution et passivation du fer et de quelques alliages, qu'est consacrée cette thèse.

Le chapitre II rassemble les données bibliographiques relatives à l'électrode disque-anneau et plus particulièrement à ses applications au domaine du comportement anodique des métaux et alliages.

Le chapitre III décrit les différents aspects des techniques expérimentales que nous avons développées.

Le chapitre IV est consacré aux expériences d'étalonnage du dispositif dans un système redox rapide et simple permettant d'isoler les facteurs propres au transport de matière.

Le chapitre V présente le calcul de la réponse de divers modèles de dissolution et passivation en terme de coefficient de capture complexe ainsi que les résultats expérimentaux, les interprétations et discussions.

Le chapitre VI regroupe les conclusions finales.

CHAPITRE II

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA METHODE
DEVELOPPEMENT THEORIQUE EN REGIME NON STATIONNAIRE

INTRODUCTION

Les premiers travaux d'Albery et de son équipe sur les électrodes tournantes à disque-anneau (ETDA) remontent au milieu des années soixante. Malgré un nombre considérable d'articles traitant des aspects théoriques de ce type d'électrode, peu d'expérimentateurs ont tiré profit de ce nouvel outil d'investigation. En effet, nous ne dénombrons ici qu'un peu plus d'une dizaine de publications s'appuyant sur le principe de l'ETDA.

La difficulté majeure est, à notre avis, d'une part, de trouver un système électrochimique où le produit de réaction formé sur le disque est collecté correctement sur l'anneau. D'autre part, en raison de la lourdeur mathématique inhérente à l'analyse du comportement de ce type d'électrode, essentiellement basée sur la théorie hydrodynamique du disque tournant et sur l'équation de la diffusion convective, la lecture et l'analyse des travaux d'Albery et coll. sont difficiles et ne permettent pas, d'une façon claire, de discerner dans quelle mesure il est possible d'appliquer cette technique à un cas donné de réaction électrochimique.

Nous commencerons ce chapitre par un bref résumé des travaux théoriques concernant l'ETDA menés par Albery. Nous n'entrons pas dans les détails de calcul, mais nous nous limiterons à exposer essentiellement les hypothèses sur lesquelles est basée cette méthode. Si les symboles mathématiques utilisés dans ce travail diffèrent parfois de ceux utilisés par Albery, c'est par souci de cohérence. Ils sont par ailleurs regroupés en fin de mémoire dans la rubrique "Liste des Symboles".

Bien qu'expérimentalement la technique de l'ETDA consiste à mesurer simultanément les courants de disque et d'anneau, comme nous pourrons le voir dans la partie théorique, elle est basée en réalité sur la comparaison du courant de disque et du flux de matière sur l'anneau, ce dernier étant traduit

en courant selon la loi de Faraday. Toutes les applications de l'ETDA sont alors fondées sur l'écart observé entre le flux de matière qui quitte le disque et celui détecté sur l'anneau ou encore sur l'écart entre le courant de disque et le flux de matière qui quitte cette même électrode. Alors pouvons-nous distinguer divers cas d'exploitation non triviale de l'ETDA.

1°) Une partie de l'espèce formée sur le disque subit, en phase homogène, une transformation chimique en une espèce différente, seule une de ces deux espèces réagit électrochimiquement sur l'anneau.

2°) Au moins deux espèces différentes sont formées simultanément sur le disque, seule l'une d'entre elles sera collectée sur l'anneau.

3°) La réaction de disque comporte plusieurs étapes faisant intervenir des espèces en solution ou en phase adsorbée.

Suite à une perturbation de la polarisation du disque, le flux de matière émis par ce dernier se caractérise par un régime transitoire. Ce transitoire est en général différent de celui du courant lui ayant donné naissance. Pour sa détection sur l'anneau, on devra alors distinguer deux cas :

a) Le courant d'anneau varie en phase avec le flux de matière émis par le disque, c'est-à-dire que cette variation est suffisamment lente pour que le temps de transit par diffusion convective entre disque et anneau soit négligeable devant les constantes de temps de la cinétique sur le disque.

b) Au contraire, la variation du flux de matière émis par le disque est rapide devant le temps de transit disque-anneau. Un écart apparaît entre le courant d'anneau et le flux de matière quittant le disque. On doit considérer que le régime de transport par diffusion convective sur l'ETDA est lui-même dans un état non stationnaire. Cette situation est évidemment la plus complexe que l'on puisse rencontrer. A notre connaissance, elle n'a fait l'objet que d'une unique tentative d'application. C'est dans ce contexte que se profile la spécificité du présent travail. Les aspects théoriques et les mises en oeuvre expérimentales seront traités indépendamment dans la deuxième partie de ce chapitre (cf.II.3.).

II.1. Théorie de l'ETDA :

Les travaux d'Albery et de son équipe ont été publiés en majeure partie en une quinzaine d'articles entre 1966 et 1971. On peut dès maintenant séparer deux régimes distincts : stationnaire et non stationnaire.

Dans cette partie du travail, on considère que le courant de disque et le flux de matière sont à tout instant proportionnels l'un à l'autre par l'intermédiaire de la loi de Faraday. Seul est traité le couplage entre le disque et l'anneau, régi par le transport par diffusion convective.

II.1.1. Régime stationnaire :

Le paramètre essentiel de l'ETDA est le coefficient de capture, nombre sans dimension, défini par le rapport entre le flux de matière quittant le disque et celui recueilli par l'anneau. Nous donnons ci-dessous le traitement élaboré par Albery. Il comporte des hypothèses simplificatrices notamment la contribution de la diffusion radiale est supposée négligeable. L'erreur commise par cette approximation est évaluée dans II.1.1.2. à l'aide d'une publication très récente.

II.1.1.1. Coefficient de capture N_1 :

Considérons le système de réactions suivant :

Sur le disque : $S_D \rightarrow B + n_D e$

Sur l'anneau : $B \rightarrow S_A + n_A e$ (S_A peut être S_D)

où n_D et n_A sont les nombres d'électrons échangés respectivement sur le disque et l'anneau pris conventionnellement négatifs ou positifs suivant que les réactions sont cathodiques ou anodiques.

Soit : E_D, E_A : les potentiels de disque et d'anneau.

I_D, I_A : les valeurs algébriques des courants de disque et d'anneau.

I_A est sous contrôle diffusionnel et est directement lié par la loi de Faraday au flux ϕ_A d'espèce B atteignant l'anneau.

L'étude de ce système nous amène à résoudre l'équation de diffusion convective de B dont la concentration locale est représentée par c.

Soit r et x : les composantes radiale et normale des coordonnées cylindriques.

v_r et v_x : les vitesses radiale et normale du fluide.

D : le coefficient de diffusion de l'espèce B.

(La dimension de chaque variable est précisée dans la rubrique "Liste des Symboles").

L'équation de la diffusion convective, en coordonnées cylindriques, où le transport radial par diffusion est négligé devant le transport radial par convection, s'écrit alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v_r \frac{\partial c}{\partial r} - v_x \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (2.1)$$

En régime stationnaire : $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$

Avec le changement de variable suivant :

$$v_r = c' \, r \, x \quad ; \quad v_x = -c' \, x^2 \quad \text{où } c' = 0{,}51\Omega^{3/2} \, \nu^{-1/2} \qquad (2.2)$$

c' : étant la constante de convection, Ω : la vitesse de rotation de l'électrode et ν : la viscosité cinématique.

La relation (2.1) devient :

$$r \frac{\partial c}{\partial r} - x \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{D}{c'} \frac{1}{x} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (2.3)$$

Soit r_1, r_2 et r_3 respectivement le rayon du disque, rayon intérieur et extérieur d'anneau. Les conditions aux limites sont les suivantes :

1°) La concentration de B au sein de la solution est nulle : $\lim_{x \to \infty} c = 0$

2°) $0 \leqq r < r_1$ à la surface du disque, $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{I_D}{\pi r_1^2 \, n_D \, F \, D}$

3°) $r_1 \leqq r < r_2$; aucun courant ne traverse l'entrefer isolant, $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = 0$

4°) $r_2 \leqq r < r_3$; pour l'anneau, comme nous l'avons dit plus haut, le processus est limité entièrement par la diffusion convective : $c(x=0) = 0$

Le courant traversant l'anneau est donné par :

$$I_A = n_A \, F \, D \, 2\pi \int_{r_2}^{r_3} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} r \, dr \qquad (2.4)$$

Si on pose $w = \left(\frac{c'}{D}\right)^{1/3} . x$ (2.5)

$$c = U \left(\frac{\partial c}{\partial w}\right)_{w=0} \qquad (2.6)$$

$$r < r_1$$

$$U = \frac{\pi r_1^2 \, n_D \, F \, D^{2/3} \, c'^{1/3} c}{I_D}$$

L'équation (2.3) devient :

$$r\ w \frac{\partial U}{\partial r} - w^2 (\frac{\partial U}{\partial w}) = \frac{\partial^2 U}{\partial w^2} \qquad (2.7)$$

Les conditions décrites plus haut deviennent alors :

1°) $\lim_{w \to \infty}(U) = 0$ (2.8)

2°) $0 \leqq r < r_1$, $(\frac{\partial U}{\partial w})_{w=0} = 1$ (2.9)

3°) $r_1 \leqq r < r_2$, $(\frac{\partial U}{\partial w})_{w=0} = 0$ (2.10)

4°) $r_2 \leqq r < r_3$, $U(w=0) = 0$ (2.11)

On définit alors le coefficient de capture N_1 par le rapport du flux de matière d'anneau sur celui de disque.

$$N_1 = \frac{\phi_A}{\phi_D} = \frac{I_A\ n_D}{I_D\ n_A} = \frac{2}{r_1^2} \int_{r_2}^{r_3} (\frac{\partial U}{\partial w})_{w=0}\ r\ dr \qquad (2.12)$$

Pour résoudre ce problème, il est avantageux d'effectuer la transformation de Laplace et d'exprimer les résultats en terme de fonctions d'Airy <3,4>. En résolvant l'équation (2.12) avec les conditions (2.8 - 2.11), Albery et Brückenstein <3> sont arrivés à l'expression de N_1 suivante :

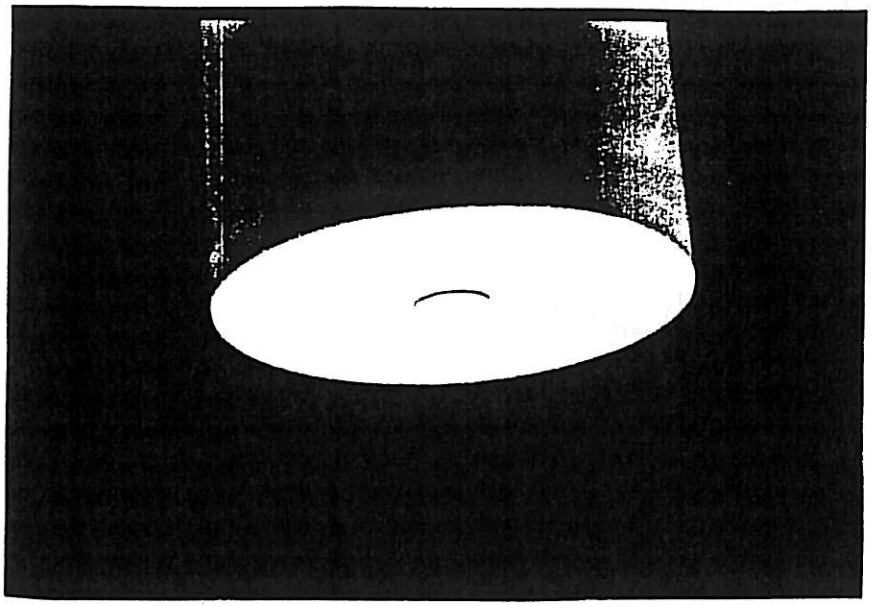
$$N_1 = 1-F(\frac{\alpha}{\beta})+\beta^{2/3}(1-F(\alpha))-(1+\alpha+\beta)^{2/3}\ \{1-F((\frac{\alpha}{\beta})(1+\alpha+\beta))\} \qquad (2.13)$$

où $\alpha = (\frac{r_2}{r_1})^3 - 1$; $\beta = (\frac{r_3}{r_1})^3 - (\frac{r_2}{r_1})^3$

et $F(\theta) = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \mathrm{Ln}\ (\frac{(1+\theta^{1/3})^3}{1+\theta}) + \frac{3}{2\pi}\ \mathrm{arctg}\ (\frac{2\theta^{1/3}-1}{\sqrt{3}}) + \frac{1}{4}$ (2.14)

Selon l'équation (2.13) nous pouvons remarquer que N_1 ne dépend que de la géométrie de l'électrode définie par les cotes : r_1, r_2, r_3 (notamment il est indépendant des conditions hydrodynamiques). La valeur de N_1 ainsi obtenue est une constante caractérisant l'ETDA.

La figure {2.1} illustre les profils d'iso-concentrations pour une espèce B produite sur le disque au voisinage d'une électrode tournante à disque-anneau <5>. Les concentrations vont en croissant lorsque l'on passe de la courbe 1 à 6. Nous remarquons que pour $(0 \leqq r < r_1)$ $\frac{\partial c}{\partial r} = 0$ (condition propre à l'électrode à disque tournant uniformément accessible).



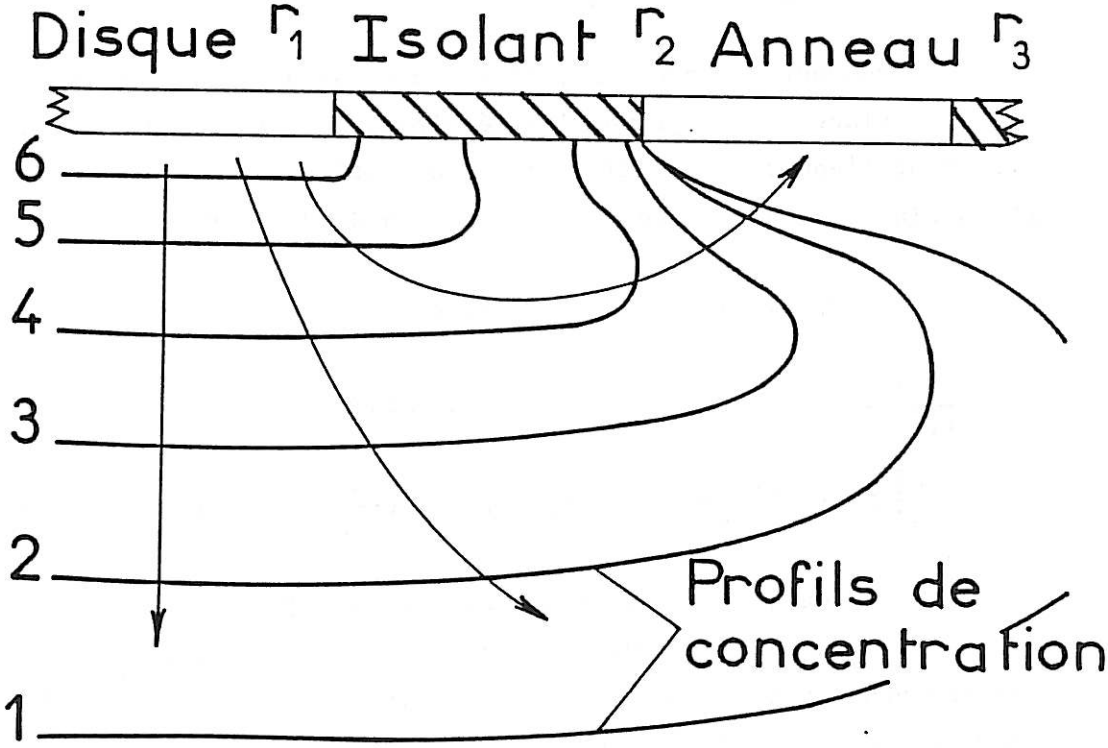


Figure { 2.1. } : Profil d'iso-concentration schématique d'une espèce produite au disque et collectée à l'anneau.

r_1 : rayon du disque, r_2 et r_3 : rayons intérieur et extérieur de l'anneau. Les numéros de 1 à 6 correspondent à des concentrations croissantes.

Pour l'isolant ($r_1 \leqq r < r_2$) en x=0, $(\frac{\partial c}{\partial x})_{x=0} = 0$ et enfin pour l'anneau ($r_2 \leqq r < r_3$) en x=0, c(x=0) = 0 conformément aux conditions aux limites. Ces courbes d'iso-concentrations illustrent par ailleurs qu'une partie du flux de l'espèce issue du disque ne peut pas atteindre l'anneau, ce qui explique une valeur de N_1 inférieure à l'unité. L'électrolyte franchit l'entrefer sous l'action de la rotation de l'électrode. Le temps "t_{12}" appelé temps de transit pour parcourir la distance entre le disque et l'anneau par diffusion convective est évalué selon Brückenstein et Feldman <6> par :

$$t_{12} = \frac{3.58}{\Omega} \left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/3} \left(\log_{10}\left(\frac{r_2}{r_1}\right)\right)^{2/3} \qquad (2.15)$$

II.1.1.2. Influence du terme de diffusion radiale :

Dans l'ensemble de ses publications, Albery avait négligé le terme de diffusion radiale devant le terme convectif. Très récemment, Lee et Murthy <7> ont repris le calcul en introduisant la diffusion radiale dans le transport de B. Le coefficient de capture devient alors :

$$\left(\frac{N^{DR}}{N_{Sc\infty}} - 1\right) 100 = \left(\frac{N_1}{N_{Sc\infty}} - 1\right) 100 + 1{,}387\ 10^5 \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^{-4{,}84} \cdot \left(\frac{r_3}{r_2}\right)^{-6{,}779} (Sc)^{-0{,}9147} (Re)^{-0.9547} \qquad (2.16)$$

où $$\left(\frac{N_1}{N_{Sc\infty}} - 1\right) 100 = 35{,}4 \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^{1{,}769} \left(\frac{r_3}{r_2}\right)^{-0{,}5357} (Sc)^{-0{,}343} \qquad (2.17)$$

où N^{DR} : Coefficient de capture avec le terme de diffusion radiale.

$N_{Sc\infty}$: Coefficient de capture pour un nombre de Schmidt infini.

$Sc = \frac{\nu}{D}$: Nombre de Schmidt.

$Re = \frac{r_1^2\ \Omega}{\nu}$: Nombre de Reynolds du disque.

D'après la relation (2.16), nous remarquons que, contrairement à N_1, N^{DR} dépend de la vitesse de rotation de l'électrode (à travers le nombre de Reynolds) ; il diminue quand Ω augmente.

Nous donnons, sur le tableau ci-après, l'influence de la diffusion radiale sur le coefficient de capture pour notre géométrie d'électrode à différentes vitesses de rotation et pour une solution de Ferricyanure 10^{-2}M dans KOH 2M.

$D = 0{,}19\ 10^{-5} cm^2 s^{-1}$; $\nu = 1{,}02\ 10^{-2} cm^2 s^{-1}$; $Sc = 5368{,}4$; $\frac{r_2}{r_1} = 1{,}0714$ et $\frac{r_3}{r_2} = 1{,}4$

Vitesse de rotation en (r.p.m.)	$(\frac{N^{DR}}{N_1} - 1)\ 100$ en %
192	12,76
900	1,57
1600	0,9
2500	0,59
3600	0,42

Ce tableau nous montre qu'à des vitesses de rotation très lentes (192 rpm), l'erreur commise dans le calcul de N_1 est significative (> 10%). Cette erreur devient négligeable au fur et à mesure que la vitesse de rotation augmente.

Donc, pour pouvoir négliger le terme de diffusion radiale (par exemple erreur inférieure à 2%), la vitesse de rotation doit être > 900 rpm.

II.1.1.3. Cinétique homogène du premier ordre :

Dans l'article <8>, Albery et coll. examinent le cas où l'espèce B formée sur le disque peut être transformée par une réaction homogène de premier ordre en produit P. Ce dernier n'est pas détecté sur l'anneau. Seule une partie de B formée sur le disque arrive à la surface de l'anneau. On peut écrire ces réactions :

sur le disque : $S_D \rightarrow B + n_D e$

en solution : $B \xrightarrow{k} P$

sur l'anneau : $B \rightarrow S_A + n_A e$ (S_A peut être S_D)

Dans ces conditions, le profil de concentration est déterminé par la diffusion convective et le terme de cinétique chimique, par conséquent le coefficient de capture N_K dépend de la consommation de B par le processus homogène. N_K est alors inférieur à N_1.

L'équation de la diffusion convective contient en plus le terme de cinétique chimique et s'écrit :

$$v_r \frac{\partial c}{\partial r} + v_x \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - kc \qquad (2.18)$$

Le transport radial par diffusion est ici encore supposé négligeable devant le transport radial par convection.
En utilisant les variables réduites données précédemment et avec

$$K = \left(\frac{k}{D}\right)^{1/2} . \left(\frac{D}{c'}\right)^{1/3} \qquad (2.19)$$

l'équation (2.18) devient :

$$r\, w \frac{\partial U}{\partial r} - w^2 \frac{\partial U}{\partial w} = \frac{\partial^2 U}{\partial w^2} - K^2 U \qquad (2.20)$$

avec des conditions aux limites identiques à (2.8 - 2.11).

Albery et Brückenstein ont défini le coefficient de capture cinétique, N_K, comme le rapport du flux de matière collecté par l'anneau sur le flux de matière quittant le disque, lorsque l'espèce issue du disque est soumise à une réaction chimique.

$$N_K = \frac{\phi_A}{\phi_D} = \frac{I_A\, n_D}{I_D\, n_A} = 2 r_1^{-2} \int_{r_2}^{r_3} \left(\frac{\partial U}{\partial w}\right)_{w=0} r\, dr \qquad (2.21)$$

La résolution de l'équation (2.20) sans faire d'hypothèse est complexe.

- En faisant l'hypothèse simplificatrice d'anneau fin-entrefer fin et $K > 3,5$, et de plus que : $K^3/r_1 \ \mathrm{Ln}\ r_2/r_1 > 1$ et $K^3/r_2 \ \mathrm{Ln}\ r_3/r_2 > 1$, Albery et Brückenstein sont arrivés à l'expression de N_K suivante :

$$N_K = 1,75\ K^{-3} \exp\left(-4K^3 \left(\frac{r_2 - r_1}{r_1}\right)\right) \qquad (2.22)$$

Selon cette équation, N_K est très faible devant N_1, ce qui correspond à une perte élevée du produit généré sur le disque.

- Lorsque $K^3 \ \mathrm{Ln} \frac{r_2}{r_1} \ll 1$ et $K^3 \ \mathrm{Ln} \frac{r_3}{r_2} \ll 1$, la solution de (2.21) devient < 9 > :

$$N_K = N_2 - \left(3 \ \mathrm{Ln} \frac{r_3}{r_2}\right)^{2/3} \left(1 - A_1^{-1} \frac{\mathrm{th}(A_1 K)}{K}\right) + \frac{1}{2} A_1^{-1} A_2^2 K\, (\mathrm{th}(A_1 K))$$

$$. \left(3 \ \mathrm{Ln} \frac{r_3}{r_2}\right)^{4/3} - 2A_2 K^2 T_2 \qquad (2.23)$$

où $A_1 = 1,288$; $A_2 = 0,729$; T_2 est donné dans l'Annexe 1 en fin de mémoire.

$$N_2 = -2\,\mathrm{Ln}\,\frac{r_2}{r_1} - 2\,\mathrm{Ln}\,\frac{r_3}{r_2} - 2(\mathrm{Ln}\,\frac{r_2}{r_1} + \mathrm{Ln}\,\frac{r_3}{r_2})\,F\left(\frac{\mathrm{Ln}\,\frac{r_2}{r_1}}{\mathrm{Ln}\,\frac{r_3}{r_2}}\right) + 3(\mathrm{Ln}\,\frac{r_3}{r_2})^{2/3}$$

$$- 3^{3/2}\,\pi^{-1}\,(\mathrm{Ln}\,\frac{r_3}{r_2})^{2/3}\,(\mathrm{Ln}\,\frac{r_2}{r_1})^{1/3} \qquad (2.24)$$

$F(\theta)$ est donné par la relation (2.14). Si l'on fait l'approximation d'anneau fin et d'entrefer fin (2.14) se simplifie en :

$$F(\theta) = \frac{5{,}196.\theta^{1/3}}{2\pi}$$

N_2 est le coefficient de capture stationnaire pour un anneau fin et un entrefer fin en absence de réaction chimique.
Si le temps de demi-vie de l'espèce B générée sur le disque est nettement inférieur au temps de transit t_{12} donné par la relation (2.15), B ne pourra plus être détecté sur l'anneau d'où $N_K \ll N_1$. Cette étude a ensuite été étendue par Albery et coll. <10> aux réactions homogènes réversibles puis à des cinétiques d'ordre supérieur <5>.

En conclusion, si le coefficient de capture expérimental est plus faible que N_1, on doit envisager la présence d'un tel processus chimique de décomposition.

II.1.2. Régime non stationnaire :

A partir de la réponse du courant d'anneau, l'objectif est donc de remonter au flux de matière instantané produit sur le disque <11>. La comparaison entre le flux de matière et le courant I_D va donc apporter des informations sur les mécanismes des processus conduisant au stockage de charges à la surface du disque tels que : adsorption, formation de films tridimensionnels, ou tout simplement charge de la double couche. Cependant, cette démarche suppose que l'on connaisse le comportement non-stationnaire du coefficient de capture.

II.1.2.1. Calcul du coefficient de capture en régime transitoire :

Le calcul de ce coefficient < 9 > se ramène à résoudre l'équation de la diffusion convective (2.1) en régime non-stationnaire

Avec le même changement de variables qu'en (2.2) et (2.6) et de plus

$$\tau = c'^{2/3} D^{1/3} t \qquad (2.25)$$

L'équation (2.1) s'écrit alors :

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 U}{\partial w^2} - r\, w \frac{\partial U}{\partial r} + w^2 \frac{\partial U}{\partial w} \qquad (2.26)$$

Les conditions aux limites deviennent :

$$\tau = 0,\ U = 0 \qquad (2.27)$$

$$0 \leqq r \leqq r_1 \quad (\partial U/\partial w)_{w=0} = f(\tau) \qquad (2.28)$$

En absence de réaction homogène, le coefficient de capture, fonction du temps $N_{t,o}(t)$, s'exprime par :

$$N_{t,o}(t) = \frac{\phi_A}{\phi_D} = \frac{I_A\, n_D}{I_D\, n_A} = 2r_1^{-2} \int_{r_2}^{r_3} \left(\frac{\partial U}{\partial w}\right)_{w=0} r\, dr \qquad (2.29)$$

Dans l'espace de Laplace de variable $\sigma = \frac{1}{\tau}$, (2.26) prend une forme identique à (2.21) en remplaçant K par $\sigma^{1/2}$. Compte tenu de la condition aux limites sur le disque (2.28) on a dans l'espace des fréquences :

$$\overline{N_{t,o}}(\sigma) = -\,\overline{f}\, N_K \qquad (2.30)$$

où K est remplacé par $\sigma^{1/2}$ dans N_K, et où le "surlignage" désigne la transformée de Laplace. Dans l'espace de Laplace, en faisant l'hypothèse simplificatrice d'anneau et d'entrefer fins, et $\tau \geqq 1$, soit :

$$t \geqq 1.57\ \Omega^{-1} \left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/3}$$

$$\overline{N_{t,o}}(\sigma) = \frac{N_1 - (3\mathrm{Ln}\,\frac{r_3}{r_2})^{2/3}}{\sigma} + \frac{(3\mathrm{Ln}\,\frac{r_3}{r_2})^{2/3}\ \mathrm{th}(A_1\sigma^{1/2})}{A_1\ \sigma^{3/2}} + \frac{A_2^2(3\mathrm{Ln}\,\frac{r_3}{r_2})^{4/3}\ \mathrm{th}(A_1\sigma^{1/2})}{2A_1\ \sigma^{1/2}}$$

(2.31)

II.1.2.2. Courant transitoire combiné avec cinétique du premier ordre :

Dans < 9 >, Albery a traité le courant transitoire d'anneau pour une polarisation non stationnaire sur le disque en présence d'une cinétique homogène. Le problème se ramène à l'équation :

$$(K^2 + \sigma)\bar{U} = \frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial w^2} - rw \frac{\partial \bar{U}}{\partial r} + w^2 \frac{\partial \bar{U}}{\partial w} \qquad (2.32)$$

Une relation similaire à (2.30) s'obtient en remplaçant K par $\sqrt{K^2+\sigma}$.

Le coefficient de capture dépendant du temps, en présence de réaction homogène, noté $N_{t,K}$, est donné par l'expression suivante :

$$\frac{\partial N_{t,K}}{\partial \tau} = \exp(-K^2 \tau) \frac{\partial N_{t,0}}{\partial \tau} \qquad (2.33)$$

La résolution de cette équation si $K \leq 1$ et $\tau \sim 1/2$ conduit à la solution suivante :

$$\int_{\tau_o}^{\infty} \frac{\partial N_{t,K}}{\partial \tau} d\tau = N_{\infty,K} - N_{\tau_o,K}$$

$$= A_1^{-1} (3\mathrm{Ln} \frac{r_3}{r_2})^{2/3} K^{-1}(1 + 1/2\, A_2^2 (3\mathrm{Ln} \frac{r_3}{r_2})^{2/3} K^2) (\mathrm{th}(A_1 K)-\mathrm{erf}(K\tau_o^{1/2})) -$$

$$1/2\, A_1^{-1} A_2^2 \pi^{-1/2} (3\mathrm{Ln} \frac{r_3}{r_2})^{4/3} \tau_o^{-1/2} \exp(-K^2 \tau_o) \qquad (2.34)$$

Cette équation se simplifie pour un entrefer ultrafin et devient :

$$N_{t,K} = \frac{1}{2K} (\mathrm{erf}(K\tau^{1/2}) - \frac{2K}{\sqrt{\pi}} \tau^{1/2} \exp(-K^2\tau)) - 2\mathrm{Ln}(\frac{r_2}{r_1}) \qquad (2.35)$$

La mesure de tels transitoires peut servir pour la détermination des constantes de vitesses k.

II.2. Diverses applications de la technique de disque-anneau :

Dans ce paragraphe, nous passons en revue les données de littérature concernant différentes applications de l'ETDA en régime stationnaire et non stationnaire et comme nous l'avons signalé dans l'introduction de ce chapitre nous sommes amenés à distinguer trois modes d'exploitation de l'ETDA.

a) L'espèce issue du disque subit une réaction chimique en phase homogène.
b) Deux réactions peuvent se produire simultanément sur le disque.
c) Une des espèces formées reste à la surface du disque sous forme d'adsorbat ou de film tridimensionnel.

II.2.1. Régime stationnaire :

En régime stationnaire, nous présenterons ces trois points, ensuite nous présenterons quelques applications apparentées à l'ETDA comme la réactivité du disque fortement localisée par l'excitation sous le faisceau laser ou dans le régime des conditions hydrodynamiques sous vibration longitudinale.

a) Présence d'une réaction homogène :

Afin de vérifier la théorie de l'ETDA avec réaction homogène de premier ordre, Albery et coll. <12> ont étudié trois systèmes de réactions différents en utilisant deux électrodes à disque-anneau de géométries différentes, dont l'une sert à vérifier la validité de l'hypothèse simplificatrice d'entrefer et anneau fins. Le disque et l'anneau des deux électrodes sont en platine.

Ces auteurs ont alors constaté une divergence entre ce que prévoit la théorie, relation (2.23) et le résultat expérimental : quand K tend vers zéro l'expression (2.23) prévoit une limite égale à N_2 alors que l'expérience donne la valeur de N_1. Afin de pallier cette difficulté, ils proposent de multiplier la relation (2.23) par N_1/N_2 de manière à ce que N_K tende vers N_1 quand K décroît.

(2.23) devient alors :

$$N_K = \frac{N_1}{N_2}\left(N_2 - \left(3\mathrm{Ln}\frac{r_3}{r_2}\right)^{2/3}\left(1 - A_1^{-1}\frac{\mathrm{th}(A_1K)}{K}\right) + \frac{1}{2}A_1^{-1}A_2^{+2}K\,\mathrm{th}(A_1K)\left(3\mathrm{Ln}\frac{r_3}{r_2}\right)^{4/3} - 2A_2K^2T_2\right) \qquad (2.36)$$

Ils ont confirmé la relation entre le coefficient cinétique N_K, la constante de vitesse de la réaction homogène K et la géométrie de l'électrode. En effet, les systèmes ayant même K ont automatiquement même N_K. Donc, cette méthode peut servir à déterminer la vitesse d'une réaction homogène. Elle peut s'étendre à n'importe quelle géométrie d'électrode si l'on effectue un étalonnage avec un système dont la constante de vitesse est connue.

b) Présence de réactions parallèles sur le disque :

Le chrome peut, dans le domaine d'activité, se dissoudre soit à la valence deux, soit à la valence trois. Armstrong et coll. <13> appliquèrent la technique d'ETDA pour déterminer le poids relatif de chacun de ces deux processus. Ils ont conclu que ce poids dépend du potentiel, la valence globale de la dissolution varie en effet de deux à trois quand le potentiel croît.

Plus récemment, Okuyama et coll. <14> ont repris les expériences conduites par Armstrong et coll. Ils ont dosé par des analyses absorptiométriques la quantité de Cr^{II} et Cr^{III} en solution et ont conclu que la dissolution du Cr s'effectue uniquement par formation de l'ion chromeux. Leur électrode selon le calcul théorique possède un coefficient de capture stationnaire égal à 0,26. Leurs résultats expérimentaux avec le dosage de Cr en solution, pour évaluer I_D, donnent 0,052 qui est plus de quatre fois inférieur à la valeur théorique. Ils ne donnent aucune explication sur ce point. Il est probable, compte tenu de nos résultats sur l'oxydation de Fe^{II} en Fe^{III}, que l'emploi de l'électrode à anneau en or en est la cause. En effet, ce matériau se passive en milieu sulfate et la vitesse de la réaction sur l'anneau diminue avec le temps.

L'emploi d'un jet d'électrolyte pulsé sur l'électrode, employé par ces auteurs pour éliminer les bulles d'hydrogène, peut également modifier d'une façon notable le régime hydrodynamique et le transport du disque vers l'anneau. Le problème soulevé ici s'apparente à l'emploi de la modulation de la vitesse de rotation de l'électrode que nous allons examiner plus loin (cf.II.2.2.).

En dépit de ces aspects criticables de leur travail, Okuyama et coll. ont établi les caractéristiques I-E de la dissolution du chrome, corrigé du courant cathodique de dégagement d'hydrogène. L'ETDA est utilisé pour séparer les deux processus se déroulant en parallèle.

Dans ce même ordre d'idée, nous pouvons citer une application récente de l'ETDA réalisé au laboratoire par Allongue et coll. <15> avec un disque en matériau semiconducteur (AsGa de type n). Le problème abordé concerne la stabilité de ce matériau en présence d'un système redox. En effet, sous éclairement, apparaît un photocourant de corrosion de AsGa, I_{Cor} en parallèle avec la réaction d'oxydation, de l'iodure par exemple, I_{Ox}. En suivant la

réduction de l'iode sur l'anneau, on peut alors séparer la contribution de chacun de deux photocourants sur le disque. En effet, I_A/N_1 donne le courant de formation d'iode. Ils définissent alors le coefficient de stabilité S par :

$$S = \frac{I_{Ox}}{I_{Ox}+I_{Cor}} = \frac{I_A}{N_1} \cdot \frac{1}{I_{ph}} \qquad (2.37)$$

Quand $I_{Cor} = 0$, $S = 1$ et AsGa est stable.

c) Etude du mécanisme de passivation :

Ambrose <16> a repris les différents modèles de passivation dans la littérature : recouvrement, dissolution/précipitation, formation du film passif poreux ou croissance du film selon le modèle d'Avrami, et calculé la réponse de I_A/I_D pour ces différents cas de figures pendant le balayage linéaire du potentiel. Le processus de dissolution est supposé suivre la loi de Tafel dans tout le domaine d'activité et de passivité. Il conclut alors que la valeur expérimentale du coefficient de capture doit permettre de déterminer le mécanisme de passivation.

Cet auteur prévoit cependant que l'application de cette technique se heurtera à des difficultés dans un système réel. Néanmoins, il l'emploie à l'étude de la passivation du Fe et du Fe-15Mo (% pondéral). Ses interprétations des résultats restent malheureusement obscures. De plus, l'application de l'ETDA pour analyser la réponse transitoire du disque après une dépassivation est entachée d'erreur. En effet, il considère que $N_{t,o}(t) = N_{t,o}(\infty)$ même pour $t < 0,5$ s.

d) Autres applications de l'ETDA en régime stationnaire :

Bien que Pd soit un métal noble, on sait depuis longtemps <17,18> qu'il se dissout dans un milieu acide sulfurique dilué pendant le tracé d'un cycle voltamétrique dans un large domaine de potentiel. Cadle <19> a vérifié que le Pd se dissout aussi bien pendant le balayage anodique du potentiel que pendant le balayage cathodique. De plus, il a pu identifier que la réduction cathodique s'effectue à partir de deux types distincts d'oxyde formé sur le disque. L'emploi de l'ETDA apporte donc des informations jusqu'alors inaccessibles fondées sur l'analyse du voltamogramme.

Une application originale de cette technique a été faite par Miller et Rosamilia <20>. Elle consiste à utiliser un faisceau laser, source d'excitation du disque de matériau semiconducteur de type n (InP, AsGa). L'emplacement et le diamètre, Δ, du spot sont variables. Le système devient analogue à une électrode tournante à double anneaux concentriques (ETAA), dont l'entrefer entre les deux anneaux et l'épaisseur de l'anneau intérieur (Δ) sont variables.

Miller et Rosamilia ont vérifié alors les deux grandeurs caractérisant l'ETAA : le coefficient de capture et le temps de transit. Soit r_o la distance entre le bord intérieur du spot et le centre du disque et $r_{o1} = r_o + \Delta$. Le coefficient de capture, noté dans ce cas N_r, est donné par l'expression suivante :

$$N_r = \left(\frac{r_3^3 - r_2^3}{r_{o1}^3 - r_o^3}\right)^{2/3} G\left(\frac{r_{o1}^3 - r_o^3}{r_2^3 - r_{o1}^3}\right) + G\left(\frac{r_3^3 - r_2^3}{r_2^3 - r_{o1}^3}\right) -$$

$$\left(\frac{r_3^3 - r_o^3}{r_{o1}^3 - r_2^3}\right)^{2/3} G\left(\frac{r_{o1}^3 - r_o^3}{r_2^3 - r_{o1}^3}\right) \left(\frac{r_3^3 - r_2^3}{r_3^3 - r_o^3}\right) \qquad (2.38)$$

où r_2 et r_3 sont les rayons intérieurs et extérieurs de l'anneau et G(Z) est donné par la relation :

$$G(Z) = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \mathrm{Ln}\left(\frac{1 + Z}{(1+Z^{1/3})^3}\right) + \frac{3}{2\pi} \mathrm{arctg} \left(\frac{2Z^{1/3}-1}{\sqrt{3}}\right) + \frac{1}{4} \qquad (2.39)$$

Le temps de transit noté t'_{12} est :

$$t'_{12} = \frac{4,51}{\Omega} \left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/3} \left(\log_{10} \frac{r_2}{r_{o1}}\right)^{2/3} \qquad (2.40)$$

La relation (2.40) est similaire à (2.15) si l'on remplace r_{o1} par le rayon du disque r_1 (2.15). La différence réside uniquement dans la constante "4,51". Cet écart apparaît suite à des considérations sur la trajectoire hydrodynamique du fluide. Ces auteurs ont pu confirmer expérimentalement la validité des relations (2.38) et (2.40) d'une ETAA.

L'utilisation de l'ETDA et du faisceau laser de dimension et d'emplacement variables est un moyen souple pour étudier les mécanismes de réaction (exemple EC) avec la même électrode tout en changeant sa géométrie (r_1).

Paus et coll. <21> ont réalisé une autre variante d'électrode à disque-anneau : électrode horizontale à disque-anneau (EHDA) sous vibration longitudinale. Ils ont travaillé en régime stationnaire à une seule fréquence de vibration (50 Hz).

Le coefficient de capture expérimental (0,189) est du même ordre que la valeur calculée (0,243) pour l'ETDA. Ce coefficient est constant dans un domaine restreint d'amplitude de vibration $(\Delta X)_o$:
$4\ 10^{-2}cm < (\Delta X)_o < 6,8\ 10^{-2}cm$
Son emploi reste donc délicat et les avantages avancés tels que la facilité d'établir les amenées de courant ne paraissent pas convaincants pour développer un tel dispositif.

II.2.2. Régime non stationnaire :

Rappelons qu'en régime transitoire, nous pouvons distinguer deux situations :

a) On peut considérer que le courant d'anneau reproduit fidèlement le flux de matière émis par le disque.
b) On doit effectuer des corrections pour tenir compte de l'écart entre le courant d'anneau et le flux émis par le disque, écart dû au transport non instantané par diffusion convective.

Dans ce paragraphe, nous nous limiterons au cas a, le second b, plus complexe, constitue l'axe de ce travail de thèse et sera exposé en fin de ce chapitre (cf.II.3.). On admet donc que le phénomène transitoire réside entièrement dans le processus se déroulant sur le disque. La réponse transitoire de l'ETDA est souvent utilisée à l'étude de la formation et de la dissolution de films passifs.

Sykes et Riley <22> ont examiné le comportement de l'acier faiblement allié (Fe3,26Ni 1,42Cr 0,01Mo et Fe 3,21Ni 1,4Cr 0,4Mo ; en pourcentage pondéral). Suite à un saut de potentiel anodique, la dissolution de l'alliage et la formation du film passif se déroulent simultanément. L'ETDA permet de séparer les cinétiques de formation du film et de dissolution d'alliage.

Ces auteurs ont également procédé à une réduction galvanostatique du film passif. La comparaison des charges qui passent dans le disque et dans l'anneau leur a permis de conclure que la majeure partie du film passif, si ce n'est tout le film, se réduit en espèces solubles ("dissolution réductive").

Heusler <23> est parmi les premiers (1968) à avoir appliqué la technique d'ETDA en régime transitoire à l'étude du mécanisme des réactions anodiques du fer en milieu acide. Ainsi, pendant la passivation (domaine de transition qui se situe entre la dissolution anodique et la passivité, caractérisé par $dI/dE < 0$) et la passivité ($dI/dE = 0$) du Fe, il applique des sauts de potentiel anodique sur le disque de Fe alors que l'électrode d'anneau est polarisée soit anodiquement soit cathodiquement. En polarisant l'anneau anodiquement, on peut détecter les ions ferreux quittant le disque, par contre en polarisant l'anneau cathodiquement on peut mesurer des ions ferriques émis par le disque.

Heusler a observé alors que Fe^{III} quitte le disque aussi bien dans le domaine de passivation que celui de passivité, alors que l'émission de Fe^{II} est limitée au domaine de passivation. Cette expérience illustre les possibilités offertes par l'ETDA dans l'étude du mécanisme réactionnel.

Il convient pour finir de mentionner l'utilisation de l'ETDA à l'étude du mécanisme précédent à la rupture de passivité sur le fer par l'addition d'ions chlorure <24>. Ces auteurs ont remarqué que le courant de dissolution de Fe^{III} augmente avec la concentration de chlorure alors que le courant global ne change pas. Le flux de Fe^{III} est assuré par la dissolution du film passif γ-Fe_2O_3. Aussi ont-ils conclu qu'il y a un amincissement du film passif pendant la phase d'incubation de la piqûre.

<u>ETDA et ETDAA en régime sinusoïdal de modulation de vitesse de rotation</u> :

Dans le but d'une analyse quantitative du flux de Cr^{III} pendant la passivation du chrome, Haupt et Strehblow <25> ont utilisé d'une part la technique d'électrode tournante à disque et deux anneaux concentriques (ETDAA) et d'autre part la modulation sinusoïdale de la vitesse de rotation de l'électrode à disque-anneau (EHD).

La réduction de Cr^{III} se produit en parallèle avec la réduction de H^+ (réaction parasite) donc il est impossible de doser la quantité de Cr^{III} dissoute par l'ETDA. Pour résoudre cette difficulté, Haupt et Strehblow ont conçu l'ETDAA : sur l'anneau intérieur Cr^{III} est réduit en Cr^{II} suivi d'une réoxydation de Cr^{II} sur l'anneau extérieur. Ils déterminent ainsi globalement Cr^{II} et Cr^{III} émis par le disque.

Le signal recueilli sur l'anneau extérieur est faible. Pour augmenter la sensibilité, ces auteurs ont proposé de moduler la vitesse de rotation de l'électrode. Les conditions de mesure sont identiques à celles de l'impédance électrohydrodynamique (Z_{EHD}). Le gain de la sensibilité est dû :
- à l'amplitude plus grande de la réponse sinusoïdale du courant d'anneau,
- à l'utilisation d'un dispositif de détection synchrone.

Cependant, ces auteurs n'ont pas procédé à une analyse du comportement de l'électrode à disque-anneau en régime de modulation de vitesse. En particulier, ils ne justifient pas le choix de la fréquence de modulation $\Delta\omega$ (5Hz). Nous reviendrons plus loin sur cette question (§ IV.4.).

II.3. Principe :

Jusqu'à présent, nous nous sommes limités à exposer des applications de l'ETDA, que ce soit en régime stationnaire ou non-stationnaire, dans des conditions où le transport entre disque et anneau est supposé être dans son état stationnaire, n'introduisant donc qu'une atténuation constante N_S. Dans ce sous-chapitre, nous allons aborder le cas général. Nous commencerons par présenter le principe de la technique en décrivant le fonctionnement de l'ETDA en régime sinusoïdal de modulation de la polarisation de disque. Ensuite, nous analyserons les deux phénomènes parasites majeurs dans la détermination expérimentale du coefficient de capture. Enfin, nous donnerons un exemple d'application.

En régime sinusoïdal, nous désignerons les courants alternatifs d'anneau et de disque respectivement par $\Delta I_A(\omega)$ et $\Delta I_D(\omega)$, fonction en amplitude et en phase de la pulsation $\omega = 2\pi f$. Nous définissons le coefficient de capture complexe, $N(\omega)$, par :

$$N(\omega) = \frac{\Delta I_A}{\Delta I_D} \qquad (2.41)$$

II.3.1. Relation entre N(0) limite basse fréquence de N(ω), et N_S coefficient de capture stationnaire :

Il est possible d'établir entre N(0) et N_S des relations générales. La valeur N(0) peut s'exprimer par :

$$N(0) = \frac{\Delta I_A(0)}{\Delta I_D(0)} \qquad (2.42)$$

Si l'on se trouve dans le cas où le coefficient stationnaire traditionnel I_A/I_D est indépendant du potentiel de disque E_D, on a alors :

$$\frac{\Delta(I_A/I_D)}{\Delta E_D} = 0 = \frac{\Delta I_A}{I_D\ \Delta E_D} - \frac{I_A\ \Delta I_D}{I_D^2\ \Delta E_D} \qquad (2.43)$$

d'où $N(0) = I_A/I_D = N_S$ (2.44)

Le même raisonnement pourrait s'appliquer à la dérivation par rapport à une autre variable expérimentale, par exemple la vitesse de rotation. On verra ainsi au chapitre IV que l'on peut, comme l'a fait Strehblow, s'intéresser à l'effet de la modulation de vitesse. On a pu vérifier sur le système redox ayant servi aux étalonnages que $\Delta I_A/\Delta I_D$ défini par une modulation de Ω tendait à fréquence nulle vers I_A/I_D stationnaire lui-même, identique à $N_t(0)$. Il existe des situations où $\Delta I_A/\Delta I_D$ sous modulation de vitesse de rotation tend à fréquence nulle vers une limite négative en accord avec la décroissance de N_S avec Ω. Ceci est en accord avec la forme générale de (2.43) quand $N_S = I_A/I_D$ dépend d'un paramètre quelconque agissant sur le courant de disque :

$$\frac{\Delta I_A}{\Delta I_D} = \frac{I_A}{I_D} + I_D\ \frac{\Delta(I_A/I_D)}{\Delta I_D}$$

ou encore

$$N(0) = N_S + I_D\ \frac{\Delta N_S}{\Delta I_D} \qquad (2.45)$$

En tout état de cause, même lorsque la relation simple (2.44) s'applique, il apparaît que le régime de modulation du disque présente un avantage décisif sur la technique stationnaire de détermination de N_S. En effet, la mesure de N(0) n'est sensible qu'à la composante modulée du courant d'anneau. On élimine donc de façon radicale l'influence du courant de fond provenant des espèces présentes en solution et qui conduit à des erreurs par excès sur la mesure statique de N_S.

II.3.2. Principe de l'ETDA en régime sinusoïdal :

En régime de perturbation de faible amplitude de la polarisation du disque, l'électrode à disque-anneau se comporte comme un système linéaire *. Dans le domaine temps, la relation entre ΔI_A et ΔI_D est un produit de convolution :

$$\Delta I_A(t) = \Delta I_D(t) \quad * \quad N(t) \qquad (2.46)$$

où N(t), réponse du courant d'anneau à un pic de Dirac du courant de disque, est connue sous le nom de réponse percussionnelle ou indicielle du système linéaire.

Dans le cas de l'ETDA, N(t) comprend les contributions des interfaces disque-électrolyte, anneau-électrolyte et du transport entre disque et anneau. Dans le domaine temps, remonter à l'information relative à la cinétique des réactions sur le disque à partir de la mesure de $\Delta I_A(t)$ et $\Delta I_D(t)$ nécessite donc d'utiliser un calcul numérique de déconvolution lourd et souvent pas précis. Il est donc bien préférable d'opérer directement dans le domaine fréquence. Cet avantage avait été perçu par Albery et coll. dans leurs dernières publications <26,31>. Il est encore plus manifeste depuis que l'on dispose d'analyseurs de fonction de transfert complexe à plusieurs voies permettant de mesurer simultanément $\Delta I_A(\omega)/\Delta I_D(\omega)$ et l'impédance du disque $(\Delta I_D(\omega)/\Delta E_D(\omega))$.

N(ω) peut être décomposé en :

$$N(\omega) = \frac{\Delta\phi_A}{\Delta\phi_D} \cdot \frac{\Delta I_A}{\Delta\phi_A} \cdot \frac{\Delta\phi_D}{\Delta I_D} = N_t(\omega) \cdot \frac{1}{N_A(\omega)} \cdot N_D(\omega) \qquad (2.47)$$

$\Delta\phi_A$ et $\Delta\phi_D$ sont respectivement les flux de matière sur l'anneau et sur le disque.

$$\frac{\Delta\phi_A}{\Delta\phi_D} = N_t(\omega) \qquad (2.48)$$

est le coefficient de capture provenant de la seule contribution du transport entre disque et anneau.

* L'exigence de faible amplitude est imposée par la non-linéarité des processus électrochimiques sur le disque et l'anneau. Le processus de transport par diffusion convective étant pour sa part linéaire s'accomoderait d'une amplitude de perturbation quelconque.

$$\frac{\Delta\phi_A}{\Delta I_A} = N_A(\omega) \qquad (2.49)$$

est le rendement de capture d'anneau.

$$\frac{\Delta\phi_D}{\Delta I_D} = N_D(\omega) \qquad (2.50)$$

est le rendement cinétique d'émission du disque.

Le contenu de chacun de ces trois termes est développé dans les paragraphes suivants.

II.3.2.1. Coefficient de capture $N_t(\omega)$:

Ce coefficient est défini uniquement par les conditions de transport par diffusion convective. Quand il n'y a pas de réaction homogène pendant le transport du disque vers l'anneau (K = 0), il peut être déterminé de deux manières, soit expérimentalement (voir chapitre IV), soit à partir de l'expression approchée proposée par Albery <26> :

$$N_t(\bar{\omega}) = \frac{\exp(b-a\sqrt{j\bar{\omega}})}{1+(c+\sqrt{j\bar{\omega}})^{-1}}\ N_t(0) \qquad (2.51)$$

$\bar{\omega}$ est la fréquence réduite donnée par la relation suivante :

$$\bar{\omega} = 1{,}57\ \left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/3}\frac{f}{\Omega} \qquad (2.52)$$

f est la fréquence du courant alternatif du disque ($f = \omega/2\pi$).
Les valeurs des paramètres a, b et c dépendent uniquement de r_1, r_2 et r_3. Elles peuvent être évaluées selon les tableaux donnés dans la référence <27> par extrapolation en r_3/r_2 et interpolation en r_2/r_1 ; a = 2,3 ; b = 1,8 ; c = 0. Toutefois, cette expression n'est valable que pour un domaine de fréquence restreint $1 < \bar{\omega} < 16$. Le comportement de $N(\bar{\omega})$ à des fréquences plus basses est décrit dans <11>.

II.3.2.2. Coefficient de capture d'origine cinétique : $N_A(\omega)$; $N_D(\omega)$:

$N_D(\omega)$ est spécifique du processus électrochimique se déroulant sur le disque. C'est le terme qui contient l'information sur la cinétique électrochimique se déroulant sur le disque et qui constitue l'objectif des mesures.

Pour déterminer expérimentalement $N_D(\omega)$, il est préférable que $N_A(\omega)$ soit constant dans tout le domaine de fréquence. En polarisant l'anneau sur le palier de diffusion, on réalise pratiquement cette condition. ($N_A(\omega) = 1/n_A F$). Cependant, si le palier n'est pas bien défini, c'est-à-dire si la vitesse de réaction n'est pas suffisamment rapide pour mesurer le flux limite, $N_A(\omega)$ ne pourra plus être considéré comme rigoureusement constant. Il y aura alors lieu de procéder avec prudence dans l'interprétation des données.

La figure {2.2} illustre la définition des trois coefficients N_t, N_A et N_D à partir des composantes en régime sinusoïdal dues à la modulation ΔE_D de la polarisation du disque :

- courant de disque : ΔI_D
- flux de matière quittant le disque : $\Delta\phi_D$
- flux de matière atteignant l'anneau : $\Delta\phi_A$
- courant d'anneau : ΔI_A

Le flux $\Delta\phi_D - \Delta\phi_A$ s'échappe dans la solution. Autour d'un point de fonctionnement du système défini par E_D, potentiel de disque, et E_A, potentiel d'anneau, ces composantes alternatives se superposent aux valeurs continues I_D, ϕ_D, I_A et ϕ_A.

II.3.3. Phénomènes parasites dans la mesure de $N(\omega)$ et la détermination de $N_D(\omega)$:

Nous pouvons identifier les deux causes principales qui peuvent induire une erreur dans la détermination de $N_D(\omega)$: la charge de la capacité de double couche dans le courant global de disque et le couplage ohmique entre disque et anneau.

II.3.3.1. Courant non-faradique dû à la charge de la capacité de double couche Cd sur le disque :

Le courant alternatif du disque $\Delta I_D'$ mesuré est la somme de deux composantes, l'une d'origine faradique ΔI_D, et l'autre d'origine non-faradique .
La figure {2.3} représente le circuit équivalent pour évaluer la contribution de Cd :

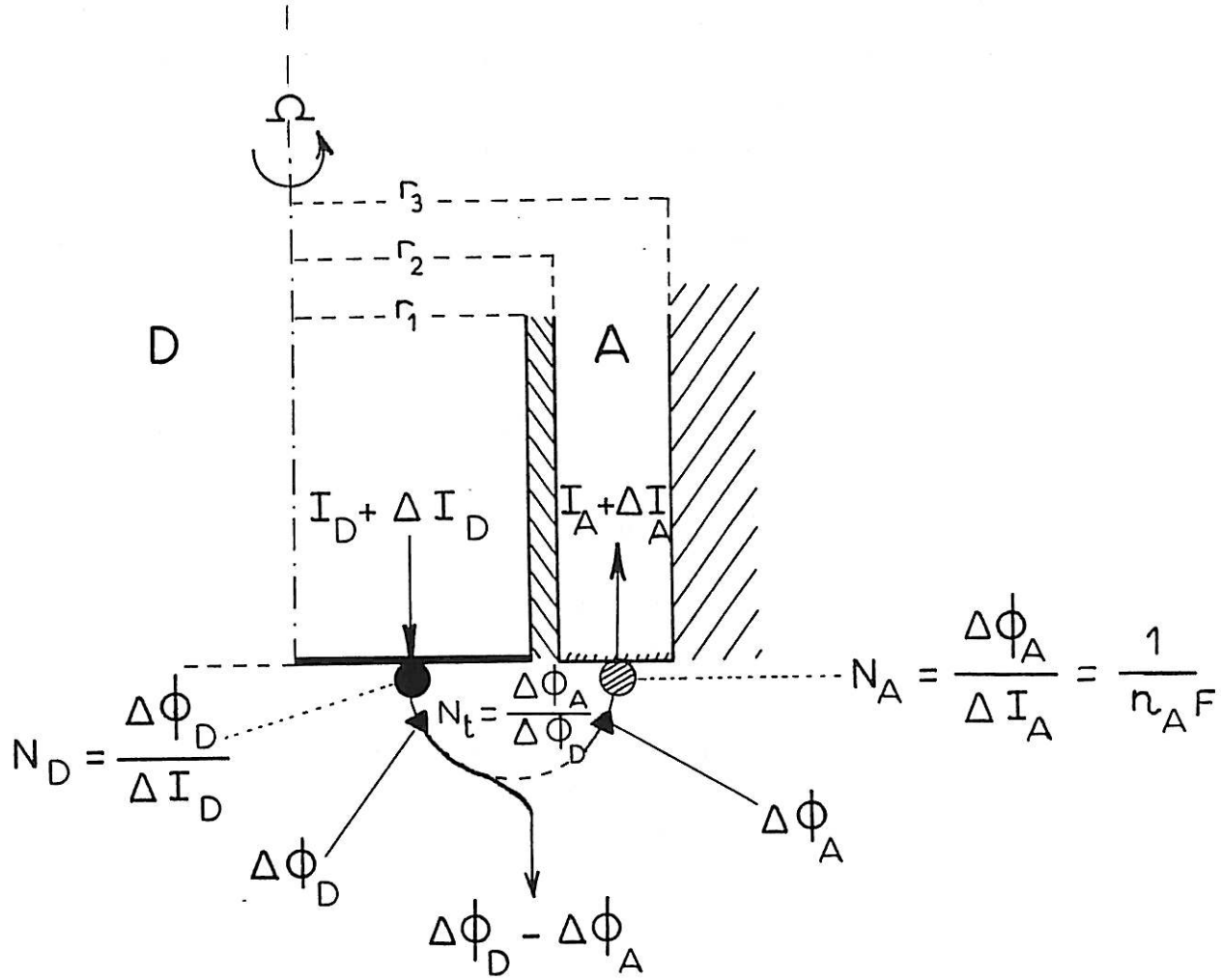


Figure { 2.2. } : Fonctionnement de l'ETDA (schématique).

L'électrode tourne autour de l'axe de révolution à une vitesse angulaire Ω.

r_1 : rayon du disque, r_2 et r_3 : rayons intérieur et extérieur de l'anneau.

ϕ_D : flux de matière émis par le disque, ϕ_A : flux de matière atteignant l'anneau. I_D et I_A : courants de disque et d'anneau. Δ signifie la modulation dans un régime sinusoïdal de faible amplitude.

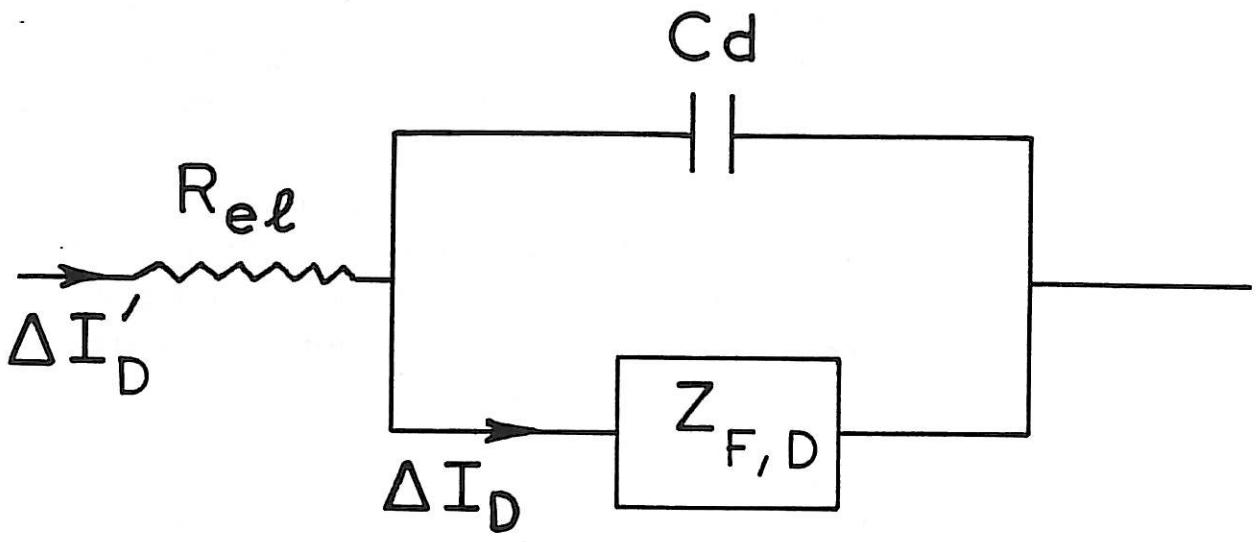


Figure {2.3} : Circuit électrique équivalent de l'impédance du disque. R_{el} : résistance d'électrolyte ; $Z_{F,D}$: impédance faradique du disque ; Cd : capacité de double couche du disque.

Le courant global s'écrit :

$$\Delta I'_D = \Delta I_D + j\omega\, Cd\, \Delta E_D \qquad (2.53)$$

Le rendement cinétique d'émission, N_D, corrigé de l'effet de Cd, se calcule selon l'équation (2.50) avec $N_D(\omega) = \Delta\phi_D/\Delta I'_D$:

$$N'_D(\omega) = \frac{\Delta\phi_D}{\Delta I_D + j\omega\, Cd\, \Delta E_D} = \frac{N_D(\omega)}{1 + j\omega\, Cd\, Z_{F,D}} \qquad (2.54)$$

$Z_{F,D}$ étant inconnu, nous pouvons cependant donner la relation suivante :

$$\frac{1}{Z_D} = \frac{1}{Z_{F,D}} + j\omega\, Cd \rightarrow Z_{F,D} = \frac{Z_D}{1 - j\omega Cd Z_D} \qquad (2.55)$$

En introduisant l'équation (2.55) dans l'équation (2.54), nous avons :

$$N_D(\omega) = \frac{N'_D(\omega)}{1 - j\omega Cd Z_D} \qquad (2.56)$$

Z_D est une grandeur mesurée, Cd est déterminé à partir de Z_D, $N_D'(\omega)$ se déduit de $N(\omega)$ par la relation (2.47). Pour déterminer $N_D(\omega)$, il faut donc connaître pour chaque fréquence non seulement $N(\omega)$ mais aussi Z_D et Cd.

II.3.3.2. Couplage ohmique entre le disque et l'anneau :

En 1972, Gabrielli et coll. <28> ont, les premiers, démontré expérimentalement l'influence du courant traversant le disque sur le potentiel d'anneau (ΔE_A) et vice-versa. Ils ont établi que ce couplage peut être décrit par les relations linéaires suivantes :

$$\begin{aligned} -\Delta E_D &= R_d\,\Delta I_D + R_{ad}\,\Delta I_A \\ -\Delta E_A &= R_{da}\,\Delta I_D + R_a\,\Delta I_A \end{aligned} \qquad (2.57)$$

R_a, R_d, R_{ad} et R_{da} dépendent de la géométrie de l'électrode à disque-anneau et de la conductibilité de la solution, par ailleurs ils ont constaté que R_{ad} est égal à R_{da}, égalité démontrée mathématiquement plus tard par Miksis et Newman <29>.

Ce couplage ohmique peut être représenté très schématiquement par le circuit électrique équivalent de la figure {2.4} selon Schabrang et Bruckenstein <30>, similaire à celui proposé antérieurement par Albery <31>.

Sur ce schéma, on peut constater que la résistance commune d'électrolyte, traversée par les courants d'anneau et de disque est responsable du couplage : $R_{da} = R_{ad}$.

Sous un régime de modulation du courant de disque ΔI_D, nous trouvons une modulation du potentiel d'anneau, soit :

$$-\Delta E_A = R_{da}\,\Delta I_D \qquad (2.58)$$

Cette modulation du potentiel entraîne une modulation parasite du courant d'anneau qui s'ajoute à la modulation induite par la concentration des espèces issues du disque qui seule nous intéresse ici. L'amplitude $\Delta I_A'$ peut être calculée si l'impédance d'anneau Z_A est connue :

$$\Delta I_A' = \frac{-\Delta E_A}{Z_A} = \frac{-\Delta I_D\,R_{da}}{Z_A} \qquad (2.59)$$

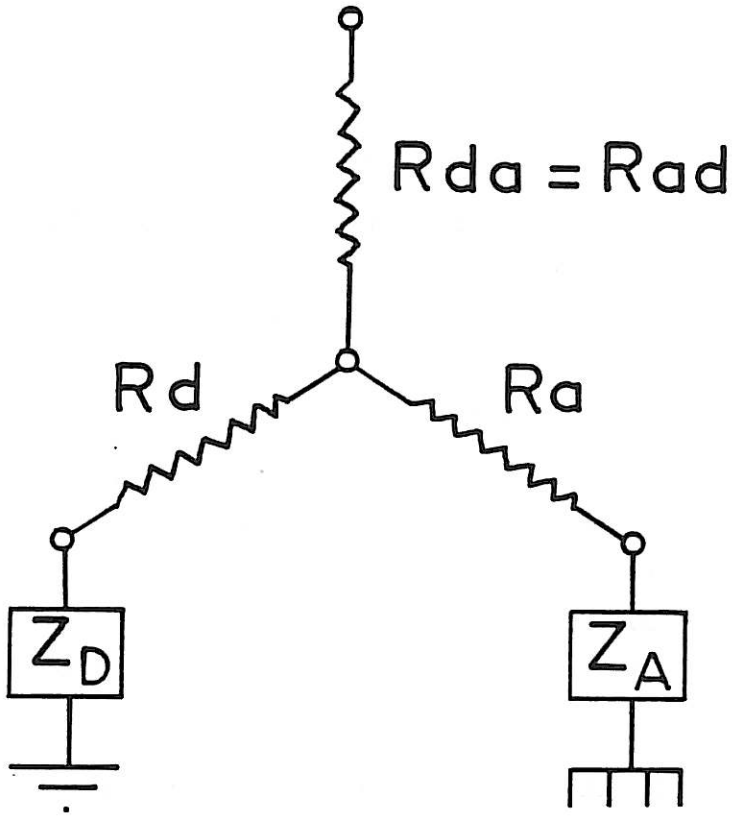


Figure {2.4 } : Schéma du circuit électrique équivalent mettant en évidence l'origine du couplage ohmique entre le disque et l'anneau.

Donc pour des fréquences élevées où N est pratiquement nul, N(ω) s'écrit :

$$N(\omega) = \frac{\Delta I_A}{\Delta I_D} \simeq \frac{\Delta I'_A}{\Delta I_D} \simeq \frac{-R_{da}}{Z_A} \qquad (2.60)$$

L'effet du couplage ohmique dépend du signe de $\Delta I_A/\Delta I_D$. Vu que R_{da} est un nombre réel positif et que Z_A se situe dans le demi-plan des parties imaginaires négatives, si ΔI_A et ΔI_D sont de même signe, l'effet du couplage ohmique apparaîtra dans le second quadrant ($Re < 0$, $Im < 0$) ; si ΔI_A et ΔI_D sont de signes opposés, l'effet du couplage apparaîtra dans le quatrième quadrant ($Re > 0$, $Im > 0$).

Il est à noter que l'influence symétrique de ΔI_A sur le potentiel de disque n'a aucune conséquence sur $N(\omega)$ car ΔI_D est la grandeur effectivement mesurée, même si la polarisation du disque contient une composante issue de l'anneau de même fréquence. Par contre, le potentiel d'anneau doit impérativement rester constant.

Nous pouvons corriger l'influence de $\Delta I'_A$ sur $N(\omega)$ de deux manières :

- par calcul numérique lors des dépouillements des résultats à l'aide de (2.59). Nous devons déterminer R_{da} par une expérience préliminaire dans chaque électrolyte utilisé, puis Z_A dans les conditions de la mesure de $N(\omega)$. La correction se fait en remplaçant ΔI_A par $\Delta I_A - \Delta I'_A$ dans les équations (2.41) et (2.49).

- au cours même de l'expérience, à l'aide d'un circuit de compensation inséré dans le dispositif de mesure (voir §III.3.1.). C'est cette deuxième méthode que nous avons choisie car non seulement elle évite la mesure préliminaire de R_{da}, mais elle permet aussi de corriger les variations de la composante continue E_A sous l'effet de I_D.

II.3.4. Application de l'ETDA en régime sinusoïdal :

Albery a tout d'abord examiné la validité de l'ETDA en régime sinusoïdal <31> à l'aide d'expériences conduites dans un système redox rapide $Fe(CN)_6^{4-}$ / $Fe(CN)_6^{3-}$, avec le disque et l'anneau en Pt. Il a trouvé alors un bon accord entre la théorie et l'expérience, dans le domaine des basses fréquences. Par contre, à $\bar{\omega} > 12$, la phase de $N(\omega)$ devient plus petite que la valeur prévue par la théorie <26> alors que l'amplitude trop importante. Il attribue cet effet au couplage ohmique entre I_D et E_A. Cet auteur a corrigé cet effet par calcul et a trouvé alors un parfait accord entre théorie et expérience. Ensuite, dans ce même article <31>, Albery a appliqué l'ETDA en régime sinusoïdal à l'étude d'un système plus complexe : Br^-/Br_2. Les deux mécanismes de la réaction d'oxydo-réduction, proposés par Cooper et Parsons <32>, sont calqués de ceux du dégagement d'hydrogène à partir de H^+ (mécanisme de Volmer-Tafel et Volmer-Horiuti) et les résultats de l'impédance n'ont pas permis de trancher entre ces deux mécanismes.

$$A \begin{cases} Br^- \rightleftarrows Br_{ads}^{\circ} + e \\ Br^- + Br_{ads}^{\circ} \rightleftarrows Br_2 + e \end{cases} \qquad B \begin{cases} Br^- \rightleftarrows Br_{ads}^{\circ} + e \\ Br_{ads}^{\circ} + Br_{ads}^{\circ} \rightleftarrows Br_2 \end{cases}$$

La comparaison entre le coefficient cinétique d'émission calculé pour chacun des deux mécanismes et celui obtenu expérimentalement a conduit Albery à conclure que le mécanisme B est plus probable que A.

Ces résultats illustrent de nouveau l'intérêt de l'ETDA comme l'apport complémentaire à l'étude de la cinétique électrochimique par des méthodes plus classiques.

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION

L'emploi de la technique d'électrode tournante à disque-anneau en régime sinusoïdal nous a conduit à utiliser un dispositif expérimental particulier. Nous avons besoin, d'une part, d'un bi-potentiostat pour pouvoir polariser séparément les deux électrodes (disque et anneau) et d'autre part, d'un analyseur de fonction de transfert à multi-voies d'entrées pour mesurer, simultanément, $N(\omega)$ et Z_D.

Nous commençons ce chapitre par une description de la cellule d'électrolyse et du dispositif d'électrode tournante, ensuite nous préciserons les solutions électrolytiques, les électrodes utilisées et la technique de préparation des électrodes et enfin nous décrirons le dispositif expérimental des mesures non stationnaires.

III.1. Conditions expérimentales :

III.1.1. Cellule d'électrolyse :

Nous avons utilisé une cellule d'électrolyse cylindrique comprenant cinq électrodes : deux électrodes de travail (disque et anneau), deux électrodes de référence et une contre-électrode. La cellule est formée de deux parois en verre entre lesquelles circule l'eau thermorégulée permettant de réguler la température de la solution à (25,0 ± 0,2)°C (voir figure {3.1}). Le volume d'électrolyte contenu dans la cellule est d'environ 300 cm^3. Pour des mesures relatives au régime stationnaire (courbe I-E du fer), nous avons utilisé un réservoir auxiliaire ayant un volume de 5 litres. La liaison entre ce dernier et la cellule de mesure a été réalisée à l'aide d'une pompe centrifuge. Nous avons ainsi minimisé la contamination de la solution par les ions ferreux.

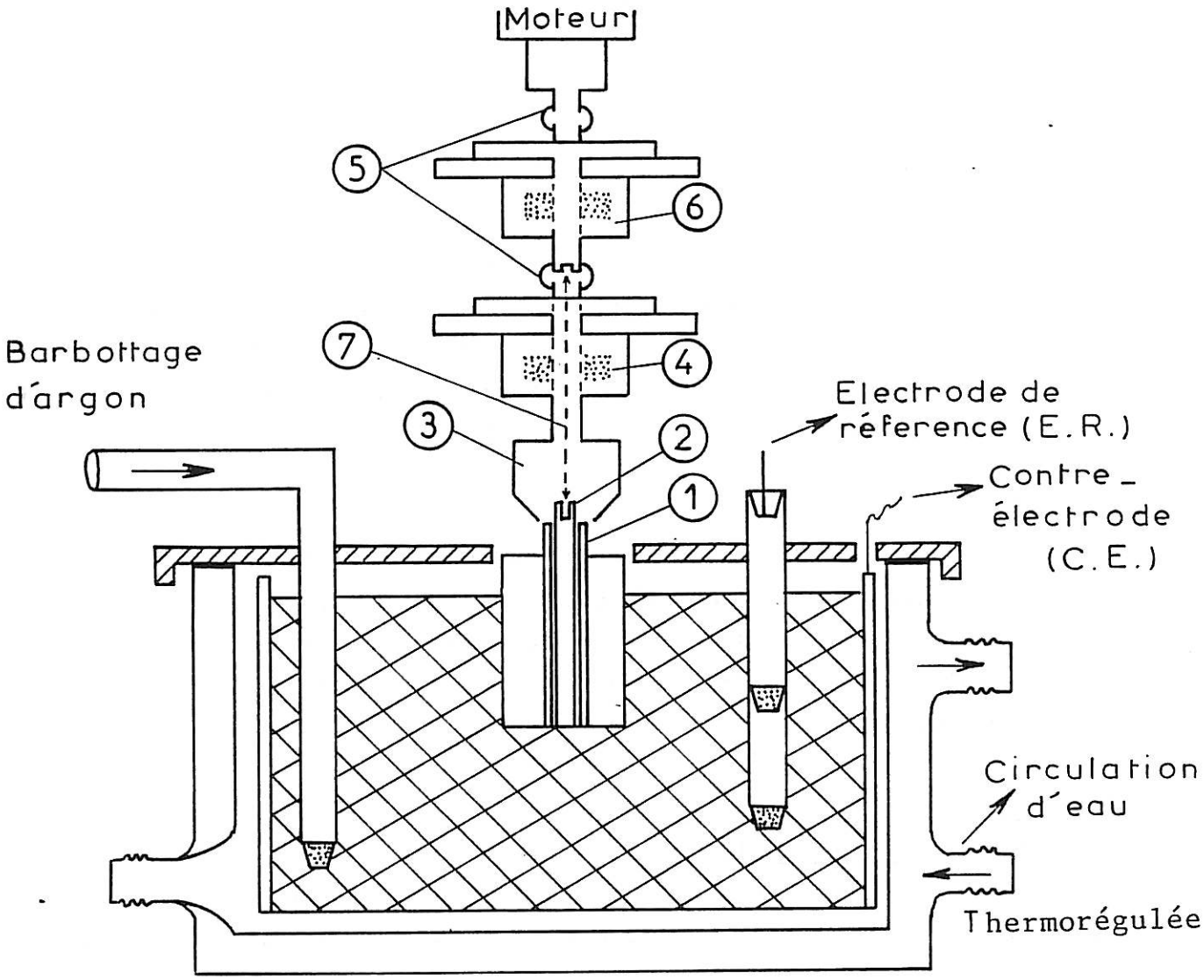


Figure {3.1.} : Cellule d'électrolyse et dispositif d'électrode tournante à disque-anneau.

① : Anneau ; ② : Disque avec une prise femelle pour contact électrique ;
③ : Pince conique assurant également le contact électrique d'anneau ;
④ et ⑥ : Contacteurs à mercure respectivement de l'anneau et du disque ;
⑤ : Accouplement souple en matière isolante ; ⑦ : Tige métallique reliant le disque au contacteur à mercure 6(sa surface latérale est isolée pour éviter un contact accidentel avec le circuit d'anneau).

III.1.2. Electrode tournante :

Nous avons également représenté sur la figure {3.1} le dispositif d'électrode tournante ETDA. Celui-ci comporte un moteur dont la vitesse est régulée par un dispositif d'asservissement avec capteur tachymétrique permettant de faire tourner l'électrode dans une large plage de Ω ($0 \leqq \Omega \leqq 523$ rd s^{-1}) avec lecture directe de la vitesse de rotation. Par ailleurs, ce dispositif nous offre la possibilité de moduler la vitesse de rotation ($0 < \omega < 63$ Hz) autorisant des mesures d'impédance électrohydrodynamique (EHD).

L'entraînement des électrodes étant direct , le moteur est isolé électriquement des contacteurs à mercure par un accouplement souple en plastique. Le disque et l'anneau sont reliés électriquement aux deux masses distinctes du bi-potentiostat à l'aide des deux contacteurs à mercure (réalisé au laboratoire), également isolés l'un de l'autre.

III.1.3. Solutions électrolytiques :

Le milieu utilisé pour l'étalonnage de $N_t(\omega)$ est une solution fraîchement préparée de ferricyanure de potassium (10mM) dans la potasse (2M).

Pour l'étude des processus anodiques de dissolution et passivation, diverses solutions acides sont préparées avec des réactifs p.a. (Merck qualité pro-analysis) et de l'eau bi-permutée sur résine échangeuse d'ions. Ces solutions sont (H_3PO_4, $HClO_4$ et H_2SO_4) molaires. Les milieux sulfates à différents pH sont préparés par le mélange de H_2SO_4 (1M) et Na_2SO_4 (1M) dans diverses proportions. Au cours de l'expérience, la solution est désaérée par barbotage d'argon (Air Liquide, qualité U).

III.1.4. Electrodes :

III.1.4.1. Contre-électrode :

La contre-électrode est une toile de platine d'environ 100 cm^2 (25cm sur 4cm), disposée autour de la paroi intérieure de la cellule. La séparation des compartiments de la contre-électrode et de l'électrode de travail s'est avérée inutile dans les conditions de nos travaux. L'utilisation d'une contre-électrode de grande surface conduit à une distribution très asymétrique du champ électrique au sein de la solution. La chute ohmique est donc localisée au voisinage immédiat de l'électrode de travail. Ceci autorise l'utilisation des résultats de J. Newman et coll. pour évaluer les contributions ohmiques au voisinage des électrodes <33>.

III.1.4.2. Electrode de référence :

Comme nous l'avons signalé au paragraphe III.1., nous avons utilisé pour éviter tout couplage parasite deux électrodes de référence ; cependant, en principe, une seule et même référence suffit sans perturber le fonctionnement du bi-potentiostat. Ces électrodes de référence sont celles au calomel dans KCl saturée (ECS) en milieu perchlorique et potasse et aux sulfates mercureux dans K_2SO_4 saturée (ESS) en milieu sulfurique et phosphorique. Le potentiel de ESS est de 650mV par rapport au potentiel de l'électrode normale à hydrogène (ENH). Celui de ECS est de 250mV par rapport au potentiel de ENH. Dans la suite de ce travail, nous donnons les potentiels par rapport au potentiel de l'électrode ESS, sans tenir compte du potentiel de jonction.

III.1.4.3. Electrode de travail :

a) Choix des paramètres géométriques d'électrode :

Nous avons vu au chapitre II que N_1 ne dépend que de la géométrie de l'électrode à disque-anneau. Nous avons choisi r_1, r_2 et r_3 de façon à ce que N_1 soit grand, autour de 0,5, ceci en prévision d'études sur l'état passif où les valeurs du courant de disque sont faibles (de l'ordre du µA).

Nous sommes amenés à choisir la géométrie suivante : r_1 = 0,14cm, r_2 = 0,15cm et r_3 = 0,21cm , donc l'entrefer (r_2-r_1) est de 0,01cm et la largeur de l'anneau est de 0,06cm. La relation (2.13) donne pour notre géométrie d'électrode : N_1 = 0,48

b) Techniques de préparation de l'électrode :

L'étude des processus de dissolution conduit à une consommation non négligeable d'électrode, par conséquent l'utilisation de l'ETDA classique où disque et anneau sont solidarisés par moulage dans une résine nous aurait amené à une consommation de Pt de même ordre que celle de l'anode soluble. Ce problème a été résolu par l'emploi d'un disque amovible.

Nous avons utilisé deux séries d'ETDA, l'une en Ni/Ni (disque et anneau en Ni) pour établir la faisabilité et étalonner les mesures (chapitre IV), l'autre en Fe/Pt et Fe-Cr/Pt pour étudier le comportement anodique des matériaux constituant le disque (chapitre V).

Pour le disque, les métaux utilisés (Fe et Ni) sont d'origine Johnson-Matthey, l'alliage Fe-Cr (7% atomique) d'origine IRSID a été aimablement refondu par les soins de Monsieur BISOT (CECM).

La surface latérale des cylindres est polie au papier émeri jusqu'à la granulométrie 1200, puis rincée avec du 1-2 dichlorométhane, enfin recouverte par une couche de peinture cataphorétique (d'origine CORONA, aimablement fournie par le Centre de Recherche et Développement d'Usinor Montataire, utilisée dans l'industrie automobile), d'épaisseur 15µm environ (voir Annexe 2 pour la description du principe de cette peinture).

L'anneau de Pt est fourni par Lyon-Alemand. Nous l'avons protégé à l'intérieur et à l'extérieur de la même manière que la surface latérale du disque. L'ensemble de l'électrode est enrobé avec une résine époxyde moulable. Pour avoir le disque amovible et pouvoir polir séparément le disque et l'anneau, l'entrefer est rempli par de la cire, à bas point de fusion, ARCONSON (fournie gracieusement par l'atelier d'optique, Département de Recherches Physiques, Université P. et M. Curie).

Nous avons pris toutes ces précautions dans la préparation de l'électrode pour deux raisons :

- Eviter tout court-circuit entre le disque et l'anneau, ce qui rendrait la mesure impossible ;
- Eviter les infiltrations le long de la surface latérale, particulièrement gênantes lorsque l'on travaille dans le domaine de passivité.

La figure {3.2} représente deux coupes de l'ETDA : a) coupe longitudinale de l'électrode ; b) coupe transversale de l'électrode. Les parties hachurées correspondent aux métaux utilisés pour le disque et l'anneau.

III.2. Détermination de la courbe courant-tension :

Le relevé des courbes courant-tension peut se faire soit en fixant le courant et en mesurant la tension (méthode galvanostatique), soit en imposant la tension et en mesurant le courant (méthode potentiostatique). Selon les caractéristiques I-E de l'interface, nous appliquons l'une ou l'autre de ces deux méthodes, en effet, la relation entre le courant et la tension n'est pas

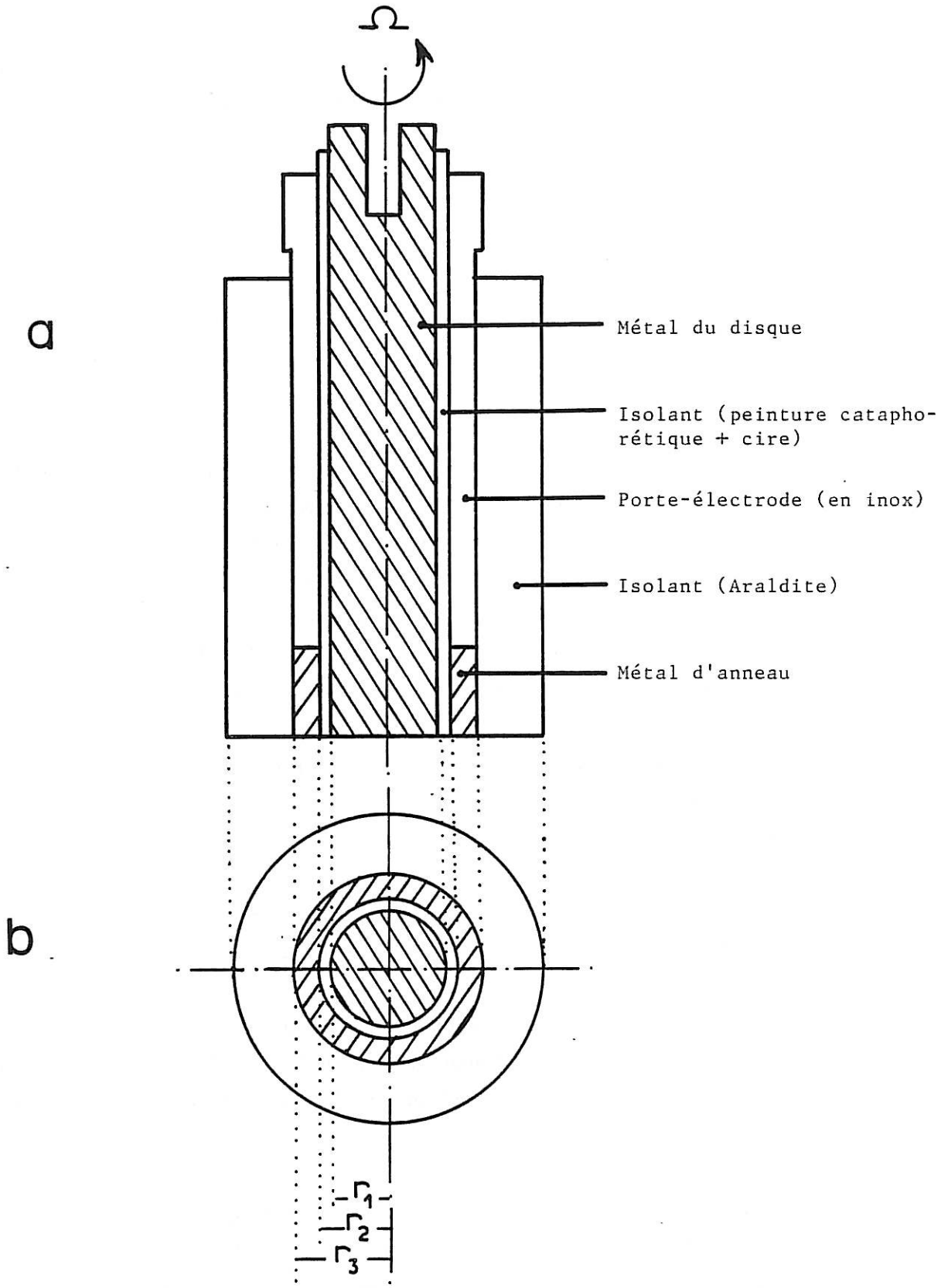


Figure {3.2.} : Electrode à disque-anneau.

a) Coupe longitudinale

b) Coupe transversale

toujours biunivoque. S'il y a plusieurs valeurs de la tension pour un même courant, il faut employer la régulation potentiostatique (exemple : courbe de polarisation anodique du fer avec passivation, cf paragraphe V.3.). Au contraire, si plusieurs valeurs du courant peuvent exister pour le même potentiel, la régulation galvanostatique s'impose (exemple : courbe de polarisation anodique du fer en présence d'inhibiteur de corrosion, ayant une forme en S, cf paragraphe V.4.).

Le dispositif utilisé pour le relevé des caractéristiques I-E est classique. Dans la phase préliminaire de ce travail, nous avons utilisé un potentiostat-galvanostat SOLARTRON 1186 ou 1286 (disque) et un potentiostat alimenté sur batteries, fabriqué au laboratoire (anneau). Par la suite, nous avons été amenés à concevoir un bi-potentiostat (décrit dans le paragraphe suivant) spécialement adapté à la mesure en régime sinusoïdal. Rappelons que les appareils commerciaux par exemple (TACUSSEL 1606, 2401, 3502, 12001) destinés aux études disque-anneau, s'ils fonctionnent convenablement en régime stationnaire ou quasi-stationnaire il n'en est pas de même, par leurs conceptions même, en régime dynamique.

III.3. Dispositif expérimental - Mesure en régime sinusoïdal :

Les deux appareils essentiels du montage sont le bi-potentiostat permettant de polariser simultanément les deux électrodes (disque et anneau), conçu et réalisé au laboratoire, et l'analyseur de fonction de transfert à quatre voies d'entrées (SOLARTRON 1254) servant à mesurer simultanément les différentes fonctions de transfert qui interviennent dans la méthode. L'ensemble du dispositif expérimental est représenté sur la figure {3.3}.

III.3.1. Bi-potentiostat :

La polarisation de l'interface du disque et de l'anneau est réalisée à l'aide d'un bi-potentiostat. Afin de pouvoir polariser le disque et l'anneau à deux potentiels différents, tout en utilisant la même contre-électrode, les circuits de masses sont rendus indépendants grâce à une alimentation flottante du potentiostat d'anneau par des batteries Cd-Ni. Nous avons représenté sur la figure {3.3} chaque masse électrique d'une manière différente : la masse d'anneau par ▨ et la masse du circuit du disque par ⏚ qui est également la masse générale de l'appareil.

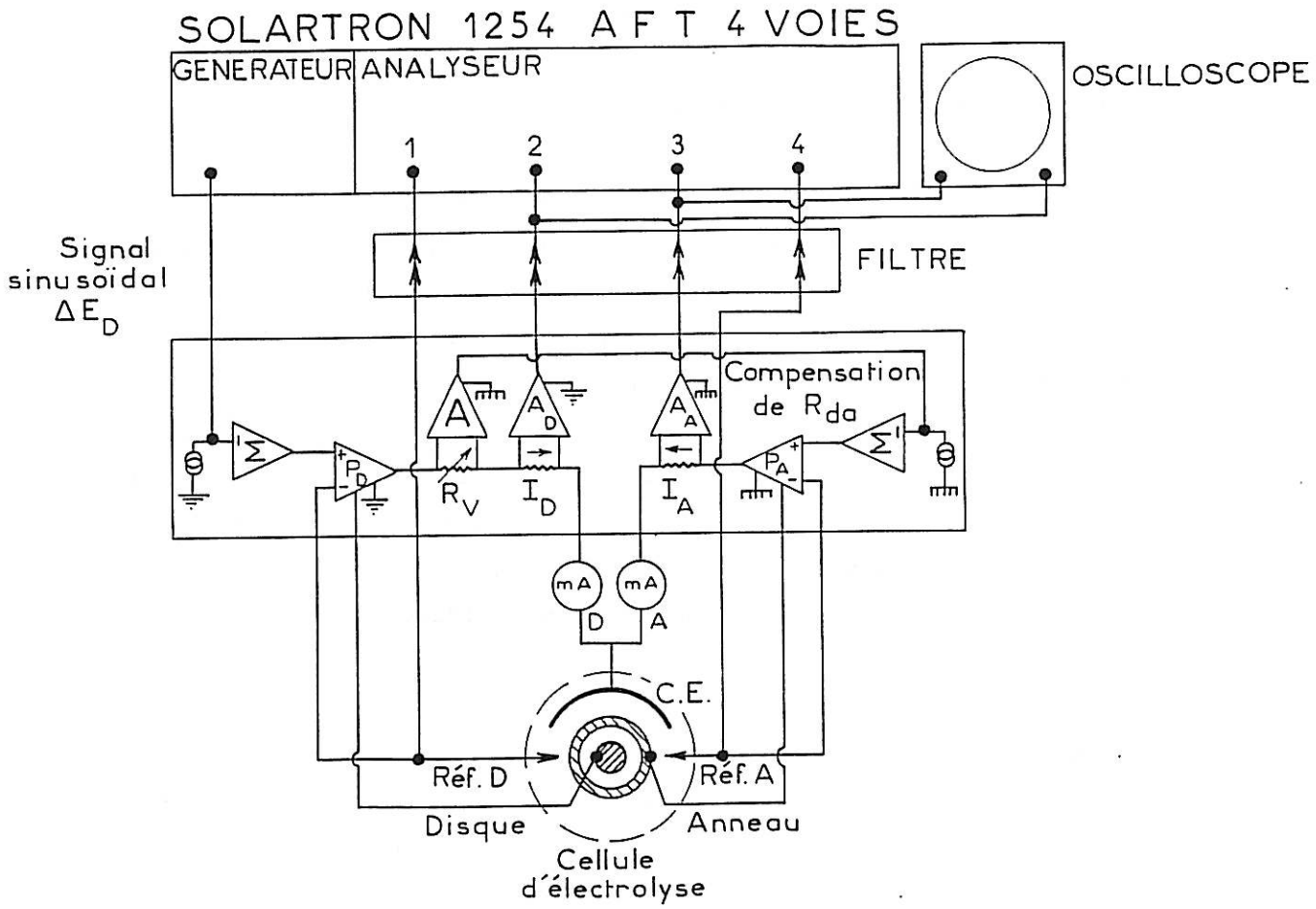


Figure {3.3.} : Schéma du dispositif expérimental.

L'index A pour le circuit d'anneau, l'index D pour le circuit du disque.

Avec deux masses séparées : P : potentiostat, Σ : circuit sommateur.

Amplificateur différentiel : R_V, résistance variable pour le circuit de compensation du couplage ohmique.

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre II, il existe un couplage ohmique entre I_D et E_A. Nous avons choisi d'éliminer cet effet parasite au cours même de l'expérience. Sur la figure {3.3}, nous donnons le schéma fonctionnel du bi-potentiostat avec le circuit utilisé pour faire cette correction : le potentiel d'anneau ΔE_A est corrigé automatiquement en réinjectant dans le circuit pilote du potentiostat d'anneau, avec une phase convenable, une tension ($R_{da}\ \Delta I_D$) prélevée dans le circuit de disque. En pratique, il suffit de moduler le courant du disque à une fréquence $\geqq$ 100 Hz (fréquences où $N_t(\omega) \simeq 0$) et d'ajuster R_v à l'aide d'un potentiomètre de manière à ce que $\Delta I_A = 0$, la valeur de R_v ainsi déterminée correspond alors à la résistance de couplage R_{da}. Le bi-potentiostat comporte également deux voltmètres numériques (de disque et d'anneau), servant à mesurer les potentiels, respectivement E_D et E_A.

Nous avons testé le bon fonctionnement du bi-potentiostat et en particulier du circuit de compensation du couplage ohmique entre I_D et E_A, à l'aide du circuit passif présenté sur la figure {3.4}.

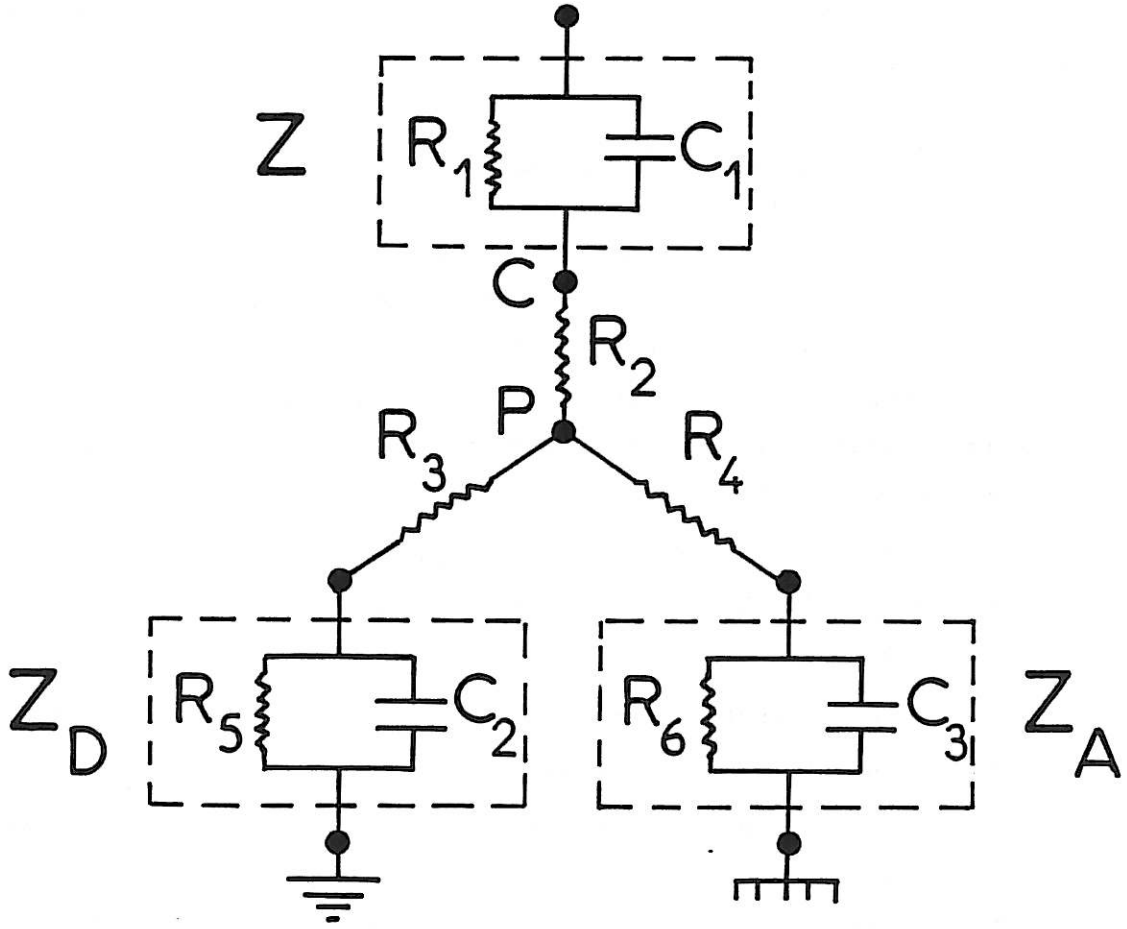


Figure {3.4} : Circuit passif pour tester le fonctionnement du bi-potentiostat. $R_1 = 10\Omega$, $C_1 = 250\mu F$, $R_2 = 4{,}7\Omega$, $R_3 = 2{,}45\Omega$, $R_4 = 4{,}7\Omega$, $R_5 = 100\Omega$, $C_2 = 15\mu F$, $R_6 = 1K\Omega$ et $C_3 = 15\mu F$.

Z_A, Z_D et Z simulent respectivement l'impédance d'anneau, de disque et de la contre-électrode.

En mesurant le potentiel au point P, nous vérifions l'indépendance de masse des circuits du disque et de l'anneau. En le mesurant au point C, nous introduisons une résistance R_2 commune aux deux circuits, qui joue le rôle de résistance de couplage R_{da} ; si nous faisons varier I_D en choisissant $R_v = R_2$ (figure {3.3}) nous vérifions le bon fonctionnement du dispositif.

III.3.2. Analyseur de fonction de transfert (AFT) :

Il comprend un générateur de fonction, source d'excitation du système à analyser, et un corrélateur numérique qui calcule la réponse dynamique. L'AFT utilisé (SOLARTRON 1254) comporte quatre voies d'entrées, nous permettant de mesurer simultanément $N(\omega)$ et Z_D.

Comme nous l'avons montré dans le sous-chapitre II.3., Z_D est indispensable pour évaluer quantitativement la contribution de la charge de double couche dans le calcul de ΔI_D.

III.3.3. Autres appareils de mesure :

Les autres éléments du dispositif expérimental, que nous allons citer, sont identiques pour tous les montages de la mesure d'impédance.

- Les signaux ΔE_A, ΔE_D, ΔI_A et $\Delta I'_D$, délivrés par les amplificateurs du bi-potentiostat, sont envoyés à l'AFT après avoir traversé des filtres passe-bas, pour diminuer les bruits parasites qui dégradent la précision des mesures. Leur emploi est pratiquement indispensable quand on étudie les processus de passivité.
- Les courants continus de disque et d'anneau sont mesurés par deux milli-ampèremètres (METRIX, Modèle MX 309A) connectés dans les circuits de la contre-électrode.
- Un oscilloscope est installé en permanence sur le montage pour vérifier en particulier l'allure des signaux des courants I_A et I_D.
- Enfin, un micro-ordinateur (SORD M68) contrôle le déroulement des mesures, stocke les données, puis effectue les divers traitements numériques des données. Les calculs de simulation ont été également réalisés avec le même micro-ordinateur.

CHAPITRE IV

MISE AU POINT DE LA TECHNIQUE D'ETDA

Ce chapitre est consacré à diverses mesures avec un système redox bien connu et largement utilisé dans les études de transport. L'objectif est de s'assurer du fonctionnement du dispositif et d'étalonner la partie transport de la réponse en régime harmonique. On y abordera également des variantes possibles d'utilisation.

IV.1. Choix du matériau d'anneau :

Il est très important de choisir le métal qui peut servir comme électrode d'anneau sur lequel nous pouvons oxyder Fe^{II} et réduire Fe^{III} en vue des mesures sur le comportement anodique du fer et d'alliages à base de fer. Les conditions que doit vérifier le métal d'anneau sont :

1. Il ne faut pas qu'il réagisse avec l'électrolyte.
2. Il faut que les paliers d'oxydation et/ou de réduction, utilisés pour détecter les espèces issues du disque, soient bien définis et reproductibles.

Lorsque l'anneau vérifie ces conditions, il suffit qu'il soit polarisé sur le palier de diffusion pour que $N_A(\omega) \simeq \frac{1}{n_A F}$ (cf.II.3.).

Comme matériau d'anneau, nous avons essayé les métaux suivants : Co, Au, Ag, Ni et Pt dans l'acide sulfurique, les vagues choisies étant $Fe^{II} \rightleftarrows Fe^{III}$; parmi ces métaux, seul le platine répond aux conditions imposées.

IV.2. Etalonnage de la technique d'ETDA :

Résultats expérimentaux :

L'étalonnage de cette technique consiste à déterminer $N_t(\omega)$. Nous avons choisi une électrode de Ni/Pt (disque en Ni, anneau en Pt) dont le disque et l'anneau seront le siège de processus redox.

Sur le disque : $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$

Sur l'anneau : $Fe(CN)_6^{4-} - e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{3-}$

Nous avons utilisé aussi une électrode de Ni/Ni avec le même système redox (simple et rapide). Le coefficient ainsi mesuré $N(\omega)$, s'identifie à $N_t(\omega)$. A différentes vitesses de rotation de l'électrode, nous avons mesuré le coefficient de capture $N_t(\omega)$. Les résultats de mesure sont représentés dans un diagramme de Nyquist sur la figure {4.1}. Pour plus de clarté, nous n'avons représenté que 3 vitesses de rotation. Ces diagrammes ont une forme de demi-cardioïde. Pour les faibles vitesses de rotation (exemple : 900 r.p.m.), $N_t(0)$ tend vers 0,43 qui est inférieur de 10% à la valeur calculée (0,48). Lorsque la vitesse de rotation est plus grande (3600 r.p.m.) $N_t(0)$ est nettement plus faible (0,3). Ce phénomène a été signalé par plusieurs auteurs. Bien que, comme nous l'avons vu au chapitre II, le terme de diffusion radiale puisse contribuer à donner une valeur par excès à basse vitesse de rotation, l'effet observé ne peut être expliqué de cette façon. Dans les conditions de travail $D = 0{,}19\ 10^{-5} cm^2 s^{-1}$ et $\nu = 10^{-2} cm^2 s^{-1}$, la réponse en $N_t(\omega)$ n'est appréciable qu'en dessous d'une fréquence de 10Hz environ. Au dessous de cette fréquence, on observe un écart entre le résultat de calcul et les résultats expérimentaux. Cet écart peut être dû aux erreurs introduites par la chaine de mesure. Une augmentation de la vitesse de rotation induit une augmentation de la fréquence du maximum de la boucle. Ceci est en accord avec la théorie qui exprime N_t en fonction de la fréquence réduite $\bar{\omega}$, donnée par la relation (2.52). Pour préciser ce point, nous avons alors porté les résultats de $N_t(\bar{\omega})$ à différents Ω dans un diagramme de Bode (log module) et phase-log $(\bar{\omega})$ (figure 4.2). Le trait continu donne $N_t(\bar{\omega})$ calculé selon la relation (2.51) pour $1<\bar{\omega}<16$. Pour $\bar{\omega}<0{,}1$, $N_t(\bar{\omega})$ est en pratique assimilable à $N_t(0)$. Nous pouvons vérifier la réductibilité des courbes en $\bar{\omega}$. Toutes les courbes expérimentales se superposent en une courbe unique. L'accord est particulièrement bon à $\bar{\omega} < 10$.

La cinétique du couple redox sulfate ferreux-ferrique sur le Pt n'est pas aussi rapide que celle du couple ferri-ferrocyanure. Afin de disposer d'un étalonnage utilisable avec le couple Fr^{II}/Fe^{III}, nous avons déterminé N_t à différents Ω dans le milieu sulfate. En faisant le rapport de N_t (en milieu sulfate) sur N_t (en milieu ferricyanure) à une même vitesse de rotation (900 rpm) (figure {4.3}). Nous pouvons remarquer un écart entre les deux fonctions, limité au domaine $2 < \bar{\omega} < 20$. Pour des valeurs plus faibles de $\bar{\omega}$, les deux courbes sont identiques. Pour ces raisons, nous avons préféré déterminer N_t dans chacun des milieux utilisés : acide sulfurique, phosphorique

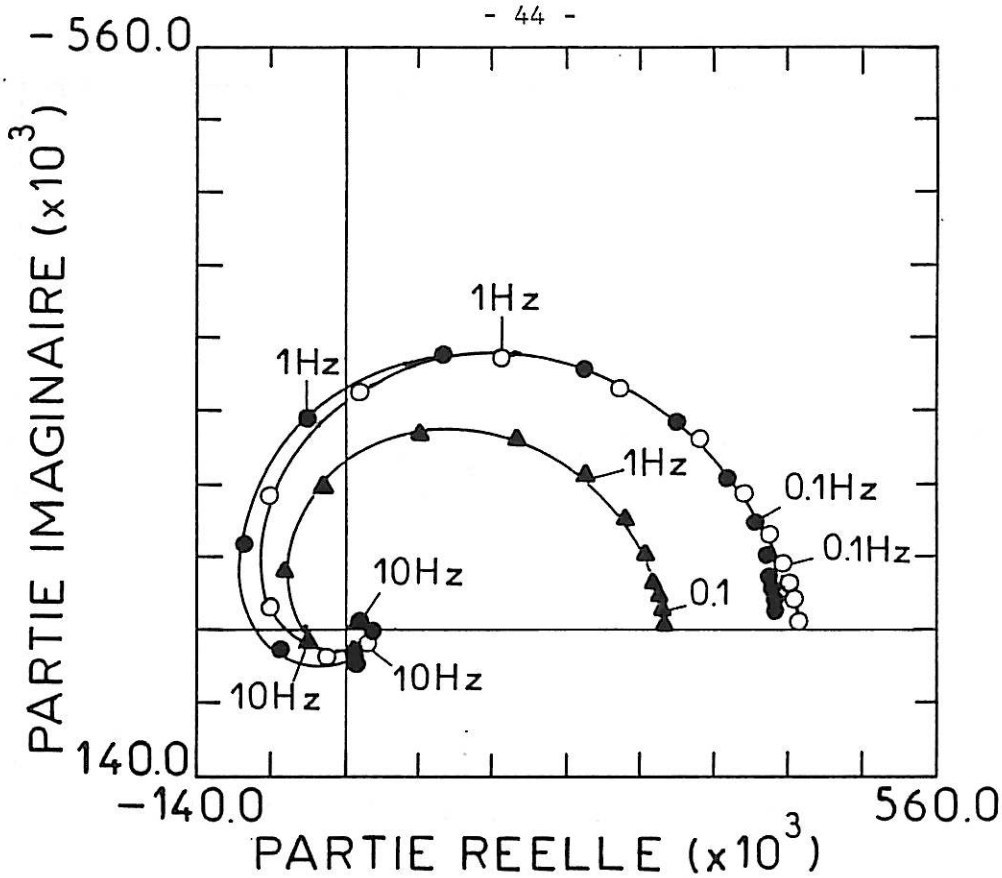


Figure {4.1.} : Diagramme de Nyquist du coefficient de capture hydrodynamique $N_t(\omega)$. KOH 2M + $K_3(Fe(CN)_6)$ 10^{-2}M. Disque (Ni) : $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$, I_D = 100µA, E_D = -0,12V/ESS, ΔE_D = 10mV ; Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$, E_A = 0V/ESS.
▲ : 3600 rpm ; ● : 1600 rpm ; o : 900 rpm.

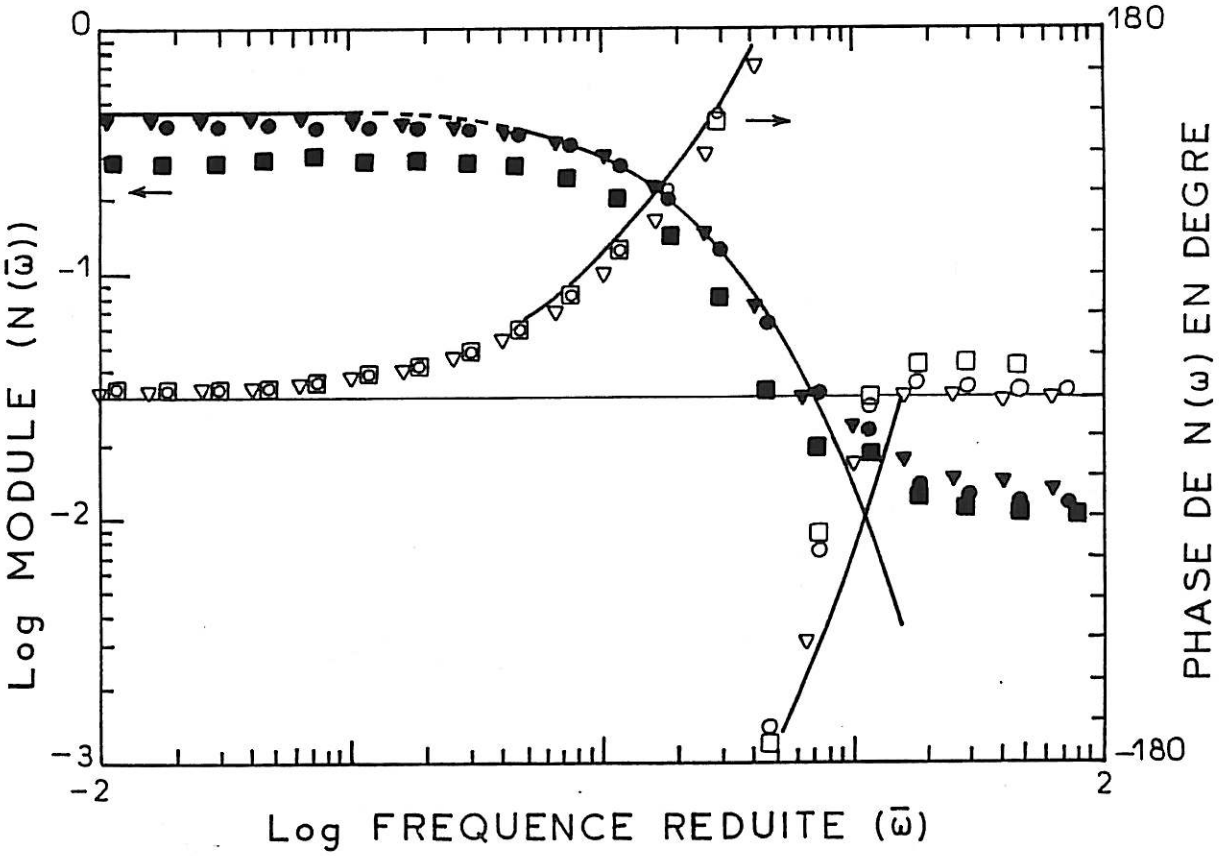


Figure {4.2.}: Coefficient de capture hydrodynamique $N_t(\bar{\omega})$.
Mêmes conditions que la figure {4.1.} mais en fonction de la fréquence réduite : $\bar{\omega} = 1,57(\nu/D)^{1/3}\ f/\Omega$.
Long module de $N_t(\bar{\omega})$: ● 900 rpm, ▼ 1600 rpm, ■ 3600 rpm, — théorique.
Phase de $N_t(\bar{\omega})$: o 900 rpm, ▽ 1600 rpm, □ 3600 rpm, — théorique.

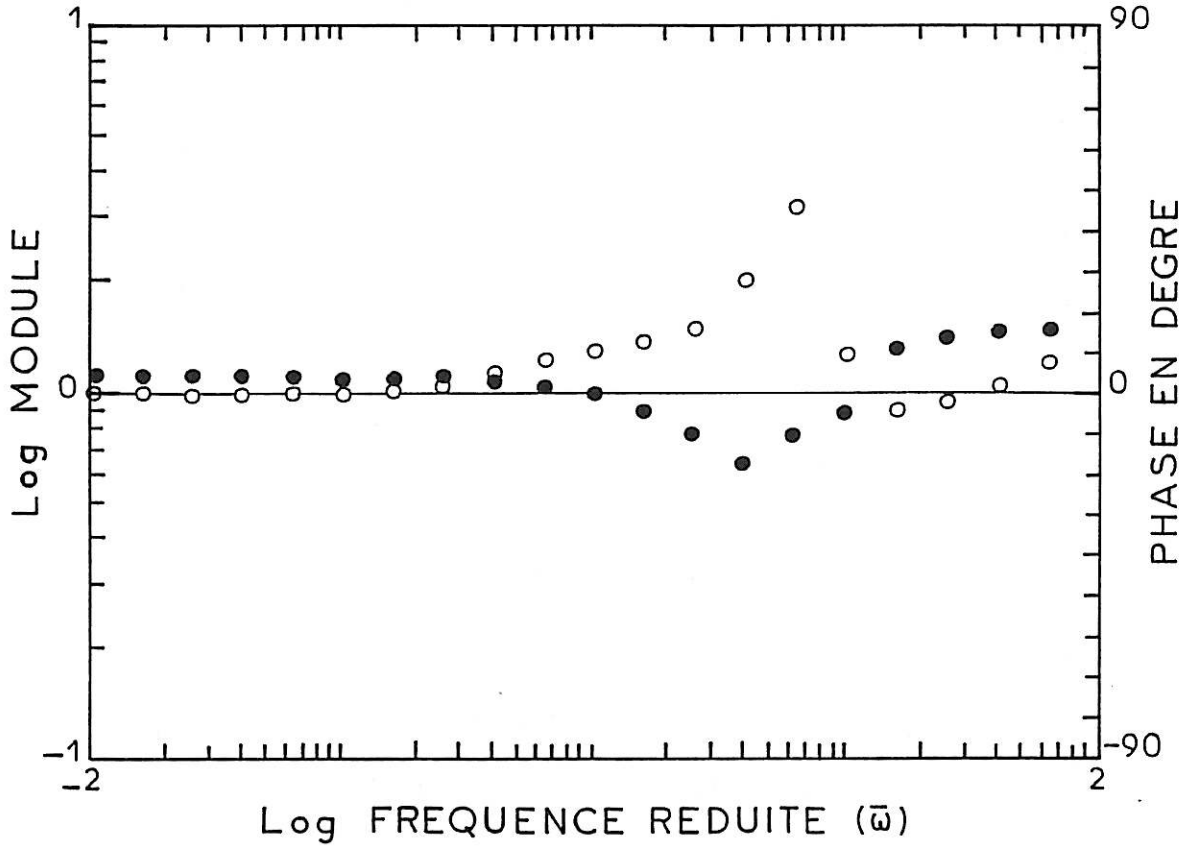


Figure {4.3.} : Effet cinétique du processus sur l'anneau. $N(\omega)/N_t(\omega)$.
$N(\omega)$ mesuré dans H_2SO_4 1M + $Fe_2(SO_4)_3$ 10^{-2}M à 900 rpm
Disque (Ni) : $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$, E_D = -0,2V/ESS, ΔE_D = 10mV, I_D = -75µA
Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$, E_A = 0,8V/ESS, I_A = 43µA
Voir Figure {4.1.} pour $N_t(\omega)$ à 900 rpm.
o phase de $N(\omega)/N_t(\omega)$; • module de $N(\omega)/N_t(\omega)$

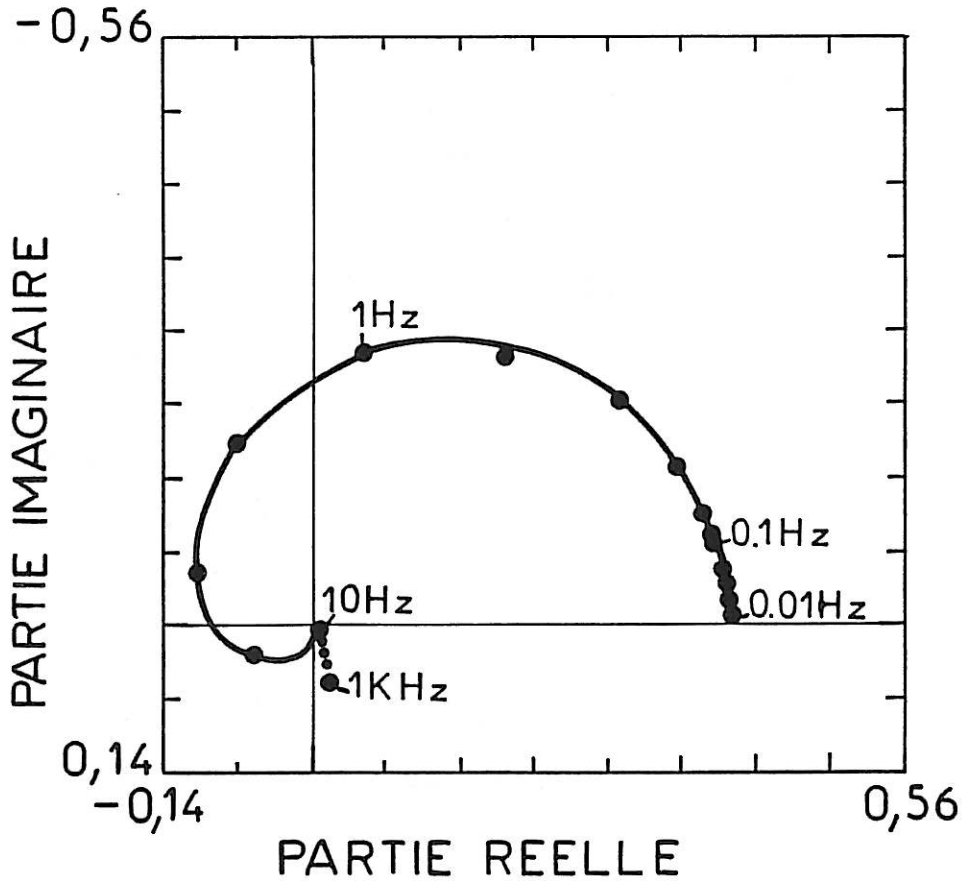


Figure {4.4.} : Effet du couplage ohmique entre le disque et l'anneau (R_{da} I_D), visible pour f > 10 Hz. H_2SO_4 1M + $Fe_2(SO_4)_3$ 10^{-2}M, 900 rpm.
Disque (Ni) : $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$, E_D = -0,2V/ESS, ΔE_D = 1mV, I_D = -68µA
Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$, E_A = 0,8V/ESS, I_A = 33µA

et perchlorique molaire en présence de 10mM de sulfate ferrique, et dans le chapitre suivant, pour remonter à N_D, nous utiliserons la fonction $N_t(\omega)$ obtenue par étalonnage dans le même milieu.

Afin de mettre en évidence l'effet du couplage ohmique entre le disque et l'anneau, nous avons représenté $N_t(\omega)$ à 960rpm (figure {4.4}), dans un diagramme de Nyquist, sans et avec compensation automatique du couplage ohmique. L'effet se manifeste surtout dans les hautes fréquences où les courants de nature capacitive sur le disque et sur l'anneau prennent de l'importance.

Pour estimer l'effet de la composante capacitive de double couche incluse dans $\Delta I'_D$, nous avons mesuré simultanément $N(\omega)$ et Z_D à 900rpm, le disque est polarisé au potentiel de demi-palier de diffusion, l'anneau sur le palier $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$. En appliquant la relation (2.56), on arrive à la conclusion que dans le domaine de fréquence où la valeur de $N_t(\omega)$ n'est pas trop petite pour empêcher toute mesure, l'influence parasite du courant de charge de la double couche sur le disque est négligeable. Toutefois, ceci ne serait plus vrai dans des conditions où $N_t(\omega)$ s'étendrait vers le haut du spectre de fréquences, par exemple pour des valeurs nettement plus élevées de Ω.

IV.3.Coefficient d'anticapture :

Le coefficient de capture complexe $N_t(\omega)$ a été introduit à partir d'une situation similaire à celle permettant de définir le coefficient de capture stationnaire traditionnel : récupération sur l'anneau d'une espèce générée par une réaction sur le disque. Il est également possible de définir un autre coefficient complexe $\underline{N}_t(\omega)$ caractérisant l'effet d'épuisement subi par une espèce présente en solution du fait de sa consommation sur le disque. On définit :

$$\underline{N}_t(\omega) = \frac{\Delta I_A}{\Delta I_D}$$

Disque et anneau sont cette fois le siège d'une même réaction. On aura donc $\underline{N}(0) < 0$ puisque tout accroissement de la consommation sur le disque provoque une diminution de la concentration parvenant sur l'anneau. On reconnaît là une situation analogue à celle présidant à la définition du coefficient

d'écrantage. Toutefois, il est aisé de s'assurer sans aucun calcul supplémentaire que :

$$|\underline{N}_t(\omega)| = |N_t(\omega)|$$

le signe dépendant des conventions sur ΔI_A et ΔI_D.

En effet, il suffit de décrire la consommation sur le disque de l'espèce issue de la solution par la production d'une espèce de concentration négative. La linéarité en c des équations fait que les calculs restent totalement valables et conduisent à la même fonction $N_t(\omega)$. Ceci avait déjà été signalé par Albery et coll. <31>. La figure {4.5} en donne une vérification expérimentale. Ici, $\underline{N}_t(0) < 0$ car ΔI_A et ΔI_D sont pris tous deux positifs pour l'alternance anodique.

IV.4. Définition et mesure d'un coefficient de capture en régime de modulation de la vitesse de rotation de l'ETDA :

Nous avons mentionné lors de l'analyse bibliographique des applications de l'ETDA (chapitre II) la publication récente de Strehblow et coll. <25> sur les alliages Fe-Cr. Ces auteurs ont eu l'idée de moduler la vitesse de rotation de l'ETDA autour de sa valeur moyenne de façon analogue à la mesure de l'impédance EHD <34>. Le but de cette modulation est uniquement d'améliorer la sensibilité par utilisation d'une détection synchrone de la composante modulée du courant d'anneau à une fréquence unique de 5 Hz. Cependant, cette démarche apparaît totalement empirique et aucune justification n'est fournie. Disposant d'un dispositif de modulation de la vitesse de rotation, il nous a paru intéressant d'aborder brièvement ce point à l'aide du système d'étalonnage qui nous a servi ci-dessus à étalonner l'ETDA :

- sur le disque : réduction de ferri à ferrocyanure
- sur l'anneau : réoxydation de ferro à ferricyanure

Une modulation sinusoïdale de la vitesse de rotation, de faible amplitude $\Delta\Omega$, est superposée à la valeur moyenne Ω. Trois fonctions de transfert peuvent alors être mesurées simultanément :
$\frac{\Delta I_D}{\Delta\Omega}$, figure {4.6a}, $\frac{\Delta I_A}{\Delta\Omega}$, figure {4.6b}, d'où se déduit $\Delta I_A/\Delta I_D$ (figure {4.6c}).
On notera que la correction de couplage ohmique entre disque et anneau est essentielle à l'obtention de ces résultats.

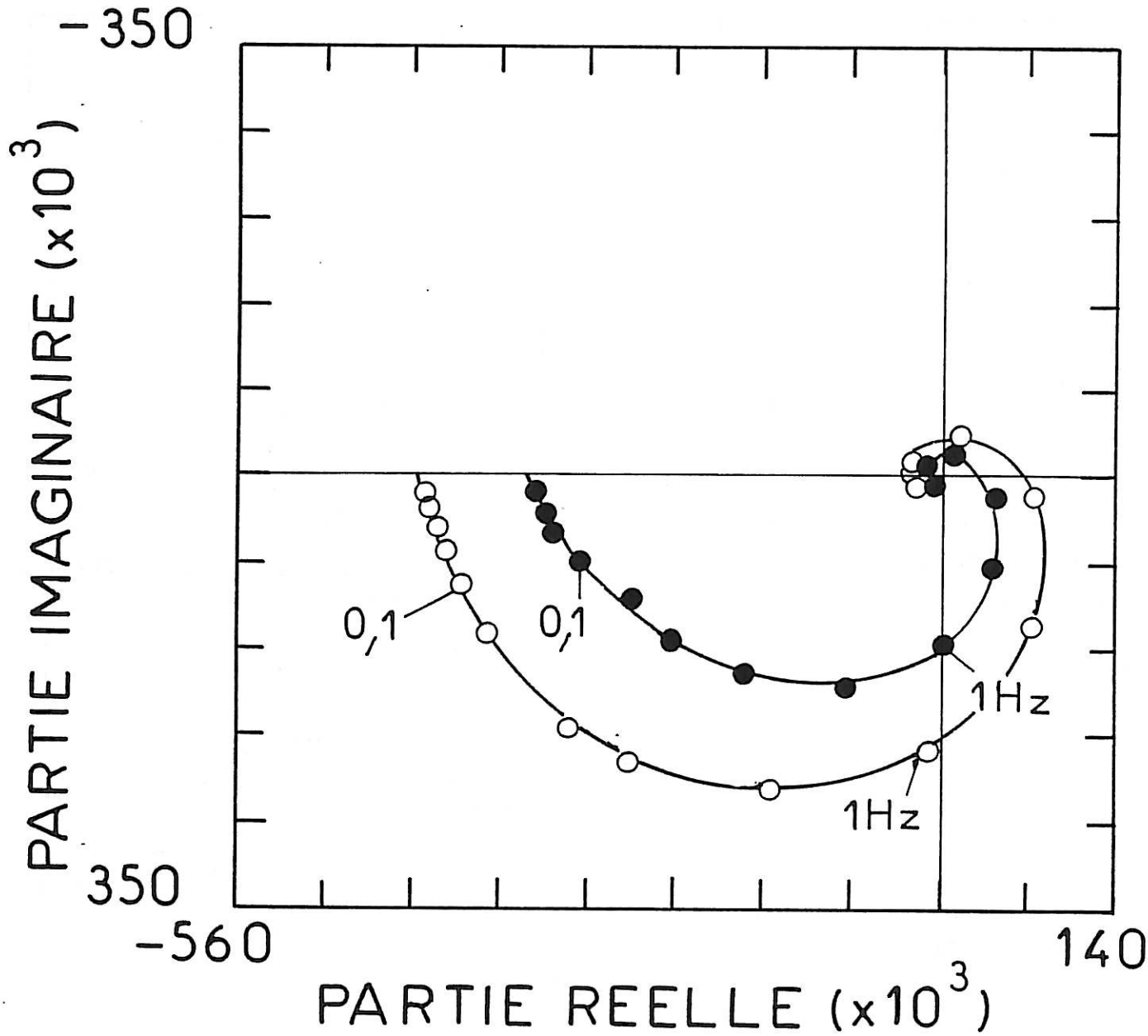


Figure {4.5.} : Coefficient d'anticapture (effet d'épuisement)
KOH 2M + $K_3(Fe(CN)_6)$ 10^{-2}M
Disque (Ni) : $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$ E_D = -0,166V/ESS ΔE_D = 15mV
Anneau (Ni) : $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$ E_A = -0,145V/ESS
o : 900 rpm ; ● : 1600 rpm

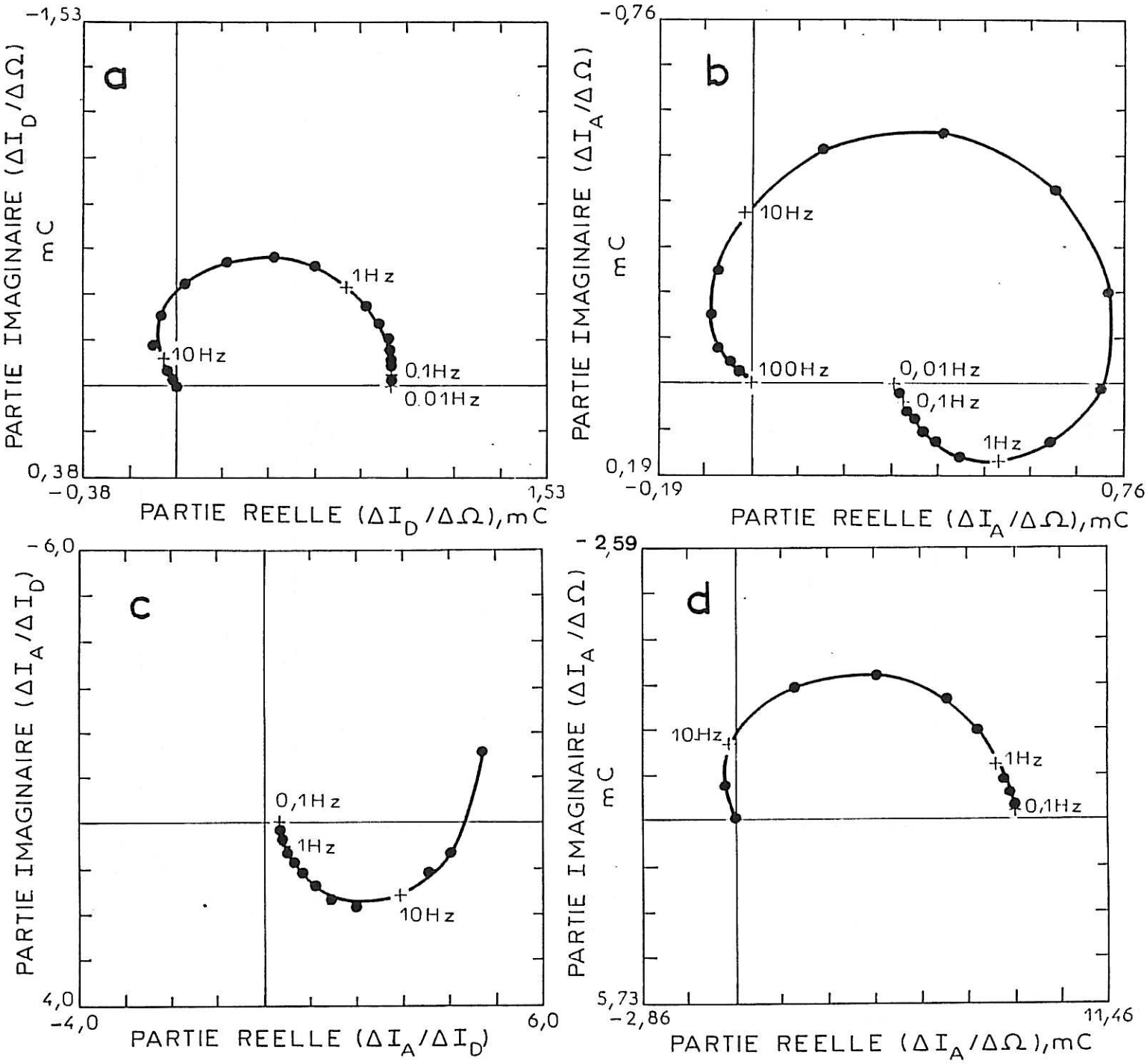


Figure {4.6.} : La réponse de ETDA sous la modulation de la vitesse de rotation KOH 1M + $K_3(Fe(CN)_6)$ 10^{-2}M, 900 rpm, amplitude de modulation 90 rpm.

Disque (Ni) : $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$ E_D = -0,025V/ESS I_D = 77µA

Anneau (Ni) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$ E_A = -0,5V/ESS I_A = -32µA

a : $\Delta I_D/\Delta\Omega$ (impédance EHD du disque) ; b : $\Delta I_A/\Delta\Omega$ (impédance EHD d'anneau $I_D \neq 0$) ; c : $\Delta I_A/\Delta I_D$; d : $\Delta I_A/\Delta\Omega$ (impédance EHD d'anneau $I_D = 0$).

Les variations de $\Delta I_D/\Delta\Omega$ (figure {4.6a}) avec la fréquence de modulation sont évidemment conformes à l'impédance E.H.D. du disque puisque celui-ci n'est pas sous l'influence de l'anneau. Par contre, le diagramme $\Delta I_A/\Delta\Omega$ (figure {4.6b}) révèle un comportement plus compliqué divisé en deux domaines de fréquence. Le domaine hautes fréquences correspond à la réponse E.H.D. de l'anneau comme le prouve la comparaison avec le diagramme de la figure {4.6d} qui donne l'impédance E.H.D. du même anneau pour une espèce issue du sein de la solution en absence de réaction sur le disque. Dans ce domaine de fréquences de modulation, supérieures aux fréquences de réponse du disque, le champ de concentration vu par l'anneau n'est pas modulé et sa réponse est identique à celle observée dans un milieu de concentration constante. Le domaine basses fréquences visualise la réponse du courant limite sur l'anneau à la modulation de concentration induite par le disque. En effet, il coïncide bien à la réponse E.H.D. du disque (figure {4.6a}). Ce comportement est en accord qualitatif avec la réponse EHD d'une microélectrode au voisinage d'un disque <35>. La fréquence choisie de 5 Hz par Strehblow et coll. est localisée dans le domaine de transition ou le module de la réponse est maximal. Elle a donc dû faire l'objet d'une étude préliminaire. Par rapport à la limite stationnaire, le gain est de l'ordre d'un facteur 2 auquel se rajoutent les avantages de la détection synchrone.

Si l'on considère le coefficient de capture $\Delta I_A/\Delta I_D$ (figure {4.6c}), on s'assure qu'il tend en basses fréquences vers une limite réelle égale à $N_t(0)$ ce qui implique avec ce système que :

$$\frac{d(\frac{I_A}{I_D})}{d\Omega} \sim \frac{d(\frac{I_A}{I_D})}{dE} \sim 0$$

Le gain de sensibilité sur N_t avec une modulation de vitesse de rotation à 5 Hz choisie par Strehblow et coll. est de l'ordre de 5.

Nous donnons sur la figure { 4.7 } en diagrammes de Nyquist $\Delta I_A/\Delta\Omega$ et $\Delta I_A/\Delta I_D$ pendant la dissolution anodique du fer (disque). La densité de courant de dissolution est de $15 mA.cm^{-2}$. A cette densité de courant, la vitesse de réaction n'est pratiquement pas affectée par les conditions hydrodynamiques, donc ΔI_D reste pratiquement nul dans tout le domaine de fréquence.

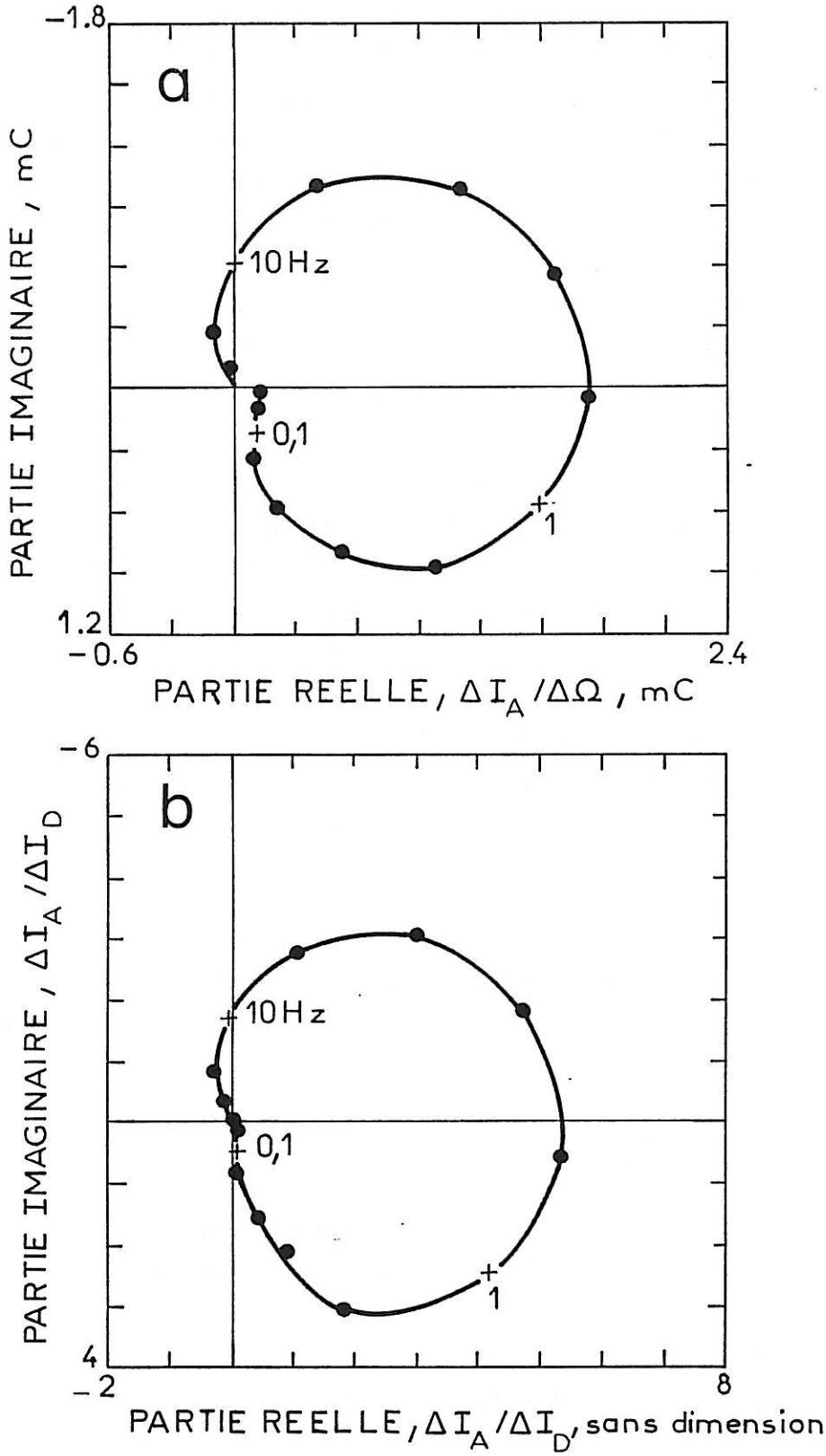


Figure {4.7.} : Réponse de ETDA sous la modulation de Ω.
H_2SO_4 1M, 900 rpm, amplitude de modulation 90 rpm.
Disque (Fe) : $Fe \rightarrow Fe^{II}$; I_D = 1mA
Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$; E_A = 0,8V/ESS
a : $\Delta I_A/\Delta\Omega$; b : $\Delta I_A/\Delta I_D$

Sur le diagramme a ($\Delta I_A/\Delta\Omega$) nous constatons que le module est maximum à 1,6Hz. Le diagramme b ($\Delta I_A/\Delta I_D$) présente également un maximum de module pour la même fréquence. La limite à fréquence nulle de $\Delta I_A/\Delta I_D$ (sous modulation de la vitesse de rotation) est difficile à déterminer avec la précision nécessaire (ΔI_D est pratiquement nul).

Par ailleurs, nous avons constaté que pour une densité de courant de dissolution plus importante (environ 50mA.cm^{-2}) $\Delta I_A/\Delta\Omega$ tend vers une valeur négative, c'est-à-dire que le coefficient de capture N(0) décroît de façon nettement plus sensible que dans l'exemple donné sur la figure { 4.7 }. Nous reviendrons plus loin (§ V.3.) sur l'interprétation de ce comportement et sur ses relations avec le mécanisme de dissolution.

CHAPITRE V

APPLICATIONS DE LA TECHNIQUE ETDA

INTRODUCTION

Le domaine de polarisation anodique des métaux de transition donne lieu à des processus très complexes mettant en jeu des phases bidimensionnelles et dans la région de passivité deux interfaces et une phase intermédiaire. Le transfert de charge aux interfaces s'opère dans ces conditions par une succession de phénomènes comme le transport des espèces réactives à travers le film ou au sein de la solution, l'adsorption et la désorption des espèces réactives aux interfaces, les réactions électrochimiques et chimiques à l'interface et/ou au sein du film passif.

Depuis Faraday, beaucoup de travaux ont été consacrés à la passivité des métaux et alliages. Bien que ne permettant pas de trancher entre les aspects phase d'oxyde et adsorption, les techniques électrochimiques ont accumulé une grande quantité de données et ont en particulier abouti à une description fine du phénomène sur la base de relation courant-tension-temps.

La figure {5.1} permet, en s'appuyant sur la courbe courant-tension, de définir, comme on a l'habitude de le faire, les différentes régions de la courbe de polarisation anodique en milieu acide. En partant du potentiel de corrosion, on observe une zone de dissolution (activité), une zone de formation du film passif, elle correspond à la transition activité-passivité (passivation), une zone où la dissolution est dominée par la présence du film passif (passivité), une zone de dissolution transpassive (transpassivité) suivie de la passivité secondaire et enfin le dégagement d'oxygène. Nous nous limiterons dans ce travail à étudier les quatre premiers domaines (potentiel de corrosion, activité, passivation et passivité).

La plupart des interprétations électrochimiques proposées pour décrire les processus de dissolution font appel à des mécanismes de réactions en plusieurs étapes incluant en général une ou plusieurs espèces intermédiaires en phases adsorbées évoluant vers des films tridimensionnels dans la région de passivation.

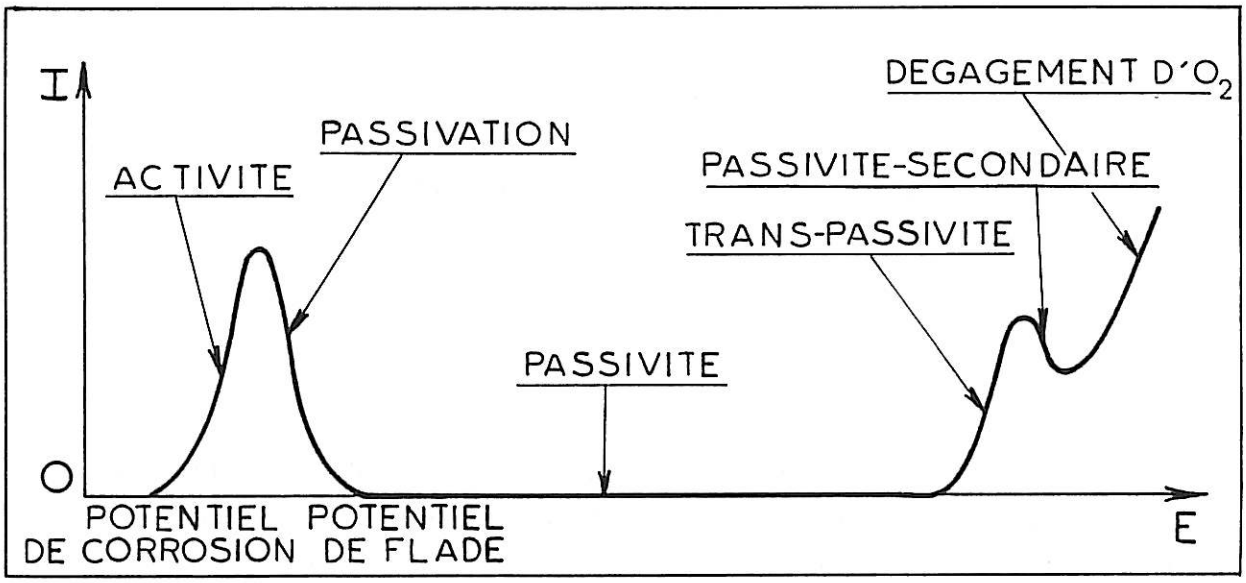


Figure {5.1.} : Courbe courant-tension d'un métal passivable (schématique). Définition de zones où se déroulent différents processus.

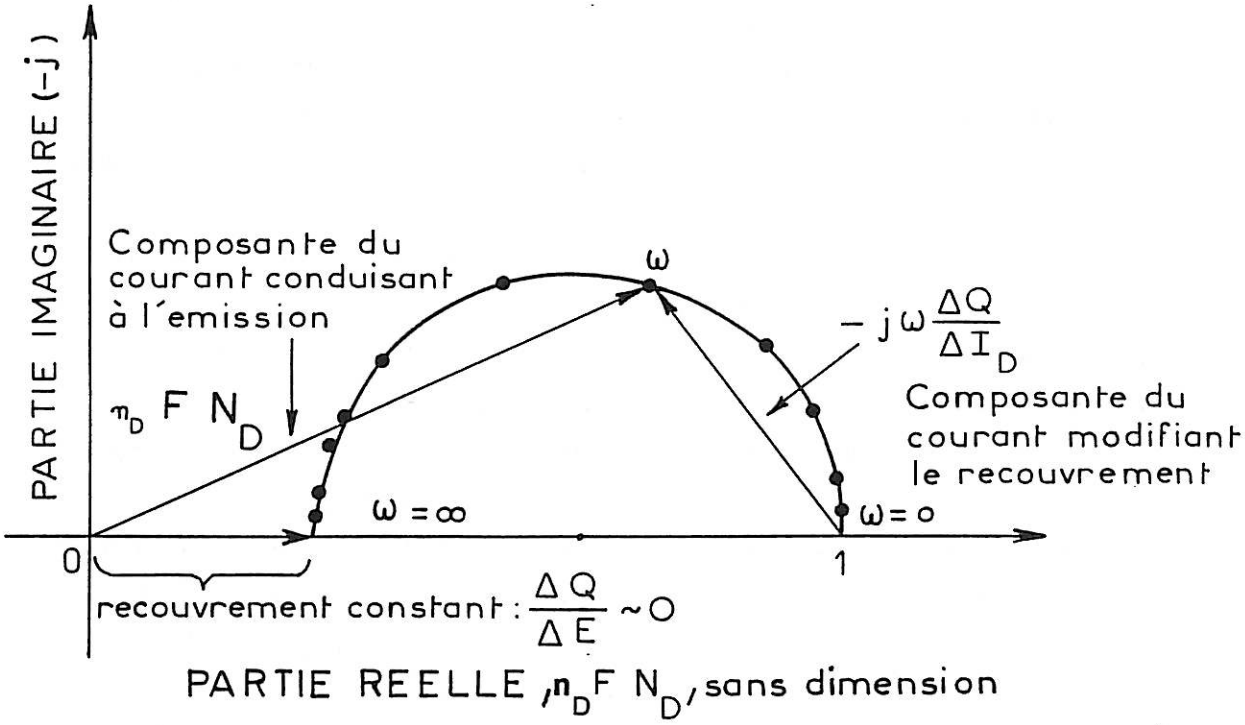


Figure {5.2.} : Décomposition vectorielle de $N_D(\omega)$

$\Delta Q/\Delta I_D > 0$ correspond par exemple à l'espèce intermédiaire de réaction.

Jusqu'à présent, l'élaboration de ces mécanismes repose essentiellement sur l'étude des variations de l'impédance faradique avec la fréquence. Chaque constante de temps est ainsi rattachée à la présence d'une espèce superficielle. A cet effet, le comportement expérimental est comparé aux données de la simulation numérique de modèles sur ordinateur. L'impédance faradique associée aux processus anodiques se caractérise par la présence de constantes de temps basses fréquences donnant lieu le plus souvent à des réponses inductives ou à des résistances négatives. Le développement des techniques de mesure d'impédance en basses et très basses fréquences par des corrélateurs numériques ainsi que l'accroissement des possibilités de simulation sur micro-ordinateur sont à l'origine de l'essor de cette démarche dans les dix ou quinze dernières années. Cependant, aucune information autre que celle apportée par les mesures d'impédance n'a pu pour le moment être recueillie concernant l'origine de ces constantes de temps et ce sujet reste assez controversé < 39 >. Le domaine de fréquences où elles se manifestent et leur interprétation la plus satisfaisante par la relaxation de concentration superficielle d'intermédiaires de réaction ou d'épaisseur de film en font un domaine de choix pour appliquer la technique ETDA en régime sinusoïdal.

Le présent chapitre débute donc par une brève description de la structure générale des modèles reliant les valeurs instantanées du courant de disque, du flux émis par le disque et de la charge emmagasinée en surface par la réaction.

V.1. Modèle théorique : structure générale :

D'une façon très générale, si une fraction du courant ΔI_D est emmagasinée sur l'électrode sous forme d'une charge ΔQ impliquée dans un processus faradique, on peut écrire l'équation de conservation d'électricité sous la forme générale suivante :

$$\Delta I_D = n_D \, F \, \Delta\phi_D + \frac{d\Delta Q}{dt} \qquad (5.1)$$

En régime sinusoïdal de faible amplitude, la relation (5.1) devient :

$$n_D \, F \, \frac{\Delta\phi_D}{\Delta I_D} + j\omega \frac{\Delta Q}{\Delta I_D} = 1 \qquad (5.2)$$

La figure {5. 2} donne la représentation vectorielle de l'équation (5.2). Sur cette figure, on a porté, dans le plan complexe, les vecteurs $n_D F N_D(\omega)$ et $j\omega\ \Delta Q/\Delta I_D$. Ce dernier correspond à la composante du courant consommée dans la formation par exemple d'une espèce intermédiaire de réaction adsorbée. Puisque nous pouvons mesurer N_D en fonction de ω, nous pouvons donc pour chaque fréquence en déduire la composante $\Delta Q/\Delta I_D$. Quand $\omega \to \infty$, $N_D(\omega)$ doit tendre vers une constante réelle caractéristique du mécanisme de réaction sur le disque. En effet, dans ces conditions, on a $\Delta Q/\Delta E_D = 0$, en d'autres termes $N_D(\infty)$ correspond à la cinétique d'émission d'espèces dans la solution pour des variations évanescentes de la concentration superficielle de l'espèce impliquée dans ΔQ. Cette limite donnera donc des informations sur la nature des processus dans les conditions de mesure de la résistance de transfert de charge R_t de l'impédance. On remarquera au passage que si pour cette limite haute fréquence $\Delta Q/\Delta E_D \sim 0$, le flux de charge donnant naissance à ces variations $\sim j\omega\ \Delta Q/\Delta I_D = j\omega\ \Delta Q\, R_t/\Delta E_D$ tend vers une quantité finie égale au diamètre de la boucle. Lorsque $\omega \to 0$, la conservation des charges impose que le flux émis soit lié au courant par $n_D\ F\ \Delta\phi_D/\Delta I_D = 1$.

V.1.1. <u>Modèles proposés pour la dissolution active du Fe</u> :

Nous présenterons deux modèles de base pour la dissolution du fer en milieu acide, l'un proposé par Bockris < 36 > où l'espèce adsorbée joue le rôle d'intermédiaire de réaction, nous l'appellerons par la suite mécanisme I, l'autre proposé par Heusler < 37 > où l'espèce adsorbée est un catalyseur puisqu'elle n'est pas consommée, nous l'appellerons mécanisme II.

V.1.1.1. Le mécanisme I comporte deux étapes consécutives et irréversibles :

$$Fe \xrightarrow{k_1} Fe^{I}_{ads} \xrightarrow{k_2} Fe^{II}_{sol}$$

Avec les hypothèses classiques pour le calcul d'impédance, nous avons :

- Bilan de matière : $\beta\ \dfrac{d\theta}{dt} = k_1(1-\theta) - k_2\theta$ (5.3)

- Bilan de charge : $\dfrac{I_D}{F} = k_1(1-\theta) + k_2\theta$ (5.4)

- Flux de Fe(II) : $\phi_D = k_2\theta$ (5.5)

où θ est le taux de recouvrement de Fe^{I}_{ads}, β est le nombre maximum de moles adsorbées par unité de surface et k_i ($mole.s^{-1}.cm^{-2}$) les vitesses de réaction, dépendant du potentiel en obéissant à une relation exponentielle (Loi de Tafel) :

$$k_i = k_{io} \exp (b_i E_D) \qquad (5.6)$$

où k_{io} : les coefficients des vitesses de réaction, ils tiennent compte de l'influence des concentrations des espèces réagissantes et b_i (V^{-1}) : les constantes de Tafel, elles reflètent les propriétés d'activation du processus de transfert de charge.

- Etat stationnaire :

$$(5.3) \rightarrow \beta \frac{d\theta}{dt} = 0 \rightarrow k_1(1-\bar{\theta}) = k_2\bar{\theta}$$

$$\text{d'où} \quad \bar{\theta} = \frac{k_1}{k_1+k_2} \qquad (5.7)$$

- Sous une faible perturbation du système en régime sinusoïdal :

$$(5.3) \rightarrow \beta\, j\omega\, \Delta\theta = (b_1k_1(1-\theta)-b_2k_2\theta)\Delta E_D - (k_1+k_2)\,\Delta\theta \qquad (5.8)$$

$$(5.7) \text{ et } (5.8) \rightarrow \Delta\theta/\Delta E_D = \frac{(b_1-b_2)k_2\bar{\theta}}{k_1+k_2+\beta j\omega} \qquad (5.9)$$

$$(5.4) \rightarrow \Delta I_D/F = (b_1k_1(1-\theta)+b_2k_2\theta)\Delta E_D-(k_1-k_2)\,\Delta\theta \qquad (5.10)$$

$$(5.7) \text{ et } (5.10) \rightarrow \Delta I_D/\Delta E_D = 1/Z_{F,D} = F((b_1+b_2)k_2\bar{\theta} -(k_1-k_2)\ \Delta\theta/\Delta E_D) \qquad (5.11)$$

D'après la relation (5.9), lorsque ω est très grand ($\omega \rightarrow \infty$), $\Delta\theta/\Delta E_D$ tend vers zéro, donc l'expression donnée par (5.11) se réduit à :

$$\frac{1}{Z_{F,D}} = \frac{1}{R_t} = F(b_1+b_2)k_2\bar{\theta} = \frac{(b_1+b_2)I_D}{2} \qquad (5.12)$$

R_t est la résistance de transfert. Donc, dans tout le domaine de fréquence, l'impédance faradique s'écrit :

$$\frac{1}{Z_{F,D}} = \frac{1}{R_t} - F(k_1-k_2)\frac{\Delta\theta}{\Delta E_D} \qquad (5.13)$$

Vers les basses fréquences ($\omega \to 0$), $1/Z_{F,D}$ tend vers une valeur réelle qui est l'inverse de la résistance de polarisation R_p :

$$\frac{1}{Z_{F,D}} = \frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_t} - F(k_1-k_2)\,\frac{(b_1-b_2)k_2\theta}{k_1+k_2} = \frac{1}{R_t} - \frac{Nu}{k_1+k_2} \qquad (5.14)$$

R_p peut être supérieur ou inférieur à la résistance de transfert, selon le signe de Nu qui dépend de :

- k_1, k_2 : fonction du potentiel
- b_1, b_2 : pentes de Tafel

. Si $Nu > 0$, R_p est inférieur à R_t
Le diagramme d'impédance incluant la capacité de double couche présente alors une boucle capacitive et une boucle inductive en basse fréquence.

. Lorsque $Nu < 0$, R_p est supérieur à R_t
Le diagramme d'impédance comporte alors deux boucles capacitives.

En linéarisant l'expression donnée par (5.5), on obtient :

$$\Delta\phi_D = b_2 k_2 \theta \;\Delta E_D + k_2 \;\Delta\theta \qquad (5.15)$$

qui s'écrit aussi comme :

$$\frac{\Delta\phi_D}{\Delta E_D} = b_2 k_2 \theta + k_2 \frac{\Delta\theta}{\Delta E_D} \qquad (5.16)$$

d'où on peut déduire N_D :

$$N_D = \frac{\Delta\phi_D}{\Delta I_D} = \frac{\Delta\phi_D}{\Delta E_D}\,\frac{\Delta E_D}{\Delta I_D} = \left(b_2 k_2 \theta + k_2 \theta \frac{\Delta\theta}{\Delta E_D}\right) Z_{F,D} \qquad (5.17)$$

La comparaison de (5.17) à (5.1) montre bien que l'accumulation de charge en surface est ici due au recouvrement θ.

D'après les études précédentes sur la dissolution active du fer en milieu acide, nous adoptons les constantes de vitesses choisies par Mattos <38> pour deux pH différents :

- à pH=0 $\quad k_1 = 0{,}4\ 10^6 \exp(38{,}4.E)$
  $k_2 = 8\ 10^{-4} \exp(7E)$; $\beta = 10^{-8}$
- à pH=2 $\quad k_1 = 13\ 10^7 \exp(38{,}4.E)$; k_2 ne dépend pas du pH ; $\beta = 10^{-8}$.

On peut calculer Z_D à partir de la relation (2.55), $Cd = 10^{-4}$F.

Les résultats de simulation de la courbe stationnaire, des diagrammes d'impédance et du coefficient cinétique d'émission à divers potentiels et à pH=0, sont donnés sur la figure {5.3 }. Nous remarquons que les diagrammes d'impédance simulés aux points A_o et B_o présentent chacun une boucle capacitive et une autre inductive, à ces potentiels Nu > 0. Au point C_o l'impédance comporte deux boucles capacitives correspondant à Nu < 0 ($R_p > R_t$). Nous remarquons qu'aux potentiels plus anodiques, le courant croît (courbe stationnaire) donc la taille des diagrammes d'impédance décroît. On note aussi un glissement de fréquence : par exemple, la fréquence 100 Hz se situe, dans le diagramme A_o au voisinage du maximum de la boucle capacitive alors qu'elle se trouve au début de la boucle inductive dans le diagramme B_o et au maximum de la seconde boucle capacitive dans le diagramme C_o.

Les diagrammes de $2FN_D$ aux points A_o,B_o et C_o ont exactement la même forme (un seul arc de cercle se situant dans le premier quadrant, *Re* > 0, *Im* < 0) et la même taille (les limites à hautes fréquences sont identiques (0,31) ainsi que les limites à basses fréquences (1)). La croissance anodique du potentiel influe uniquement sur les fréquences : la fréquence du maximum de la boucle de $2FN_D$ croît avec le potentiel.

Les résultats de simulation correspondant au pH=2 sont donnés sur la figure {5.4}. Des remarques identiques à celles du pH=0 peuvent être faites. Le pH non plus n'affecte pas la position des fréquences sur le diagramme de $2FN_D$.

En effet, les points C_2 et B_o correspondent à un même potentiel (-800mV) à des pH plus élevés la fréquence du maximum de la boucle de $2FN_D$ croît.

V.1.1.2. Le mécanisme II comporte deux étapes consécutives dont la première est réversible :

$$Fe \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Fe^{I}_{ads} + e \qquad \text{< Mécanisme II >}$$

$$Fe + Fe^{I}_{ads} \overset{k_2}{\rightarrow} Fe^{II}_{sol} + Fe^{I}_{ads} + 2e^-$$

MECANISME I (Dissolution)

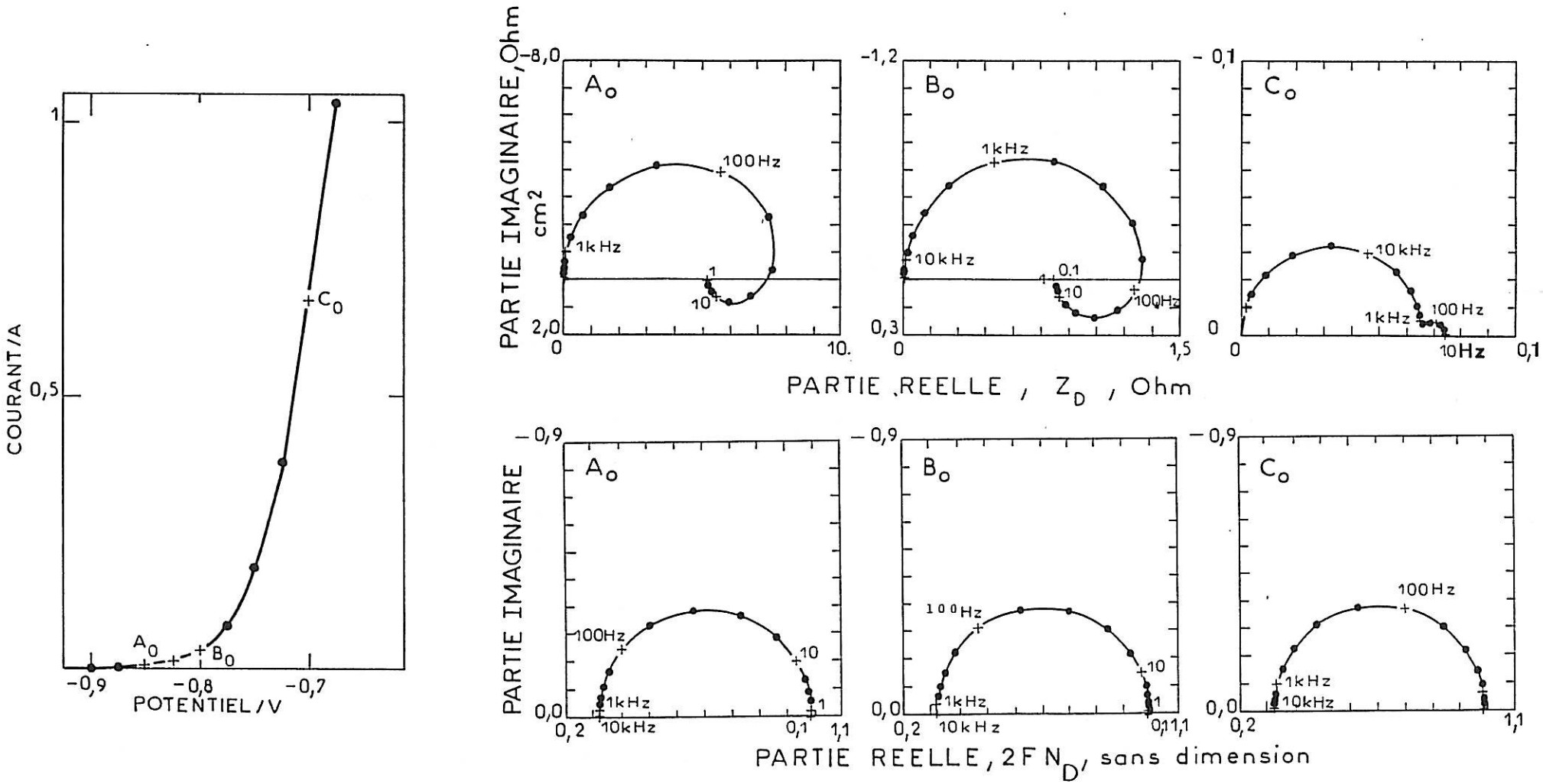


Figure {5.3.} : Simulations numériques : I-E, Z_D et $2FN_D$.

Dissolution du fer en deux étapes consécutives (mécanisme I), les constantes cinétiques correspondant à pH = 0 :

$\beta = 10^{-8}$ mole.cm^{-2}, Cd = 10^{-4} F.cm^{-2}, $k_1 = 0{,}4.10^{6}\ \exp(38{,}4E)$, $k_2 = 8.10^{-4}\ \exp(7E)$

Haut : impédance du disque, bas : coefficient cinétique d'émission.

MECANISME I (Dissolution)

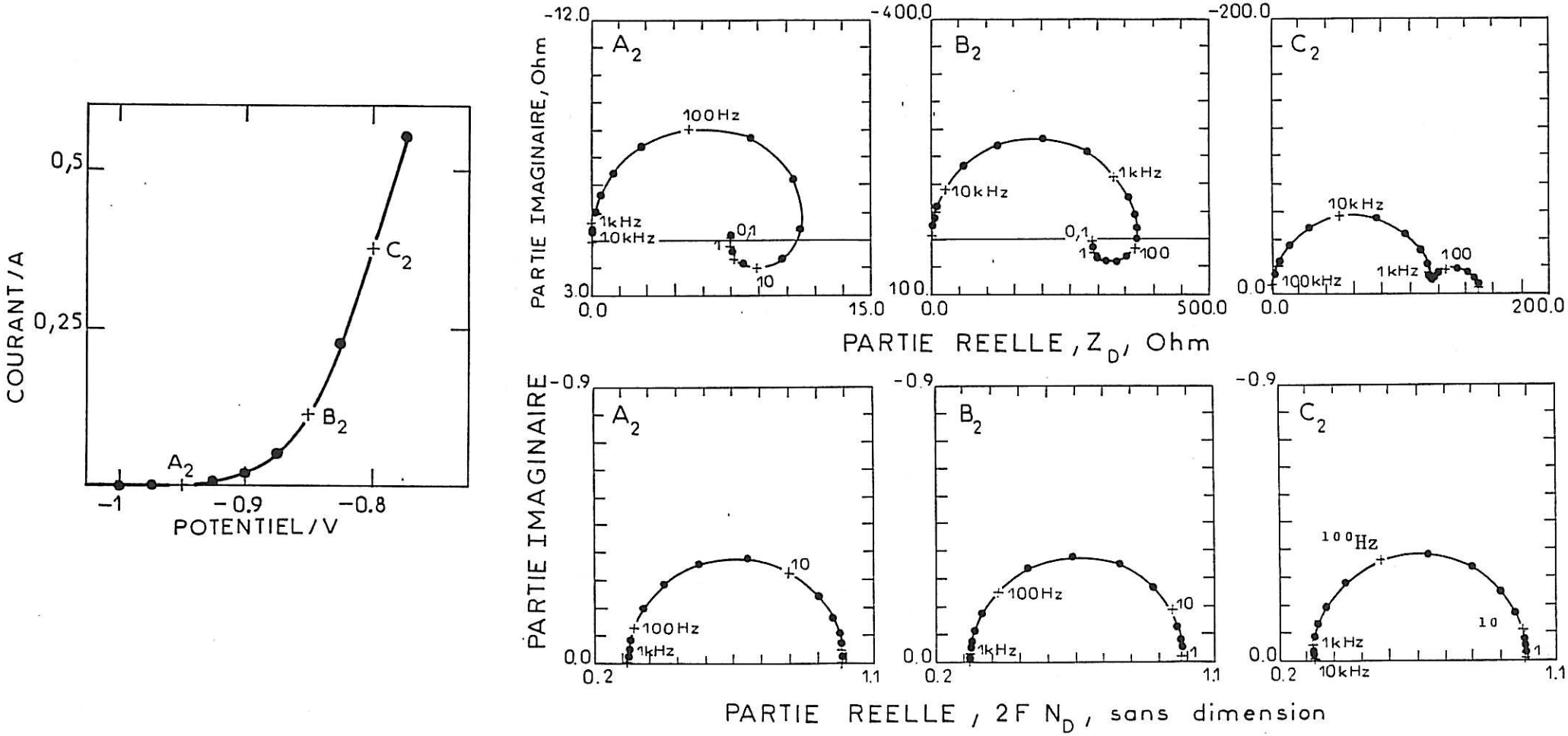


Figure {5.4.} : Simulations numériques : I-E, Z_D et $2FN_D$.

Dissolution du fer en deux étapes consécutives (mécanisme I), les constantes cinétiques correspondant à pH = 2 :
$\beta = 10^{-8}$mole.cm^{-2}, Cd = 10^{-4}F.cm^{-2}, $k_1 = 13.10^7$ exp(38,4E), k_2 identique à pH=0, même présentation que figure {5.3.}.

Le principe du calcul étant strictement semblable à celui détaillé au V.1.1.1., déduire N_D à partir de ce mécanisme revient à résoudre les équations de conservation de matière, conservation d'électricité et du flux de Fe^{II} dissous. En effet :

- Bilan de matière : $\beta \frac{d\theta}{dt} = k_1(1-\theta) - \theta k_{-1}$ (5.18)

- Bilan de charge : $\frac{I_D}{F} = k_1(1-\theta) - k_{-1}\theta + 2k_2\theta$ (5.19)

- Flux de Fe(II) : $\phi_D = k_2\theta$ (5.20)

θ : Taux de recouvrement de Fe^{I}_{ads}.

- Etat stationnaire :

$$(5.18) \rightarrow \beta \frac{d\theta}{dt} = 0 \rightarrow k_1(1-\bar{\theta}) = k_{-1}\bar{\theta} \quad \text{d'où} \quad \bar{\theta} = \frac{k_1}{k_1+k_{-1}} \tag{5.21}$$

- Sous une faible perturbation du système en régime sinusoïdal :

$$(5.18) \qquad \beta\, j\omega\, \Delta\theta = (k_1 b_1(1-\bar{\theta}) - k_{-1} b_{-1}\bar{\theta})\Delta E - (k_1+k_{-1})\Delta\theta \tag{5.22}$$

$$(5.21)\text{et}(5.22) \rightarrow \frac{\Delta\theta}{\Delta E_D} = \frac{k_{-1}\bar{\theta}(b_1-b_{-1})}{k_1+k_{-1}+\beta j\omega} \tag{5.23}$$

$$(5.19) \rightarrow \frac{\Delta I_D}{F} = (k_1 b_1(1-\bar{\theta}) - (k_{-1}b_{-1} - 2k_2 b_2)\bar{\theta})\Delta E_D - (k_1+k_{-1}-2k_2)\Delta\theta \tag{5.24}$$

$$(5.21)\text{et}(5.24) \rightarrow \frac{1}{Z_{F,D}} = F(k_{-1}(b_1-b_{-1})\bar{\theta} + 2k_2 b_2\bar{\theta} - (k_1+k_{-1}-2k_2)\frac{\Delta\theta}{\Delta E_D}) \tag{5.25}$$

Lorsque $\omega \rightarrow \infty$, $Z_{F,D} \rightarrow R_t$.

$$(5.25) \rightarrow \frac{1}{R_t} = F(k_{-1}(b_1-b_{-1})\theta + 2k_2 b_2\theta) \tag{5.26}$$

$$\text{et} \frac{1}{Z_{F,D}} = \frac{1}{R_t} - (k_1+k_{-1}-2k_2)\frac{\Delta\theta}{\Delta E_D} \tag{5.27}$$

En linéarisant l'équation (5.20), on obtient :

$$\Delta\phi_D = k_2 b_2 \bar{\theta} \Delta E_D + k_2 \Delta\theta \qquad (5.28)$$

$$\frac{\Delta\phi_D}{\Delta E_D} = k_2 b_2 \bar{\theta} + k_2 \frac{\Delta\theta}{\Delta E_D} \qquad (5.29)$$

$$\text{d'où } N_D = (k_2 b_2 \bar{\theta} + k_2 \frac{\Delta\theta}{\Delta E_D}) Z_{F,D} \qquad (5.30)$$

A la lumière des études antérieures, nous avons choisi les constantes de vitesses suivantes :

- à pH=0 $\quad k_1 = 10 \exp(19,2.E) \qquad k_{-1} = 15\ 10^{-18} \exp(-19,2.E)$

$$k_2 = 8\ 10^{-4} \exp(7E) \ ; \ \beta = 10^{-8}$$

- à un pH plus élevé (pH≃ 4) :

$$k_1 = 10^4 \exp(19,2.E) \qquad k_{-1} = 15\ 10^{-18} \exp(-19,2.E)$$

$$k_2 = 8\ 10^{-4} \exp(7E)$$

Seul k_1 dépend du pH.

On peut déduire Z_D à partir de la relation (2.55), Cd = 10^{-4}F.

Nous avons porté sur la figure {5.5 } la courbe stationnaire simulée ainsi que les diagrammes Z_D et $2FN_D$ simulés aux différents potentiels pour les deux pH (0 et 4). Nous remarquons alors que pour le pH=0 les diagrammes d'impédance contiennent deux boucles, l'une capacitive et l'autre inductive, les diagrammes de $2FN_D$ relatives aux points a_o, b_o et c_o. c_o comporte une seule boucle dont la taille dépend du potentiel considéré, la limite à haute fréquence croît et le diamètre de cette boucle décroît quand le potentiel devient plus anodique. Nous notons là une nette différence par rapport aux résultats de simulation du mécanisme I. L'influence du potentiel sur le sens du glissement de fréquence pour Z_D et $2FN_D$ est la même pour les deux mécanismes.

Pour le pH≃4 (figure {5.6}) les diagrammes de Z_D aux divers potentiels ne présentent que des boucles capacitives, aux deux premiers points a_4 et b_4 nous avons deux boucles capacitives bien séparées, au point c_4 les deux boucles sont mal séparées et au dernier point, d_4, Z_D contient une seule boucle capacitive. Les remarques faites pour N_D à pH=0 sont aussi valables à pH≃4.

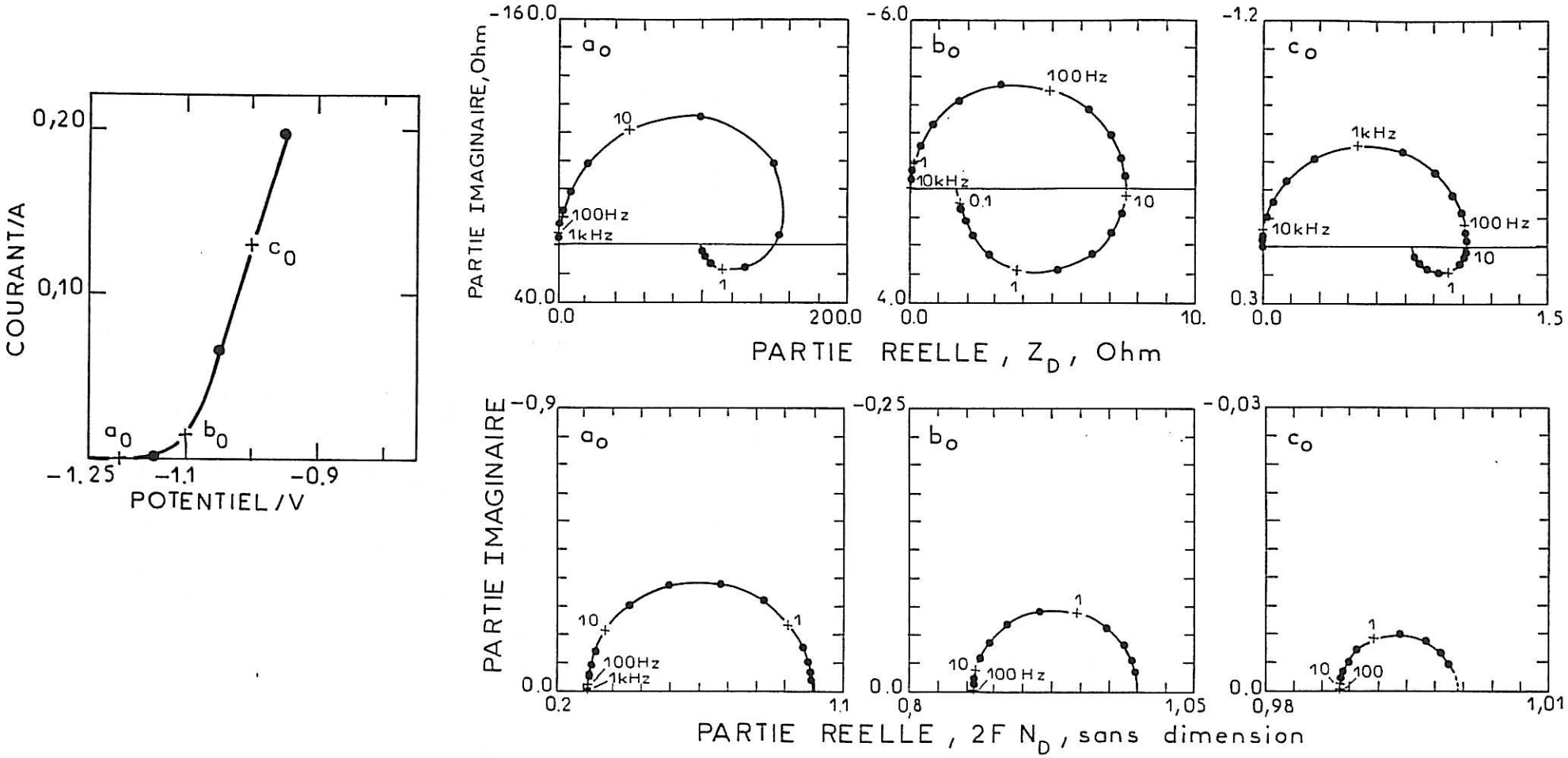


Figure {5.5.} : Simulations numériques : I-E, Z_D et $2FN_D$.

Dissolution du fer avec l'étape catalytique (mécanisme II), les constantes correspondant à la dissolution du pH = 0 : $\beta = 10^{-8}$ mole.cm^{-2}, Cd = 10^{-4} F.cm^{-2}, $k_1 = 10\ \exp(19,2e)$, $k_{-1} = 15.10^{-18} \exp(-19,2E)$, $k_2 = 8.10^{-4}\ \exp(7E)$.

L'origine du diagramme $2FN_D$ est décalée pour faire apparaître les résultats de calculs.

Même présentation que figure {5.3.}.

MECANISME II (Dissolution)

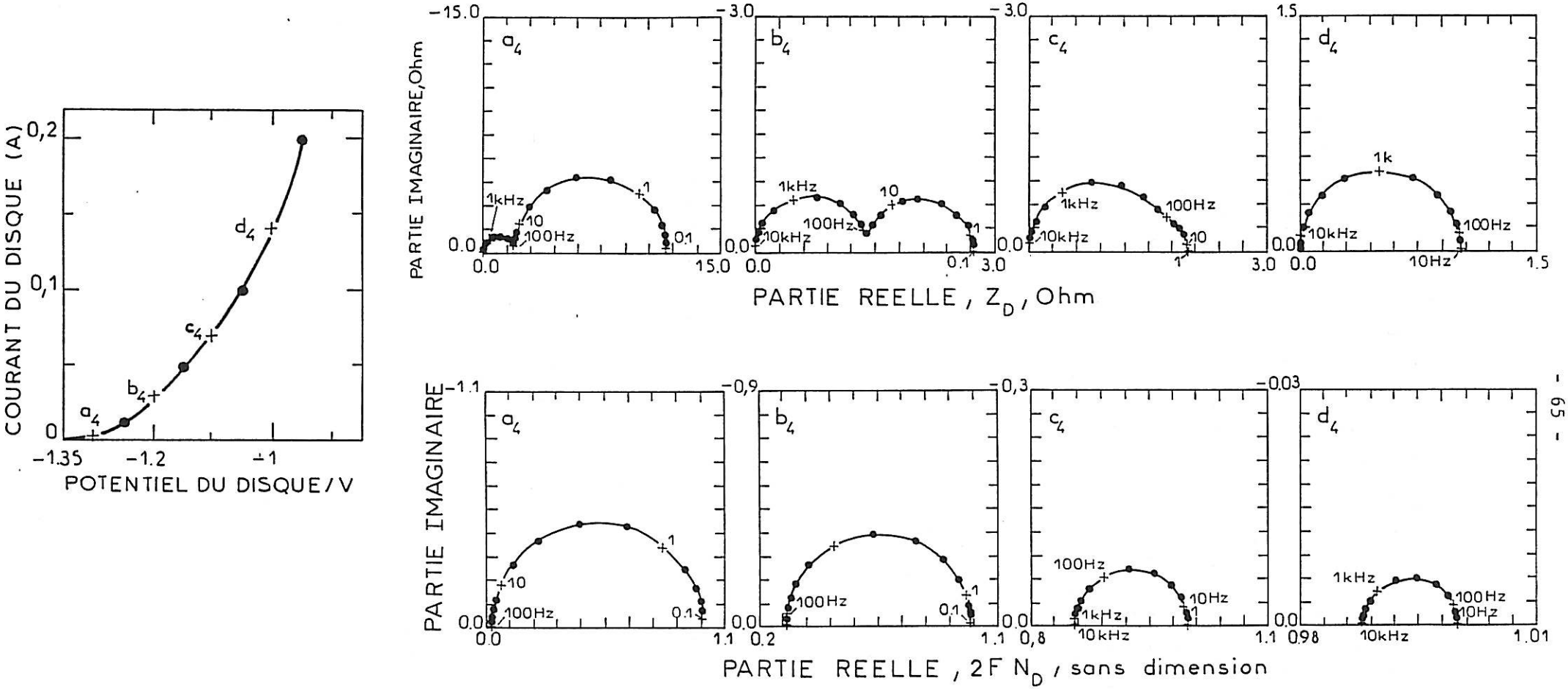


Figure {5.6.} : Simulations numériques : I-E, Z_D et $2FN_D$.

Dissolution du fer avec l'étape catalytique (mécanisme II), constante correspondant à une solution de pH = 4, elles sont identiques à celles de la figure {5.5.} sauf $k_1 = 10^4 \exp(19,2E)$.

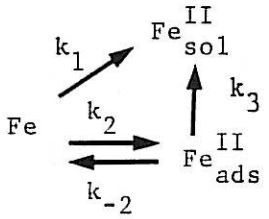
L'origine de $2FN_D$ est décalée pour illustrer les résultats des calculs.
Même représentation que figure {5.3.}.

V.1.2. Modèles de la passivation du Fe en milieu acide :

Le processus de passivation semble être le système le mieux approprié pour l'application de la technique ETDA car il implique nécessairement la coexistence de la formation du film passif et de la dissolution du métal. Nous examinons ici deux modèles de passivation faisant intervenir tous les deux des adsorbats passivants. Le premier modèle est sans doute le plus simple possible car il ne fait intervenir qu'un seul adsorbat bivalent qui peut subir une dissolution chimique correspondant au courant de passivité. La dissolution active se fait en une seule étape sans intermédiaire réactionnel. Le deuxième modèle, bien que très simplifié, est basé sur les travaux du laboratoire, sur la dissolution-passivation du fer effectuée dans le cadre de la thèse de O.R. Mattos <39>.

V.1.2.1. Modèle avec un recouvrement divalent :

Nous l'appelerons mécanisme III, il est décrit par :



< Mécanisme III >

De la même façon que les mécanismes précédents, on a :

1) Bilan de matière : $\beta \frac{d\theta}{dt} = k_2(1-\theta) - (k_{-2}+k_3)\theta$ (5.31)

2) Bilan de charge : $\frac{I_D}{F} = (2k_1+2k_2)(1-\theta) - 2k_{-2}\,\theta$ (5.32)

3) Flux de Fe(II) : $\phi_D = k_1(1-\theta) + k_3\theta$ (5.33)

En régime stationnaire $d\theta/dt = 0$, on a alors :

$$\bar{\theta} = \frac{k_2}{k_2+k_{-2}+k_3} \qquad (5.34)$$

En régime sinusoïdal de faible amplitude :

On déduit à partir des équations (5.31-34) l'expression de $\Delta\phi_D / \Delta I_D$.

En effet :

$$N_D = \frac{\Delta\phi_D}{\Delta I_D} = \frac{\Delta\phi_D}{\Delta E_D} \cdot \frac{\Delta E_D}{\Delta I_D} = \{b_1k_1(1-\bar{\theta})+b_3k_3\bar{\theta}-(k_1-k_3)\frac{d\theta}{dE_D}\}Z_{F,D} \qquad (5.35)$$

où $d\theta/dE_D$ se calcule par l'équation (5.31) comme précédemment :

$$\frac{d\theta}{dE_D} = = \frac{(b_2-b_{-2})k_{-2}+(b_2-b_3)k_3}{k_2+k_{-2}+k_3+j\omega\beta}\ \bar{\theta} \qquad (5.36)$$

et $Z_{F,D}$ est calculé par l'équation (5.32) :

$$\frac{1}{Z_{F,D}} = 2F\ \{\ b_1k_1(1-\bar{\theta})+(b_2-b_{-2})k_{-2}\bar{\theta}+b_2k_3\bar{\theta}-(k_1+k_2+k_{-2})\frac{d\theta}{dE_D} \qquad (5.37)$$

Selon les travaux antérieurs, on choisit les constantes de vitesses suivantes <38> :

$$k_1 = 10^{-6}\exp(10E) \qquad k_2 = 10^{-5}\exp(19,2E)$$

$$k_{-2} = 10^{-8}\exp(-19,2E) \qquad k_3 = 0,2\ 10^{-10}$$

$$\beta = 10^{-8}$$

Dans la discussion qui suit, on ne considère que l'impédance faradique. La capacité de double couche n'est donc pas prise en compte.

La figure { 5.7 } représente la courbe courant-tension calculée ainsi que les diagrammes d'impédance faradique et de $2FN_D(\omega)$ le long de cette dernière dans le domaine de passivation. La courbe I-E se caractérise par une pente négative et les diagrammes $Z_{F,D}$ présentent une seule boucle capacitive. La limite BF (basse fréquence) de $Z_{F,D}$ $-R_p-$ est négative en accord avec la pente de la courbe stationnaire. Les diagrammes, $2FN_D$, ont tous une forme d'un demi-cercle se situant dans le demi plan de partie imaginaire positive. Puisqu'à l'état stationnaire, tout le courant traversant l'interface sert à la formation de Fe^{II}_{sol}, $2FN_D$ tend vers l'unité en basse fréquence. Pour ce qui est de la limite HF (haute fréquence), étant donné que $d\theta/dE$ est nul, $2FN_D(\infty)$ peut être exprimé par :

$$2FN_D(\infty) = \frac{b_1I_1}{b_1I_1+(b_2-b_{-2})I_{-2}+b_2I_3} \qquad (5.38)$$

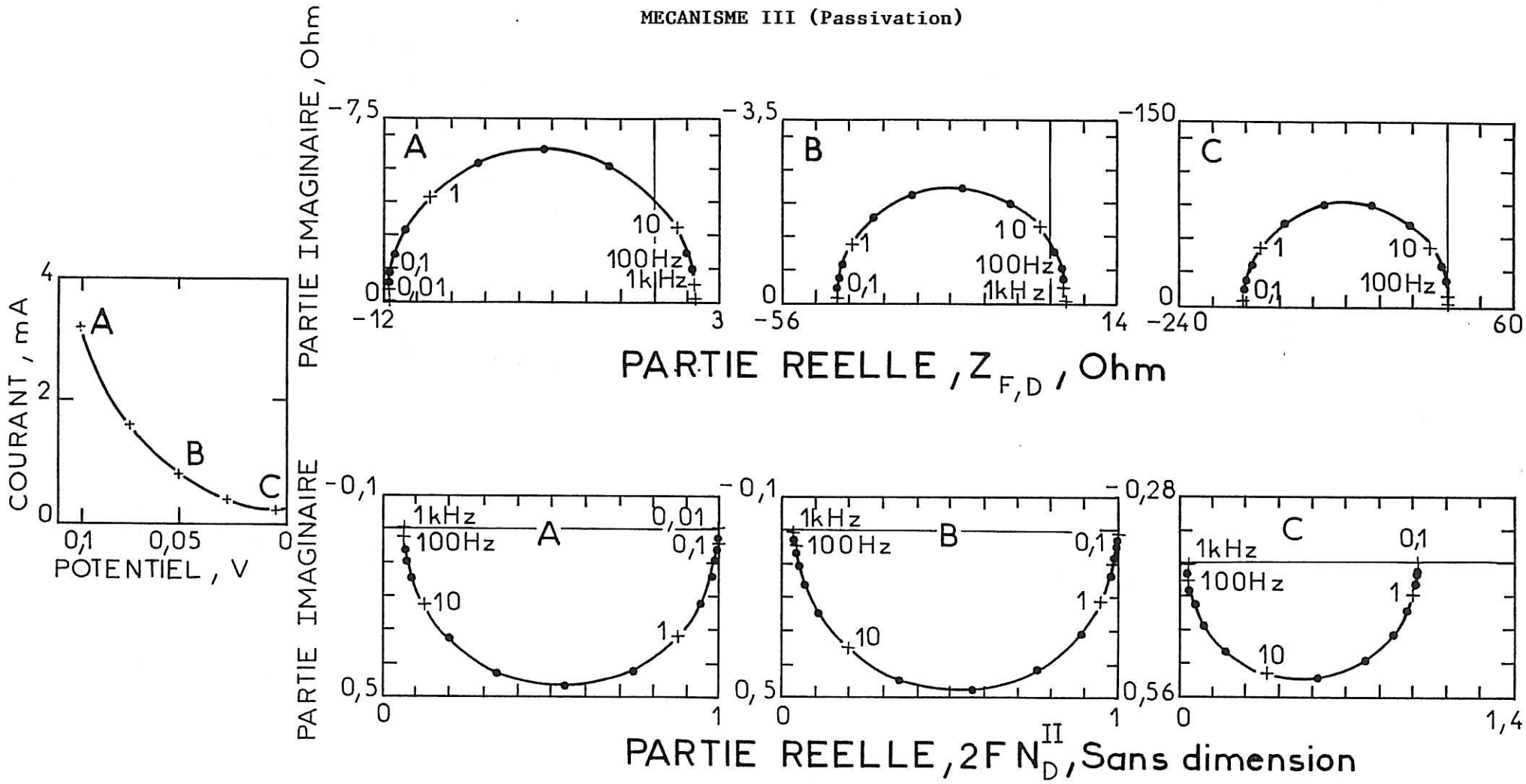


Figure {5.7.} : Simulations numériques : I-E, $Z_{F,D}$ et $2FN_D$.

Passivation avec un seul adsorbat bivalent (mécanisme III) (pas de capacité de double couche dans le modèle).

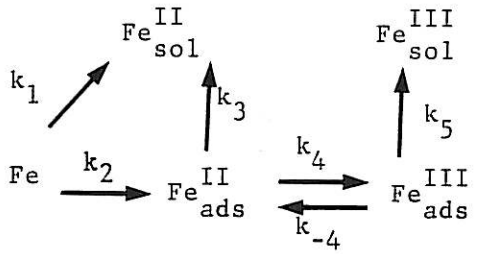
$\beta = 10^{-8}$mole.cm^{-2}, $k_1 = 10^{-6}\exp(10E)$, $k_2 = 10^{-5}\exp(19,2E)$, $k_{-2} = 10^{-8}\exp(-19,2E)$, $k_3 = 0,2.10^{-10}$.

Haut : impédance faradique du disque, bas : coefficient cinétique d'émission.

où I_1, I_3 sont respectivement les courants de formation de Fe^{II}_{sol} à partir de Fe et Fe^{II}_{ads} et I_{-2} celui de la réaction partielle $Fe^{II}_{ads} \rightarrow Fe$. Si cette dernière réaction est rapide, $2FN_D(\infty)$ tend vers zéro. Dans les conditions où I_{-2} et I_3 sont très petits devant I_1, c'est-à-dire à des potentiels très cathodiques par rapport au domaine de la passivation, $2FN_D(\infty) = 1$. En effet, ce modèle ne prévoit pas la formation de l'intermédiaire de réaction par la dissolution active. Dans le domaine passif, $I_3 > I_1$ et I_{-2}, alors $2FN_D(\infty)$ tend vers zéro. Bien que, dans le domaine de passivation l'analyse quantitative nécessite les valeurs de chaque courant, qualitativement on peut conclure que $2FN_D(\infty)$ décroît avec le potentiel. C'est ce que l'on observe effectivement sur les diagrammes calculés : cette limite diminue de 0,03 au point A à 0,019 au point C. On note également que la fréquence caractéristique (correspondant au maximum de la partie imaginaire) de $2FN_D$ coïncide avec celle de $Z_{F,D}$ car les constantes de temps de ces deux grandeurs sont régies uniquement par la relaxation de Fe^{II}_{ads}.

V.1.2.2. Modèle avec deux recouvrements :

Dans ce modèle, on fait intervenir deux adsorbats, l'un bivalent et l'autre trivalent. L'espèce bivalente se dissout soit par un processus chimique (pas de transfert de charge) soit autocatalytiquement. Ce dernier type de réaction est apparenté à celui proposé par Heusler avec l'espèce monovalente pour la dissolution du fer (modèle II précédent). Le schéma réactionnel s'écrit :



< Mécanisme IV >

Comme nous l'avons signalé ci-dessus :
on peut traiter deux cas :

- l'étape $Fe^{II}_{ads} \overset{k_3}{\rightarrow} Fe^{II}_{sol}$ est non catalytique. Le mécanisme sera appelé mécanisme IV.

- l'étape $Fe^{II}_{ads} \overset{k_3}{\rightarrow} Fe^{II}_{sol}$ est catalytique, elle s'écrit alors :

$$Fe + Fe^{II}_{ads} \overset{k_3}{\rightarrow} Fe^{II}_{sol} + Fe^{II}_{ads} + 2e^-$$

C'est le mécanisme IV bis.

Soit θ_1 le recouvrement de Fe^{II}_{ads}, θ_2 celui de Fe^{III}_{ads} et Σ la partie nue du métal : $\Sigma = 1-\theta_1-\theta_2$ (5.39)

Nous allons traiter chacun de ces deux mécanismes séparément.

- Mécanisme IV : Les équations régissant ce mécanisme sont :

Bilan de matière : $$\beta \frac{d\theta_1}{dt} = k_2 \Sigma - (k_3+k_4)\theta_1 + k_{-4}\theta_2 \quad (5.40)$$

$$\beta \frac{d\theta_2}{dt} = k_4\theta_1 - (k_{-4}+k_5)\theta_2 \quad (5.41)$$

Bilan de charge : $$\frac{I}{F} = 2(k_1+k_2)\Sigma + k_4\theta_1 - k_{-4}\theta_2 \quad (5.42)$$

Flux de Fe^{II} : $$\phi_1 = k_1\Sigma + k_3\theta_1 \quad (5.43)$$

Flux de Fe^{III} : $$\phi_2 = k_5\theta_2 \quad (5.44)$$

- Etat stationnaire : $d\theta_i/dt = 0$

$$(5.40) \rightarrow k_2\Sigma = (k_3+k_4)\overline{\theta}_1 - k_{-4}\overline{\theta}_2 \quad (5.45)$$

$$(5.41) \rightarrow k_4\overline{\theta}_1 = (k_{-4}+k_5)\overline{\theta}_2 \quad (5.46)$$

A partir de ces équations, on déduit les relations suivantes :

$$\overline{\theta}_1 = \frac{k_2(k_{-4}+k_5)}{(k_2+k_3)(k_{-4}+k_5)+(k_5+k_2)k_4} \quad (5.47)$$

$$\overline{\theta}_2 = \frac{k_2\ k_4}{(k_2+k_3)(k_{-4}+k_5)+(k_5+k_2)k_4} \quad (5.48)$$

et $$\Sigma = \frac{k_3(k_5+k_{-4})+k_4k_5}{(k_2+k_3)(k_{-4}+k_5)+(k_5+k_2)k_4} \quad (5.49)$$

- Etat non-stationnaire :

En linéarisant les équations (5.40-44), on obtient :

$$\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E_D} = \frac{(j\omega\beta+k_{-4}+k_5)\{A_1+b_2k_5\overline{\theta}_2\}+(j\omega\beta+k_5+k_2)\{A_2-b_4k_5\overline{\theta}_2\}+b_5k_5(k_2-k_4)\overline{\theta}_2}{D} \tag{5.50}$$

$$\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E_D} = \frac{(j\omega\beta+k_2+k_3)\{-A_2+(b_4-b_5)k_5\overline{\theta}_2\}+k_4\{A_1+(b_2-b_4)k_5\overline{\theta}_2\}}{D} \tag{5.51}$$

où $A_1 = (b_2-b_3)k_3\overline{\theta}_1$; $A_2 = (b_{-4}-b_4)k_{-4}\overline{\theta}_2$

et $D = (j\omega\beta+k_2+k_3)(j\omega\beta+k_{-4}+k_5)+k_4(k_2+k_5+j\omega\beta)$

$$\text{d'où } \frac{1}{Z_{F,D}} = F\{2(b_1k_1\Sigma + b_2k_3\overline{\theta}_1) - A_2+(b_4+2b_2)k_5\overline{\theta}_2\} - F\{2(k_1+k_2)-k_4\}\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E_D}$$
$$- F\{2(k_1+k_2)+k_{-4}\}\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E_D} \tag{5.52}$$

Soit N_D^{II} : coefficient cinétique d'émission de Fe^{II}
N_D^{III} : coefficient cinétique d'émission de Fe^{III}

$$N_D^{II} = \frac{\Delta\phi_1}{\Delta I_D} = \frac{\Delta\phi_1}{\Delta E_D}\cdot\frac{\Delta E_D}{\Delta I_D} = \{(b_1k_1\Sigma+b_3k_3\overline{\theta}_1)-(k_1-k_3)\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E_D} - k_1\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E_D}\}\, Z_{F,D} \tag{5.53}$$

$$N_D^{III} = \frac{\Delta\phi_2}{\Delta I_D} = (b_5k_5\overline{\theta}_2+k_5\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E_D})\, Z_{F,D} \tag{5.54}$$

Nous avons choisi les constantes de vitesses de façon à ce que les courbes de polarisation expérimentale et calculée coïncident approximativement.

$k_1 = 10^{-7}\exp(12E)$ $\quad k_2 = 5.10^{-7}\exp(6E)$ $\quad k_3 = 2.10^{-8}$

$k_4 = 3.10^{-9}\exp(19,2E)$ $\quad k_{-4} = 10^{-10}\exp(-19,2E)$ $\quad k_5 = 10^{-10}$ $\quad \beta = 10^{-8}$

Sur la figure { 5.8 }, nous avons représenté la courbe I-E calculée ainsi que les diagrammes $Z_{F,D}$ et $2FN_D^{II}$ simulés en différents points de la courbe stationnaire. Nous remarquons que $Z_{F,D}$ présente deux boucles capacitives, toutefois celle localisée en HF devient à peine visible sur le diagramme C, les deux constantes de temps correspondent à la relaxation de Fe_{ads}^{II} et Fe_{ads}^{III}. A des potentiels fortement anodiques, le taux de recouvrement de Fe_{ads}^{II} devient très petit, alors on n'observe plus sa relaxation dans l'impédance. Quand plusieurs espèces coexistent sur la même surface, l'analyse des constantes de temps devient plus complexe, contrairement à l'exemple donné lors du modèle III. En effet, la constante de temps observée sur la boucle BF correspond à la valeur de k_2/β, constante de temps qui apparaît dans l'expression de $d\theta_1/dE$ lors de la linéarisation de l'équation (5.42), alors que cette boucle est bien due au recouvrement passivant de Fe_{ads}^{III}. L'expression (5.51) montre, en effet, un fort couplage de deux adsorbats. A fréquence nulle, $2FN_D^{II}$ tend vers l'unité même dans le domaine complètement passif où la dissolution se fait essentiellement par la dissolution chimique de Fe_{ads}^{III}. Dans ces conditions, selon notre modèle, la surface serait totalement recouverte par cette espèce passivante ($\theta_2 \simeq 1$). Alors toute modulation du potentiel ne provoque que la modulation de la dissolution en ion ferreux. $2FN_D^{II}$ doit donc tendre vers 1 quelque soit le potentiel. Pour la limite HF de $2FN_D^{II}$, en posant $d\theta_1/dE$ et $d\theta_2/dE = 0$, on a :

$$2FN_D^{II}(\infty) = \frac{b_1 I_1}{b_1 I_1 + b_2 I_3 + \frac{1}{2}(2b_2+b_4) I_5 + \frac{1}{2}(b_4 - b_{-4}) I_{-4}} \qquad (5.55)$$

où I_1, I_3 sont respectivement les courants des réactions de formation de Fe_{sol}^{II} à partir de Fe et Fe_{ads}^{II}, I_{-4} est celui de la réaction partielle $Fe_{ads}^{III} \rightarrow Fe_{ads}^{II}$ et I_5 la dissolution chimique Fe_{ads}^{III}.

Pour les constantes choisies dans notre simulation $I_1 \ll I_3$, on a donc :

$$2FN_D^{II}(\infty) = 0$$

Pour $I_1 > I_3 \gg I_5$ et I_{-4}, c'est-à-dire dans le domaine actif, $2FN_D^{II}(\infty)$ tendra vers 1 pour la même raison que celle donnée ci-dessus sur le modèle III. Dans le domaine de passivité $I_5 > I_3 > I_1$, donc $2FN_D^{II}(\infty)$ tend vers zéro.

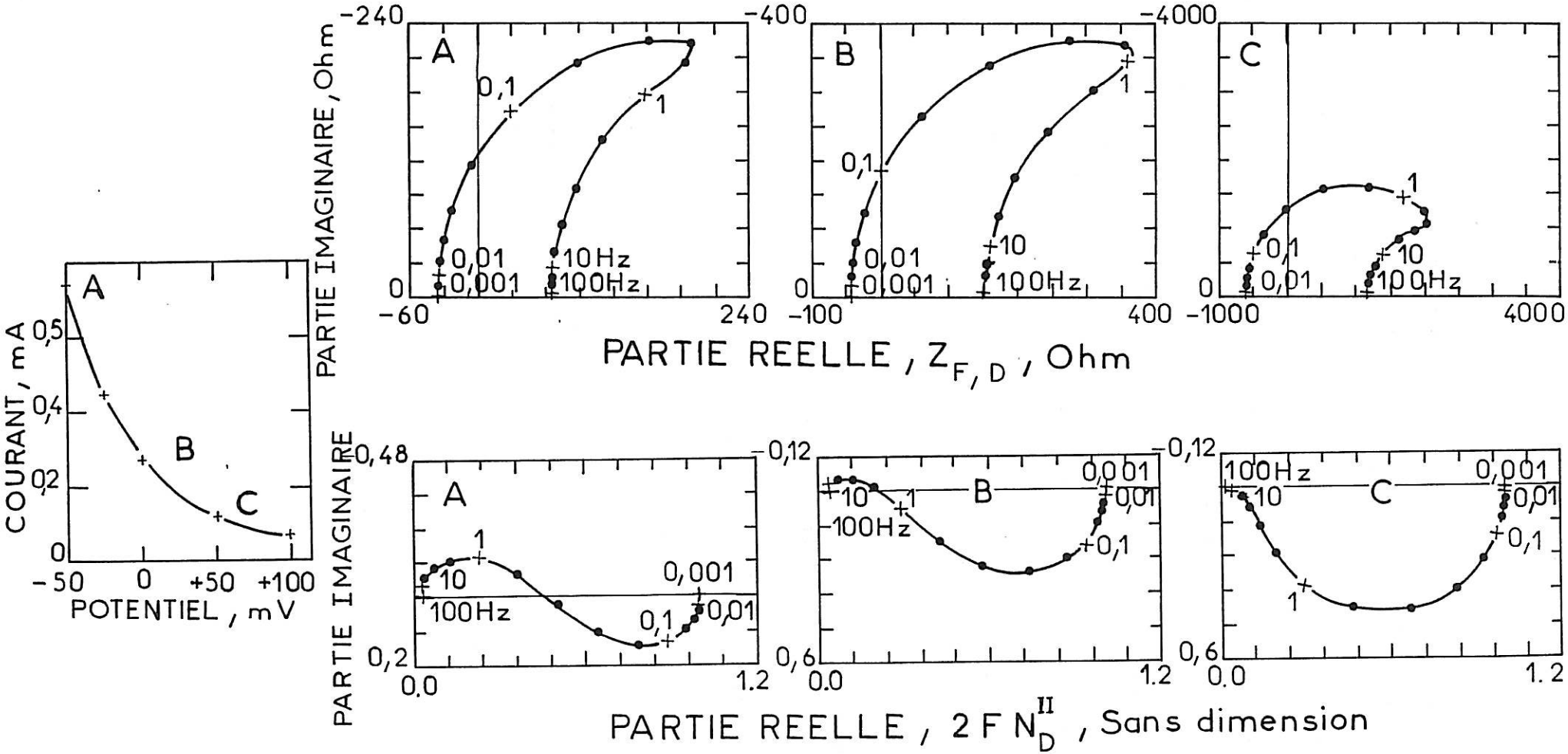


Figure {5.8.} : Simulations numériques : I-E, $Z_{F,D}$ et $2FN_D$.

Passivation du fer avec un adsorbat bivalent et un autre trivalent, avec les dissolutions chimiques (mécanisme IV), constantes cinétiques donnant des caractéristiques proches de la passivation du fer en milieu pH = 0 (pas de capacité de double couche dans le modèle).

$\beta_1 = \beta_2 = \beta = 10^{-8}$ mole.cm^{-2} ; $k_1 = 10^{-7}$ exp(12E) ; $k_2 = 5.10^{-7}$ exp(6E) ; $k_3 = 2.10^{-8}$; $k_4 = 3.10^{-9}$ exp(19,2E) ; $k_{-4} = 10^{-10}$ exp(-19,2E) ; $k_5 = 10^{-10}$. Même présentation que figure {5.7.}.

Enfin, dans le domaine de passivation avec les constantes cinétiques utilisées ici, la dissolution du fer se déroule majoritairement par k_3, c'est-à-dire $I_3 >> I_1$. Alors $2FN_D^{II}(\infty)$ est proche de zéro. Les diagrammes $2FN_D^{II}$ comportent deux boucles, bien que celle située en HF soit à peine visible sur le diagramme C. La boucle HF se situe dans le demi plan supérieur ($Im < 0$) et la boucle BF dans le demi plan inférieur. Lorsque E_D devient plus anodique, la taille de la boucle HF diminue. La boucle HF correspond à la dissolution du fer du type actif comme nous l'avons vu plus haut. Notons toutefois que dans les modèles I et II l'espèce intermédiaire de réaction était Fe_{ads}^{I}. Quand le processus de passivation par Fe_{ads}^{III} apparaît pour des fréquences plus basses, $2FN_D^{II}$ montre une boucle dans le demi plan inférieur ($Im > 0$) comme nous l'avons constaté sur le modèle III. Pour les constantes de temps observées sur $2FN_D^{II}$, nous pouvons formuler la même remarque que pour le modèle III ; elles ont les mêmes valeurs que celles observées dans le diagramme d'impédance.

- Mécanisme IV bis :

Les équations de bilan s'expriment :

Bilan de matière : $$\beta \frac{d\theta_1}{dt} = k_2\Sigma - k_4\theta_1 + k_{-4}\theta_2 \qquad (5.56)$$

$\beta \frac{d\theta_2}{dt}$ est la même que pour le mécanisme IV

Bilan de charge : $$I/F = 2(k_1+k_2)\Sigma + (2k_3+k_4)\theta_1 - k_{-4}\theta_2 \qquad (5.57)$$

Les flux de Fe^{II} et Fe^{III} sont donnés par les relations (5.43) et (5.44).

- Etat stationnaire : $d\theta_i/dt = 0$

$$(5.56) \rightarrow k_2\Sigma = k_4\overline{\theta}_1 - k_{-4}\overline{\theta}_2 \qquad (5.58)$$

$$k_4\overline{\theta}_1 = (k_{-4}+k_5)\overline{\theta}_2 \qquad (5.46)$$

d'où :

$$\overline{\theta}_1 = \frac{k_2(k_{-4}+k_5)}{D1} \qquad (5.59)$$

$$\bar{\theta}_2 = \frac{k_2 k_4}{D1} \tag{5.60}$$

et $$\Sigma = \frac{k_4 k_5}{D1} \tag{5.61}$$

où $D1 = k_2(k_{-4}+k_5)+(k_5+k_2)k_4$

- Etat non stationnaire :

En linéarisant les équations (5.56-57), (5.42) et (5.44-45), on trouve les mêmes expressions pour (5.50) et (5.51) en posant $k_3 = 0$.

Par contre, $1/Z_{F,D}$ est différent de (5.52) et est donné par :

$$1/Z_{F,D} = F\ \{2(b_1k_1\Sigma+b_3k_3\bar{\theta}_1)+(2b_2+b_4)k_5\bar{\theta}_2+(b_4-b_{-4})k_{-4}\bar{\theta}_2\}$$
$$- F\ \{2(k_1+k_2-k_3)-k_4\}\ \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E_D} - F\ \{2(k_1+k_2)+k_{-4}\}\ \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E_D} \tag{5.62}$$

N_D^{II} et N_D^{III} sont exprimés par les équations (5.53) et (5.54) avec $\Delta\theta_i/\Delta E_D$ et $Z_{F,D}$ correspondent au processus catalytique pour k_3.
Nous avons conservé les mêmes constantes de vitesse pour les deux mécanismes IV et IV bis à l'exception de k_3 qui dépend cette fois-ci du potentiel.

$$k_3 = 2.10^{-8}\exp(5E)$$

- La limite HF des diagrammes $2FN_D^{II}$ est donnée par l'expression :

$$2FN_D^{II}(\infty) = \frac{b_1I_1 + b_3I_3}{b_1I_1+b_3I_3+\frac{1}{2}(2b_2+b_4)I_5+\frac{1}{2}(b_4-b_{-4})I_{-4}} \tag{5.63}$$

Comme pour le mécanisme IV, $2FN_D^{II}(\infty) = 1$ en activité et zéro en passivité. Dans le domaine de passivation, la dissolution du fer s'effectue essentiellement par I_3. Par ailleurs, I_5 et I_{-4} ont, avec les constantes cinétiques utilisées ici, le même ordre de grandeur que I_3. Aussi $2FN_D^{II}(\infty)$ vaut quelques dixièmes et décroît avec le potentiel. Enfin, dans ce modèle, la boucle HF liée à la dissolution du fer est nettement plus petite que celle observée sur le modèle IV alors que les k_i ont des valeurs similaires. On peut attribuer cette différence à la dissolution catalysée. En effet, avec ce processus, il n'y a ni consommation ni formation d'espèce Fe_{ads}^{II} lors de l'émission du Fe^{II}.

V.1.3. Alliages binaires (Etat stationnaire) :

Au début des années soixante, quelques idées ont été avancées dans la littérature pour relier la courbe de polarisation d'un alliage binaire BC à celle de chacun de ses composants B et C (voir <40 ,41 ,42 >). Le principe de base est donné par Stern <40> et Mueller <41> et peut être résumé par l'équation :

$$I_{BC} = I_B\, x_o + I_C(1-x_o) \qquad (5.64)$$

où I_{BC} est le courant de l'alliage, I_B et I_C sont respectivement les courants des éléments B et C, x_o et $(1-x_o)$ les fractions de surface occupées par B et C.

Dans le cas où les concentrations superficielles x_o et $(1-x_o)$ sont les mêmes que la matrice de l'alliage x et (1-x), le courant I_{BC} se calcule immédiatement à partir de l'équation (5.64).

Dans le cas d'une dissolution uniforme (par opposition à une dissolution sélective de type Zn-Cu), la concentration de B et C passés en solution doit être la même que celle de l'alliage. La condition pour que la dissolution soit uniforme est donnée par Steigerwald et Greene <42> qui écrivent pour un alliage BC à un potentiel donné :

$$\frac{\text{Nombre d'atomes de "B" passés en solution}}{\text{Nombre d'atomes de "C" passés en solution}} = \frac{x}{1-x} = \frac{\phi_{B,D}}{\phi_C} \qquad (5.65)$$

En utilisant l'ETDA pour étudier les alliages binaires BC lorsque seul B peut être récupéré sur l'anneau avec une réaction où $n_{A,B}$ est connu, I_A peut s'écrire :

$$I_A = n_{A,B}\, F\, \phi_{B,A} \qquad (5.66)$$

et $$I_D = I_{BC} \qquad (5.64)\text{ bis}$$

donc N_S s'écrit : $$N_S = \frac{I_A}{I_D} = \frac{n_{A,B}\phi_{B,A}}{n_C\phi_C + n_B\phi_{B,D}} \qquad (5.67)$$

Tenant compte de la relation (5.65), N_S devient :

$$N_S = \frac{n_{A,B}}{n_C \frac{1-x}{x} + n_B} \quad N_1 \qquad (5.68)$$

Comme au paragraphe II.3.1., on peut montrer que $N_S = N(0)$.
En effet, en réponse à une perturbation de potentiel de très faible amplitude et à $\omega = 0$, on a toujours une dissolution uniforme. On peut écrire que :

$$\Delta(\phi_B/\phi_C) = 0 = \Delta\phi_B/\phi_C - \phi_B/\phi_C^2 \quad \Delta\phi_C$$

d'où $\Delta\phi_B/\Delta\phi_C = \phi_B/\phi_C = \frac{x}{1-x}$ (5.69)

donc $N(0) = N_S = \dfrac{n_{A,B}}{n_C(\frac{1-x}{x})+n_B} \quad N_1$

Connaissant la valence de dissolution de B à partir de la mesure de N_S, nous pouvons déduire n_C par l'expression (5.68).

Exemple 1 : dans le cas du Fe93% Cr7%
Si B s'identifie à Fe et C à Cr ; $n_B = 2$, $n_{A,B} = 1$ ($Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$)
$n_C = 3$ prévoit N_S égal à 0,45 N_1.

Exemple 2 : Fe78% Cr22%
$B \equiv Fe$; $C \equiv Cr$; $n_B = 2$, $n_A = 1$
$n_C = 3$ donne $N_S = 0{,}35\ N_1$.

Ce court paragraphe est limité au comportement stationnaire d'un alliage binaire. Le calcul de la réponse en $N_D(\omega)$ pour A et B ne comporte aucune difficulté de principe quand on dispose d'un mécanisme détaillé.

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux ainsi que les discussions.

DANS TOUT CE QUI SUIT, SAUF MENTION CONTRAIRE, LA REACTION D'ANNEAU EST L'OXYDATION $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$.

V.2. Corrosion - Inhibition :

Afin de lutter contre la corrosion, on peut agir sur le milieu en ajoutant dans la solution agressive un composé qui aura pour effet de ralentir la vitesse des réactions responsables de la corrosion. Ce composé est appelé un inhibiteur de corrosion. Il doit :

- être actif à faible concentration, par exemple 0,1 à 1g/l.
- ne pas modifier sensiblement les propriétés physicochimiques de la solution.
- être facile à mettre en oeuvre.
- être peu onéreux.

Un grand nombre de molécules ont été utilisées selon la nature des milieux corrosifs. On ne dispose pas d'une explication générale de leur mode d'action <43>.

L'inhibiteur de corrosion utilisé dans ce travail est l'alcool propargylique ($HC \equiv C-CH_2OH$, propine 1-ol-3). Il s'agit d'un alcool triplement insaturé très utilisé en milieu acide (décapage) et ayant fait l'objet de très nombreux travaux par des techniques électrochimiques y compris les mesures d'impédance.

Nous avons subdivisé ce sous-chapitre en deux paragraphes, le premier comporte les résultats du régime stationnaire sans et avec inhibiteur, le second regroupe les résultats du régime sinusoïdal au potentiel de corrosion sans et avec inhibiteur.

V.2.1. Régime stationnaire :

V.2.1.1. Courbes de polarisation du Fe en milieu acide :

a) Effet du couplage ohmique :

La courbe de polarisation I_D-E_D recouvrant les domaines d'activité, passivation et passivité est représentée sur la figure {5.9}, courbe 3, ainsi que les courbes I_A-E_D, sans correction du couplage ohmique entre le disque et l'anneau, 1, et avec correction, 2.

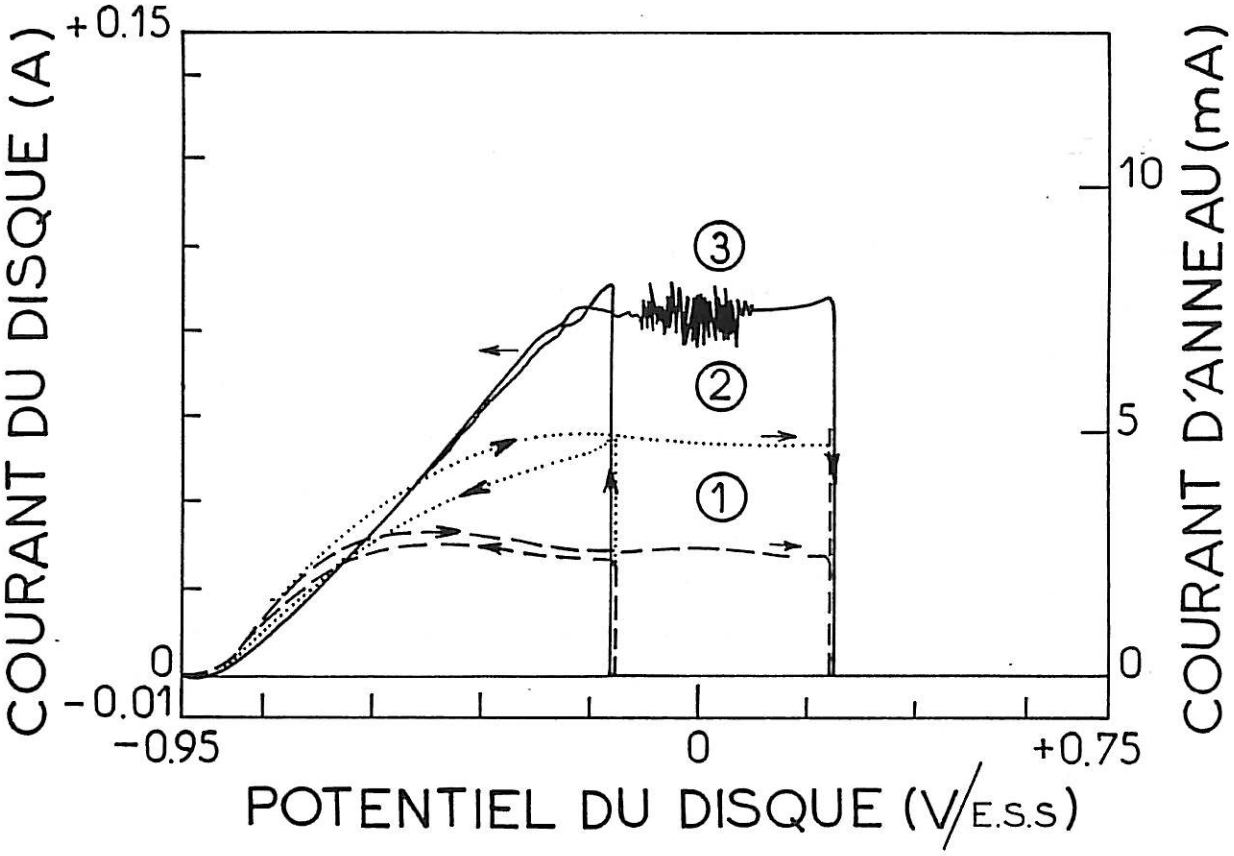


Figure {5.9.} : Courbe de polarisation. H_2SO_4 1M, 1770 rpm, dE/dt = 5,6mV/s. Disque (Fe) : $Fe \rightarrow Fe^{II}$; Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$, E_A = 0,8V/ESS. ③ : Courbe I_D-E_D ; ② : Courbe I_A-E_D avec correction du couplage ohmique entre disque et anneau ; ① : Courbe I_A-E_D sans correction de ce couplage.

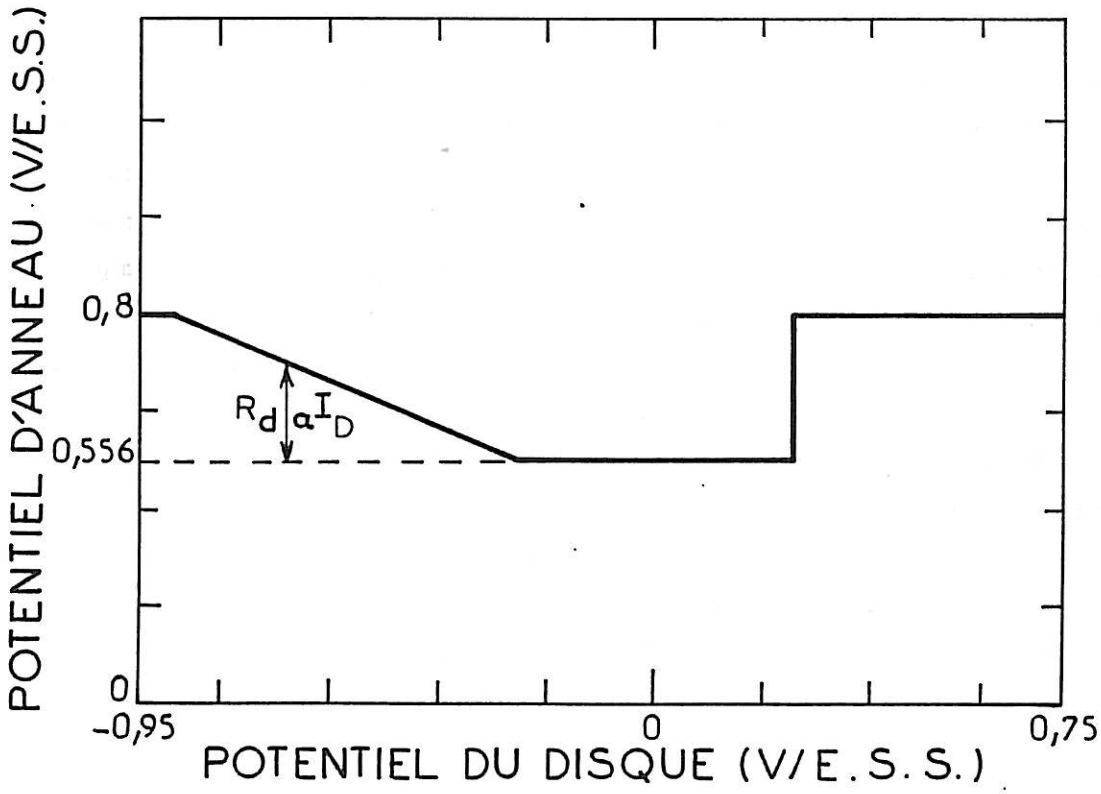


Figure {5.10} : Effet du courant de disque sur le potentiel d'anneau, avec R_V = 0. Voir figure {3.3.}.

Sur la courbe de polarisation, 3, du disque, nous remarquons une croissance linéaire du courant en fonction du potentiel entre -0,95 et -0,2V/ESS, c'est la dissolution du Fe. Entre -0,2 et +0,25V/ESS, la vitesse de la réaction de dissolution est limitée par la diffusion ce qui se traduit par un palier de courant "moyen" (palier d'activité). Sur ce palier, le courant n'est pas stable, les fluctuations sont en général attribuées au fait qu'au voisinage de l'électrode la concentration à saturation des produits de dissolution est atteinte entraînant la précipitation de sulfate ferreux. Ce qui caractérise cette courbe courant-tension, ce sont les transitions brutales de courant au potentiel d'activation (-0,16V/ESS) et de passivation (0,25V/ESS). En effet, quand le potentiel imposé augmente, le courant chute brutalement au potentiel de passivation, la vitesse de dissolution du métal est alors presque nulle. Quand le potentiel imposé décroît, le courant marque un saut brusque au potentiel d'activation. On sait que cette hysterisis est due à la présence de la chute ohmique dans la tension d'électrode <44>. Le seul potentiel ayant un sens électrochimique est le potentiel d'activation qui s'identifie au potentiel de Flade (-0,16V/ESS). C'est au voisinage de ce potentiel que nous analyserons le mécanisme de passivation par la technique ETDA (voir paragraphe V.4.).

Si nous comparons les deux courbes, 1 et 2, nous remarquons qu'en présence du couplage ohmique entre disque et anneau, 1, le palier d'activité est plus bas que sur la courbe corrigée de la contribution de ce couplage, 2. Nous pouvons expliquer cela à l'aide de la relation (2.58). En effet, une forte augmentation du courant du disque (I_D = 87mA) induit un déplacement du potentiel de polarisation d'anneau vers les potentiels moins anodiques d'une quantité E'_A. Dans le milieu d'étude (H_2SO_4 1M) R_{da} = 2,6Ω donc E'_A = 0,224V. Par conséquent, en présence de couplage ohmique, l'anneau au lieu d'être polarisé à 0,8V/ESS ne se trouve qu'à 0,556V/ESS, valeur située bien plus bas qu'au palier de diffusion d'où la diminution de I_A. Sachant qu'il existe un retard de I_A sur I_D dû au temps de transit, quand I_D chute au potentiel de passivation, avant que I_A n'ait le temps de tomber à son tour, l'anneau se retrouve polarisé sur le palier de diffusion ce qui se manifeste par l'apparition d'un pic dans le domaine de passivation de la courbe 1. En fait, la hauteur de ce pic indique la hauteur du palier

d'activité que devrait présenter la courbe 1, s'il n'existait pas de couplage ohmique. Ceci est confirmé par la courbe 2. La figure {5.10} est une représentation schématique montrant les variations de E_A, en présence du couplage ohmique entre disque et anneau ($R_V = 0$), dans les conditions de la figure {5.9 }.

Si nous comparons les courbes 2 et 3, nous pouvons remarquer que le profil de I_A-E_A suit celui de I_D-E_D mise à part l'absence des fluctuations sur la courbe 2. Celles-ci peuvent ne pas correspondre à l'émission brutale de Fe^{II} en solution, ou bien elles sont filtrées par la réponse en fréquence de $N_t(\omega)$. On remarque que le coefficient $2N_S$ est nettement inférieur au coefficient calculé ($N_1 = 0,48$). Pour mettre en évidence ce déficit de récupération sur l'anneau en fonction du potentiel du disque, nous avons porté les variations de N_S en fonction de E_D sur la figure {5.11}. La courbe b présente deux parties, entre -0,85 et-0,8V/ESS (au voisinage du potentiel de corrosion) N_S est constante, $2N_S = 2I_A/I_D = 0,48$, au-delà de -0,8V N_S décroît avec une allure hyperbolique et se stabilise dans le domaine du palier de diffusion. On s'est assuré de ce que les effets provenant de la dissolution du disque (effets hydrodynamiques, chute ohmique) ne sont pas l'origine de ce comportement. Une consommation de métal de 0,5mm donne une erreur de 7% par défaut sur N_S. Des essais avec les systèmes d'étalonnage Ni-Pt ont confirmé cette conclusion.

Une explication de ce comportement pouvait être une modification de la nature chimique des espèces produites sur le disque en fonction du potentiel E_D. Aucune émission de Fe^{III} n'ayant été décelée et la valence de dissolution restant égale à 2 dans tout le domaine, il ne peut donc s'agir que de composés du fer divalent. Ces résultats suggèrent alors qu'il y a une modification des espèces ferreuses émises par le disque, en accord avec les mécanismes de dissolution du fer dans ce milieu établis par une analyse approfondie de l'impédance en fonction du potentiel et du pH <38>.

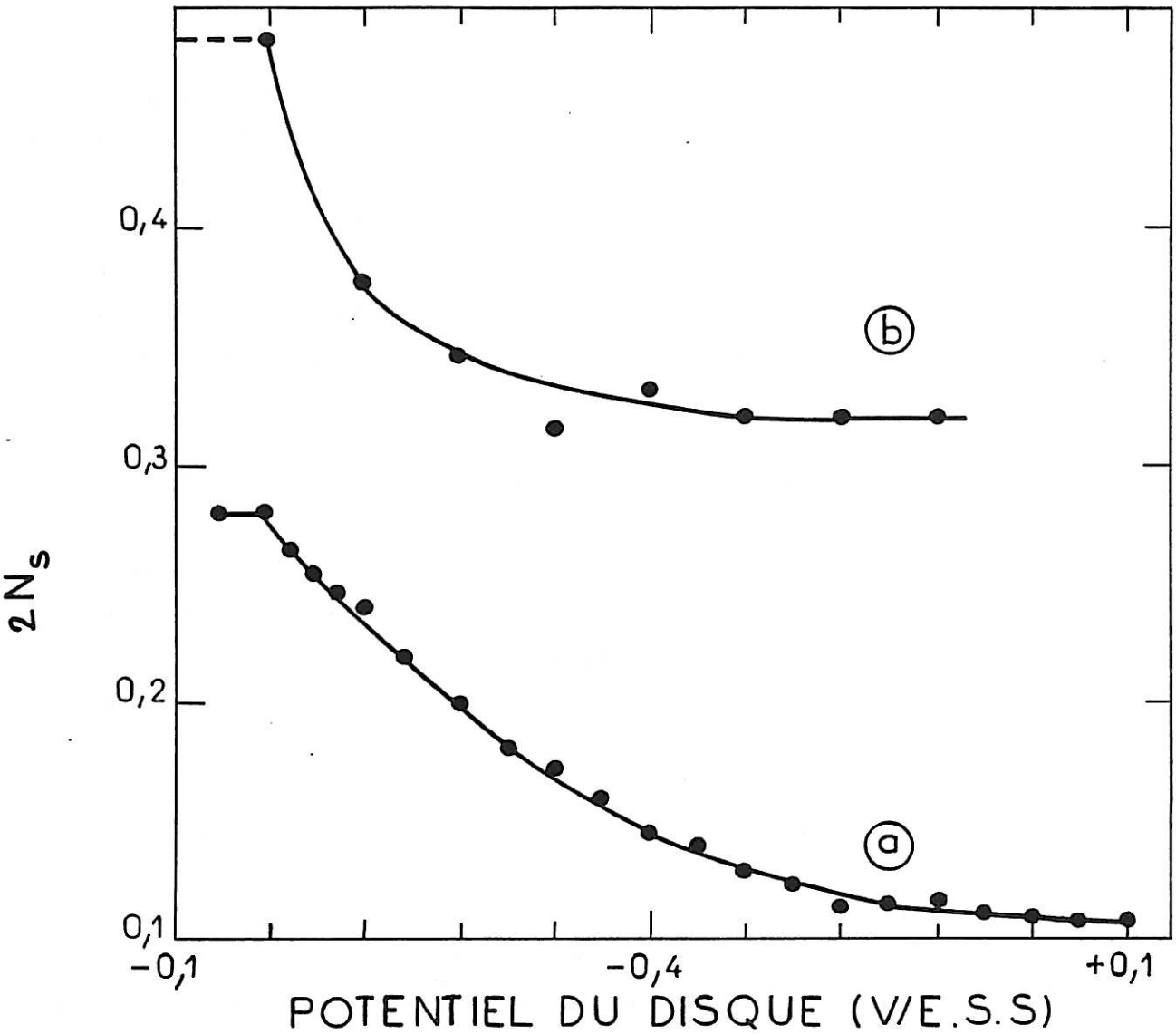
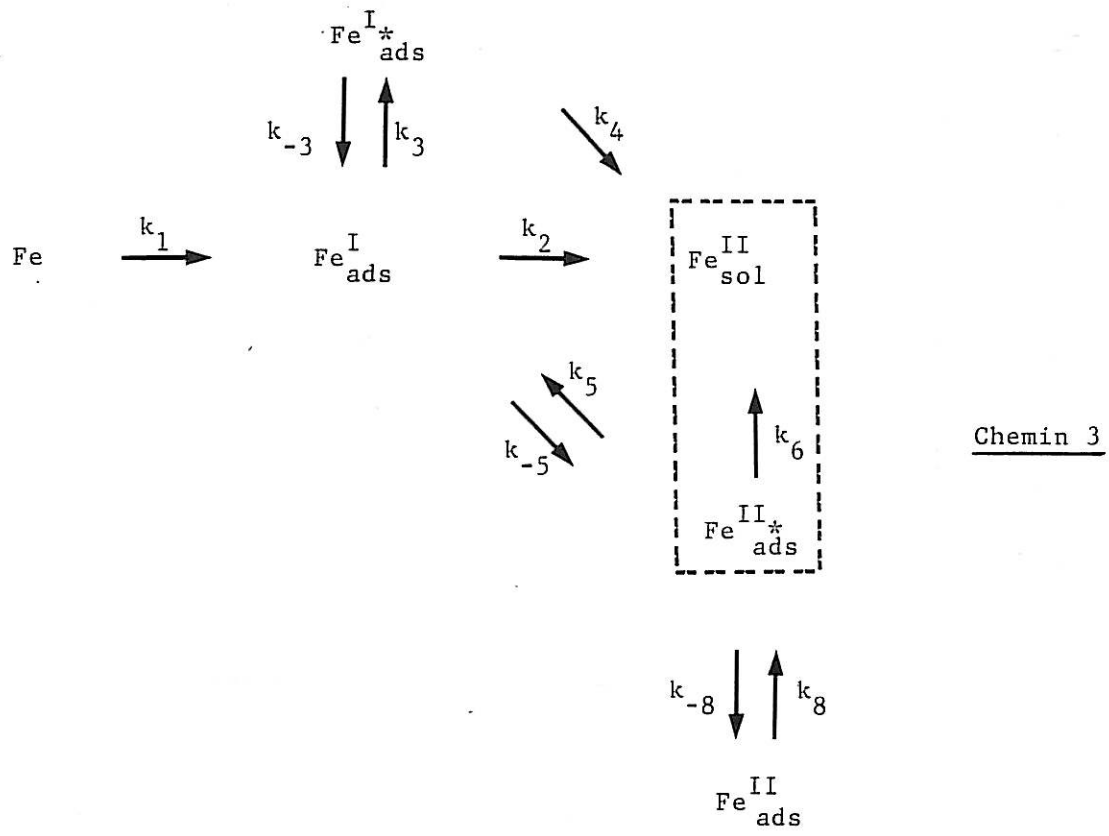


Figure {5.11.} : Variation de N_S en fonction de E_D dans H_2SO_4 1M.

Disque (Fe) : $Fe \rightarrow Fe^{II}$

Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$; E_A = 0,8V/ESS

(a) : 1770 rpm ; (b) : 480 rpm



Selon ce schéma réactionnel un chemin de dissolution en parallèle (chemin 3) sur le mécanisme de Bockris ($Fe \rightarrow Fe^{I}_{ads} \rightarrow Fe^{II}_{sol}$) prend un poids croissant quand augmentent la tension anodique et le pH <38>. La figure {5.12}a permet de vérifier que N_S décroît également de façon spectaculaire avec le pH d'un mélange (H_2SO_4, Na_2SO_4). En représentant N_S en fonction du potentiel de disque pour chaque pH, figure {5.12}b, on remarque bien les deux effets de E_D et du pH sur N_S qui s'ajoutent. Nous reviendrons sur ce point lors de l'exposé des résultats en régime sinusoïdal.

b) Effet d'usure du disque :

Nous souciant d'un possible artefact lorsque l'on trouve des N_S faibles à des courant forts, nous avons testé l'effet du recul de la surface du disque par dissolution. Pour cela, nous avons procédé à une voltamétrie cyclique sur le disque (deux cycles successifs sans repolir l'électrode) à une vitesse de balayage lente (5mV/s). Les courbes I_D-E_D (a) et I_A-E_D (b) correspondantes sont représentées sur la figure {5.13}.

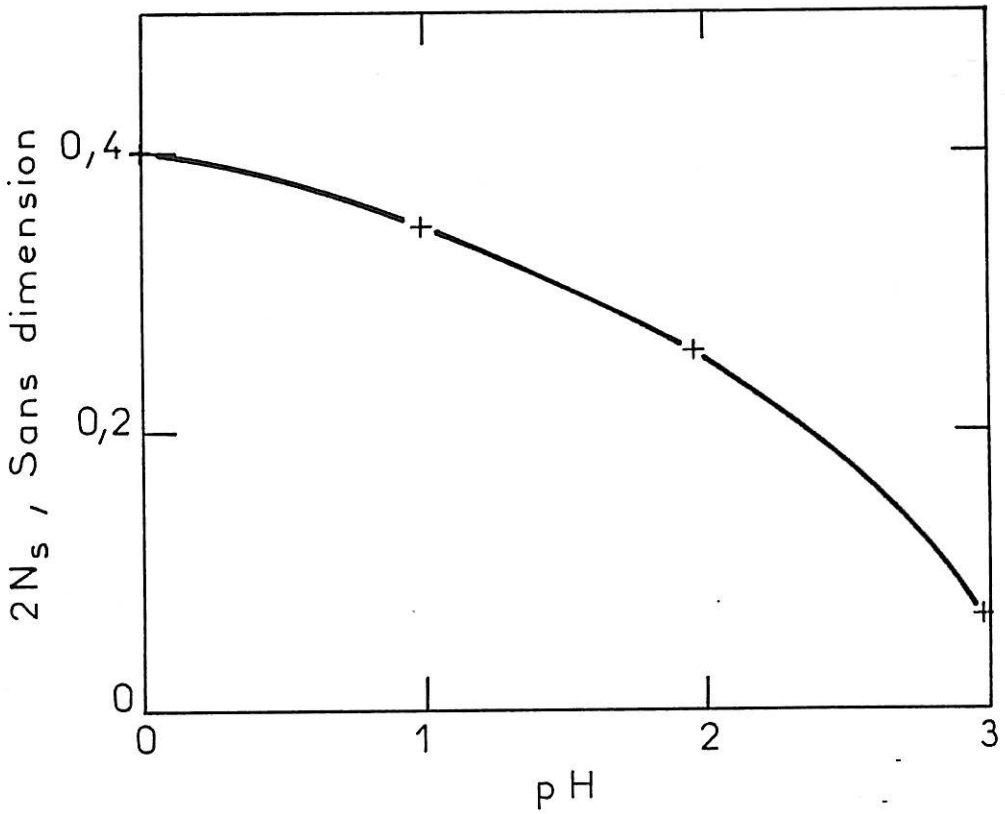


Figure {5.12.} a : Variation de N_S en fonction du pH.
$(H_2SO_4 + Na_2SO_4)$1M, 900 rpm. Disque (Fe) : $Fe \rightarrow Fe^{II}$, I_D = 100µA
Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$, E_A = 0,8V/ESS.

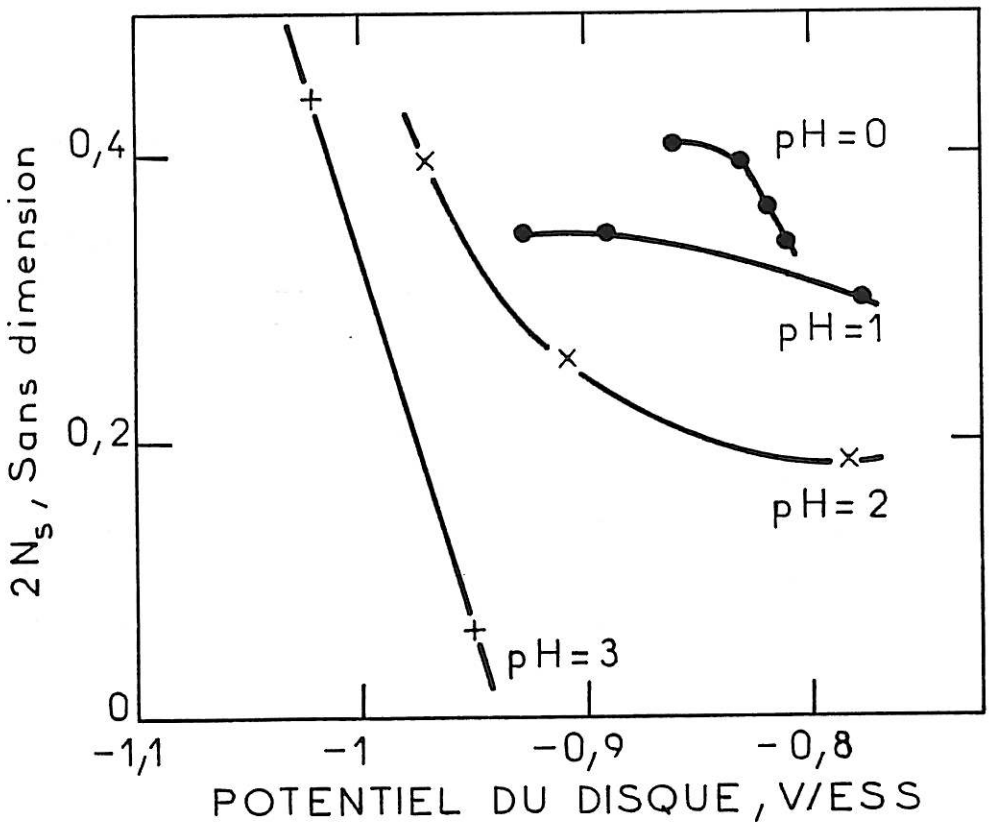
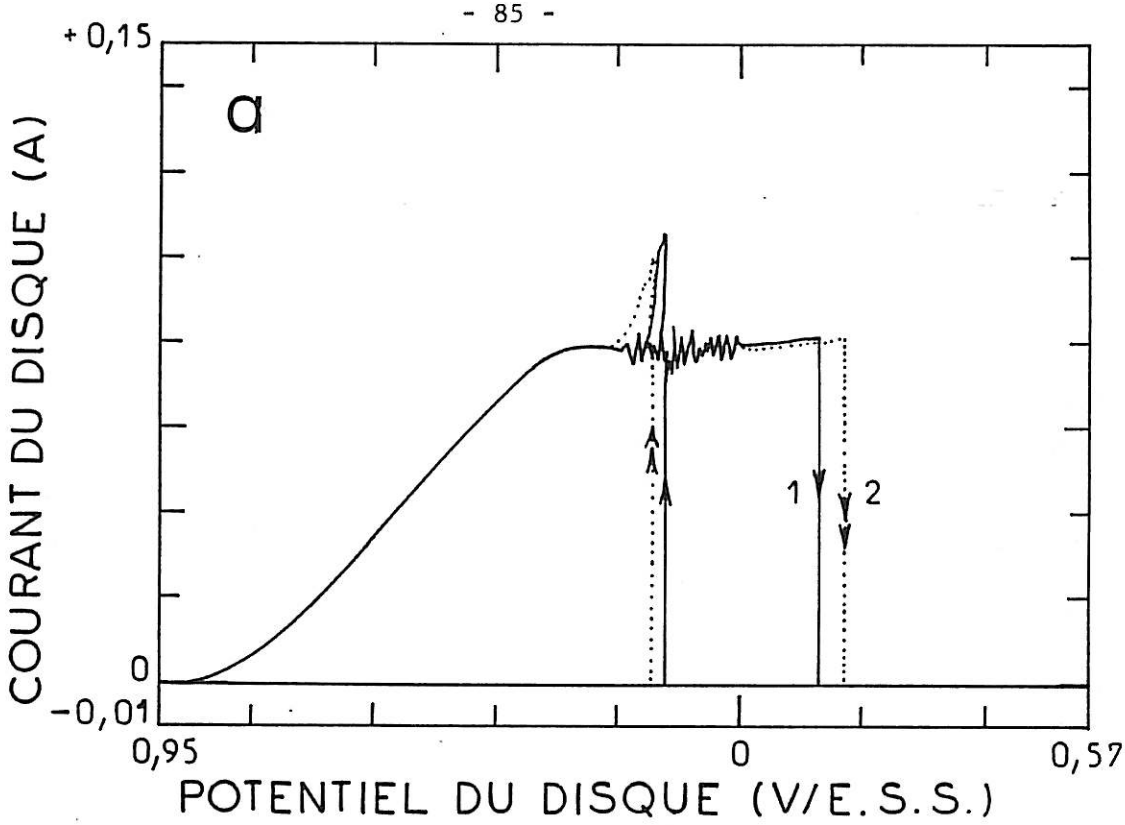


Figure {5.12.} b : Variation de N_S en fonction du potentiel et du pH.
$(H_2SO_4 + Na_2SO_4)$1M, 900 rpm, E_D non corrigé de chute ohmique.
Disque (Fe) : $Fe \rightarrow Fe^{II}$; Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$, E_A = 0,8V/ESS.



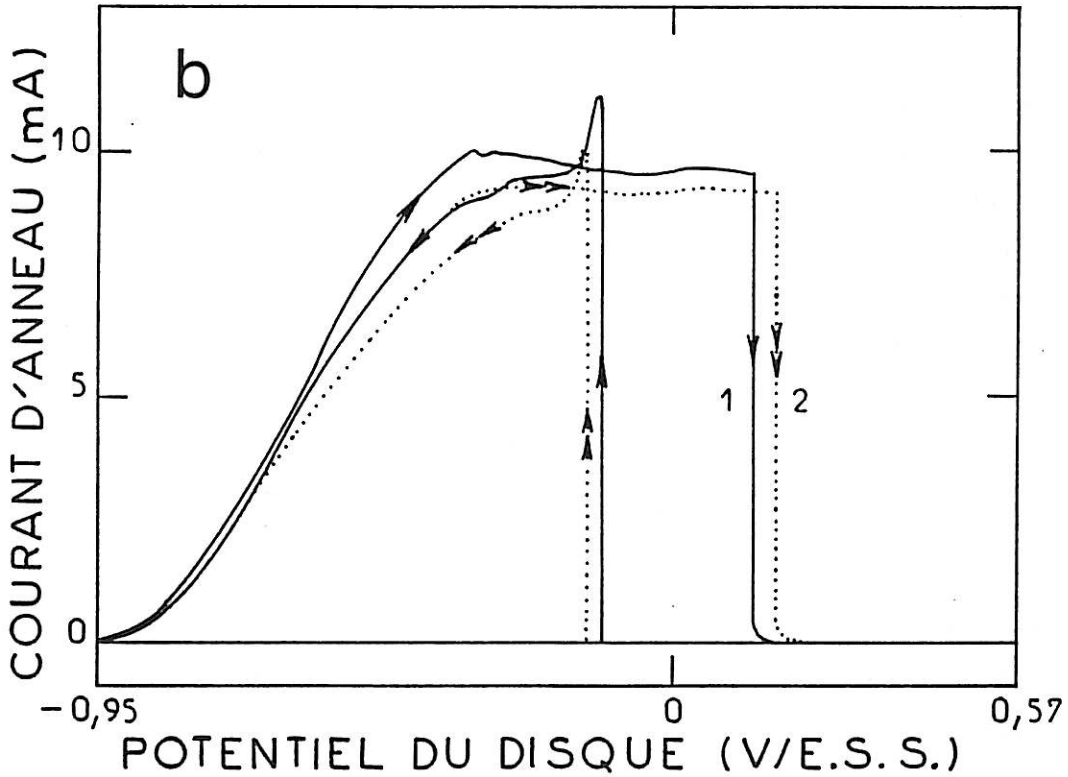


Figure {5.13.} : L'effet de recul de la surface du disque par dissolution.
H_2SO_4 1M, 1770 rpm, dE/dt = 5,6mV/s.
1 : 1er cycle de balayage ; 2 : 2e cycle.
Disque (Fe) : $Fe \rightarrow Fe^{II}$; Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$, E_A = 0,8V/ESS.
a) Courbe de polarisation du disque ; b) I_A-E_D

Nous remarquons une bonne reproductibilité dans les courbes I_D-E_D. Seul le potentiel de passivation croît et le potentiel de dépassivation décroît avec la dissolution du disque à cause de l'augmentation de la résistance d'électrolyte due au cylindre d'électrolyte ayant pris le plan du métal consommé. Les courbes I_A-E_D montrent que I_A baisse de 7% d'un cycle à l'autre par conséquent N_S diminue du même pourcentage. Cet effet est loin d'être suffisant pour expliquer le comportement observé sur N_S. A partir des courbes I_A-E_D, nous pouvons conclure également que R_{da} ne dépend presque pas du recul de la surface du disque puisque le pic de I_A, révélateur du couplage ohmique au moment de la passivation, n'apparaît pas sur la courbe correspondant au second cycle.

c) Influence de la vitesse de rotation :

A un potentiel E_D constant, N_S décroît avec Ω, comme on le note sur la figure {5.14}. Cet effet n'est pas restreint à un potentiel mais s'étend sur tout le domaine de la dissolution active, figure {5.11}a et b. Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse d'un changement de nature des espèces générées par la dissolution en fonction de E_D qui s'accompagnent d'une réaction chimique homogène restituant l'espèce produite majoritairement à basse densité de courant et à pH acide. Albery et coll. < 8> ont traité le cas d'une réaction homogène détruisant l'espèce formée sur le disque avec une vitesse k (voir paragraphes II.1.1.3. et II.2.1.a). Dans l'hypothèse d'anneau fin-entrefer fin, le coefficient de capture est alors diminué selon la relation :

$$N_K = \frac{N_1}{1 + 1.28(Sc)^{1/3}\frac{k}{\Omega}} \qquad (5.70)$$

Le cas envisagé, où à l'inverse, l'espèce captée sur l'anneau est produite par une réaction chimique homogène aux dépens de celle produite par le disque. On peut cependant utiliser directement leur résultat en remarquant que :

Si B est l'espèce considérée par ces auteurs de concentration c, on a :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial c}{\partial x} - v_r \frac{\partial c}{\partial r} - kc \qquad (5.71)$$

D_B : Coefficient de diffusion de l'espèce B.

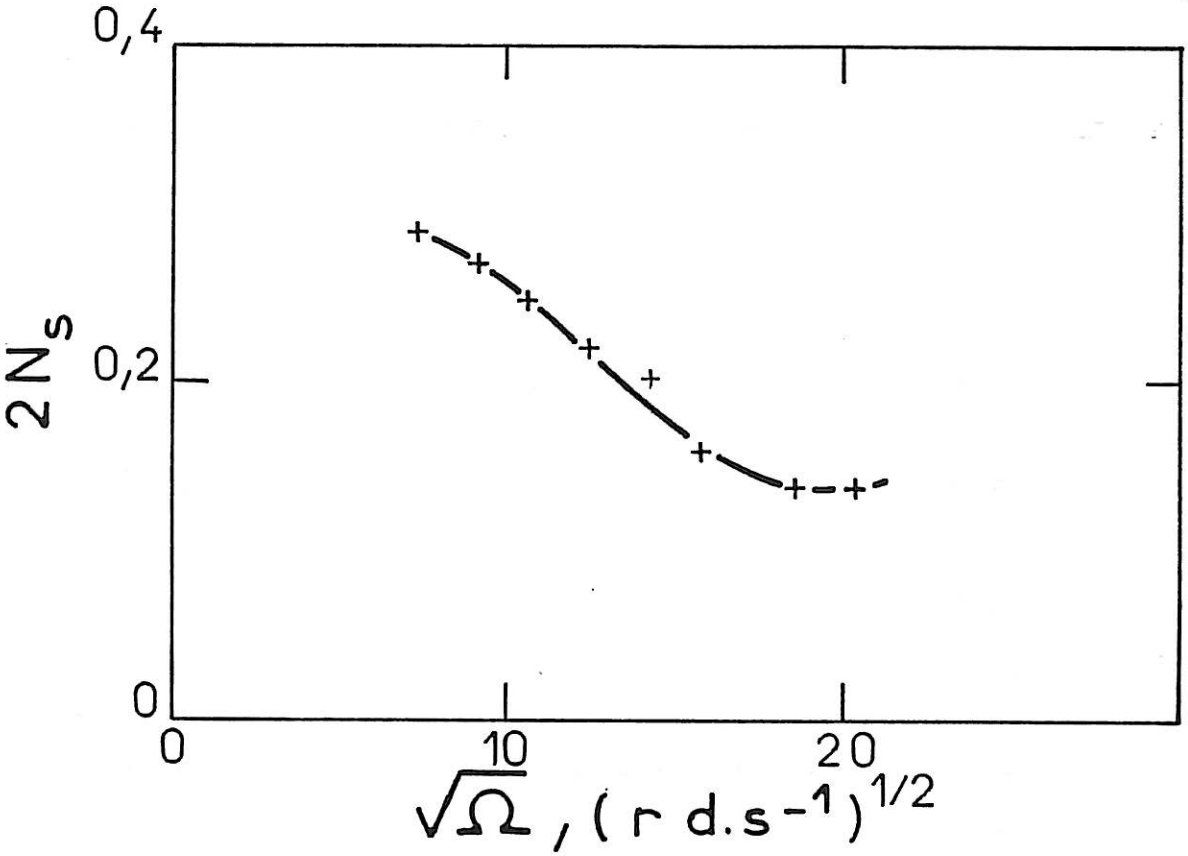


Figure {5.14} : Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur N_S.
H_2SO_4 1M. Disque (Fe) : $Fe \rightarrow Fe^{II}$; E_D = -0,2V/ESS
Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$; E_A = 0,8V/ESS

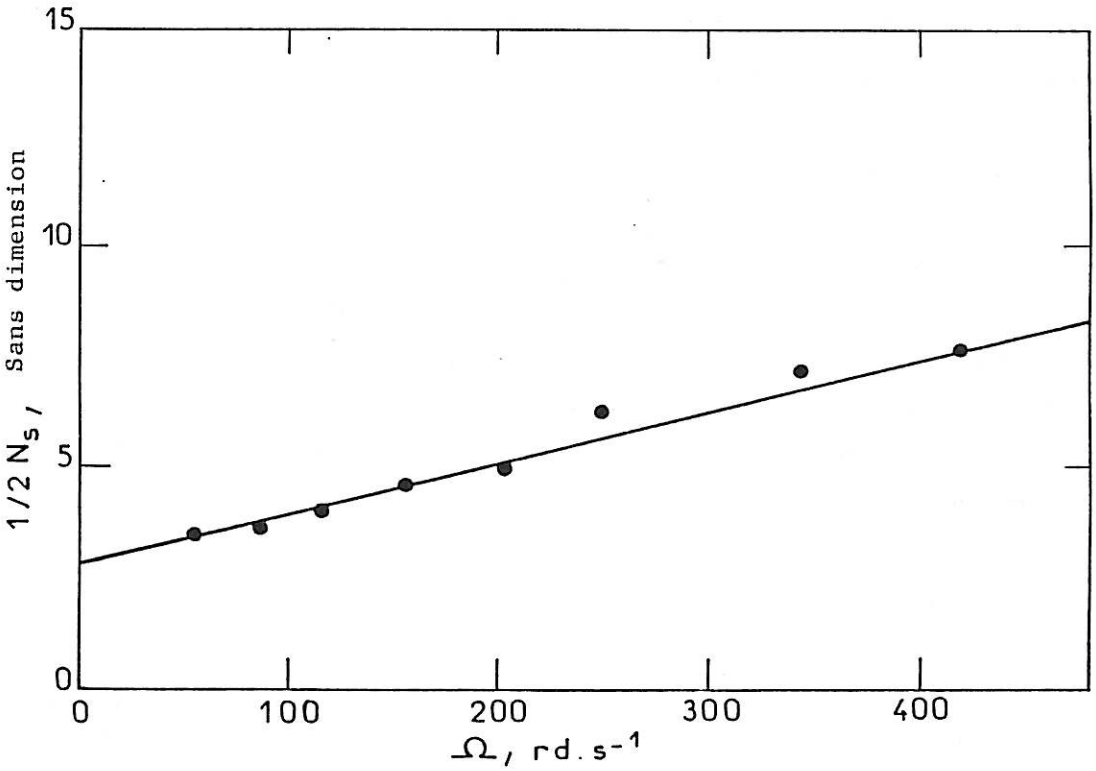


Figure {5.15.} : Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur N_S.
Conditions expérimentales : voir figure {5.14.}.

Si C est l'espèce produite à partir de B par réaction chimique de concentration c' :

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial c'}{\partial x} - v_r \frac{\partial c'}{\partial r} + kc \qquad (5.72)$$

D_c : coefficient de diffusion de l'espèce C.

En sommant les deux relations (5.71) et (5.72), si $D_B = D_c = D$:

$$\frac{\partial(c+c')}{\partial t} = \frac{D\ \partial^2(c+c')}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial(c+c')}{\partial x} - v_r \frac{\partial(c+c')}{\partial r} \qquad (5.73)$$

La somme (c+c') obéit donc à l'équation de l'électrode disque-anneau sans réaction chimique qui correspondrait à N_1, si B et C sont réoxydés tous deux sur l'anneau ou si k très grand (couche de réaction << couche de diffusion), on a donc

$$N_1 = N_K^B + N_K^C \qquad (5.74)$$

où N_K^B est le coefficient de capture stationnaire en présence de réaction chimique ; l'espèce produite par le disque B subit la réaction chimique et elle même récupérée sur l'anneau. N_K^C est le coefficient de capture stationnaire en présence de réaction chimique ; B produit C par réaction chimique qui sera récupéré sur l'anneau.

En tenant compte de (5.70), on a donc :

$$N_K^C = N_1 - N_K^B = \frac{N_1}{1 + \frac{1}{1,28} Sc^{-1/3} \frac{\Omega}{k}} \qquad (5.75)$$

La figure {5.15} donne la représentation $(2N_S)^{-1}$ en fonction de Ω pour des vitesses entre 520 et 4000 r.p.m. . On obtient une droite assez satisfaisante compte tenu des erreurs sur la détermination de N_S. Une régression linéaire donne :

$k = 14$ mole.s^{-1}

V.2.1.2. Courbes de polarisation du Fe en milieu acide + inhibiteur :

Nous avons procédé par balayage galvanostatique sur le disque. Seul ce type de balayage permet de tracer la courbe sans observer d'artefact.

La figure {5.16} représente les courbes de polarisation I_D-E_D en trait plein et I_A-E_D en tirets, à deux vitesses de balayage distinctes (v_1 = 20,3µA/s et v_2 = 2,1µA/s).

Les courbes I-E présentent des hystéresis c'est-à-dire que les courbes correspondant au balayage anodique, de -0,865 à -0,83V/ESS (courbe aller) se situent en dessous de celles correspondant au balayage cathodique (courbe retour). Ce phénomène a été étudié et relié à un processus d'adsorption-désorption de l'inhibiteur <45>. Il est également établi qu'il est responsable de l'existence d'une grande boucle inductive dans le diagramme de Nyquist de l'impédance <46>. Toutefois, le tracé galvanostatique permet d'obtenir une meilleure description de la cinétique.

Pour le tracé aller, entre -0,865 et 0,84V, on observe une augmentation rapide du potentiel, ce qui signifie que la surface de l'électrode est presque entièrement recouverte par l'inhibiteur d'où le comportement de l'électrode bloquante. On observe ensuite une augmentation rapide du potentiel, même avec la forme en S de la courbe I_D-E_D, ce qui correspond alors à la désorption rapide de l'inhibiteur. Cette allure particulière de la courbe est spécifique à la régulation galvanostatique. Pendant le tracé retour, l'inhibiteur se réadsorbe sur la surface de l'électrode. Si l'on compare la courbe I_D-E_D de ces deux vitesses, I_D a la même valeur à E_D = -0,841V. A des potentiels plus anodiques, I_D est plus grand pour un tracé lent dû à la désorption plus importante pendant le tracé aller, libérant une aire anodique plus importante. Pour des potentiels plus cathodiques que ce potentiel (-0,841V), I_D est plus petit pour le tracé lent. Le taux de recouvrement par l'inhibiteur devient alors plus grand.

Le profil des courbes I_A-E_D est comparable à celui des courbes I_D-E_D, cependant nous ne pouvons pas donner une analyse quantitative rigoureuse de ces courbes car nous ne connaissons pas la valeur du courant de fond de I_A, tout ce que nous pouvons comparer ce sont les N_S déduits à partir des hauteurs des pics par les rapports :

$$2N_{S1} = \frac{\phi_{A1}}{\phi_{D1}} = \frac{2h_{A1}}{h_{D1}} = 0,28 \quad \text{et} \quad 2N_{S2} = \frac{\phi_{A2}}{\phi_{D2}} = 0,27$$

qui sont nettement inférieurs à la valeur prévue par la théorie (N_I = 0,48).

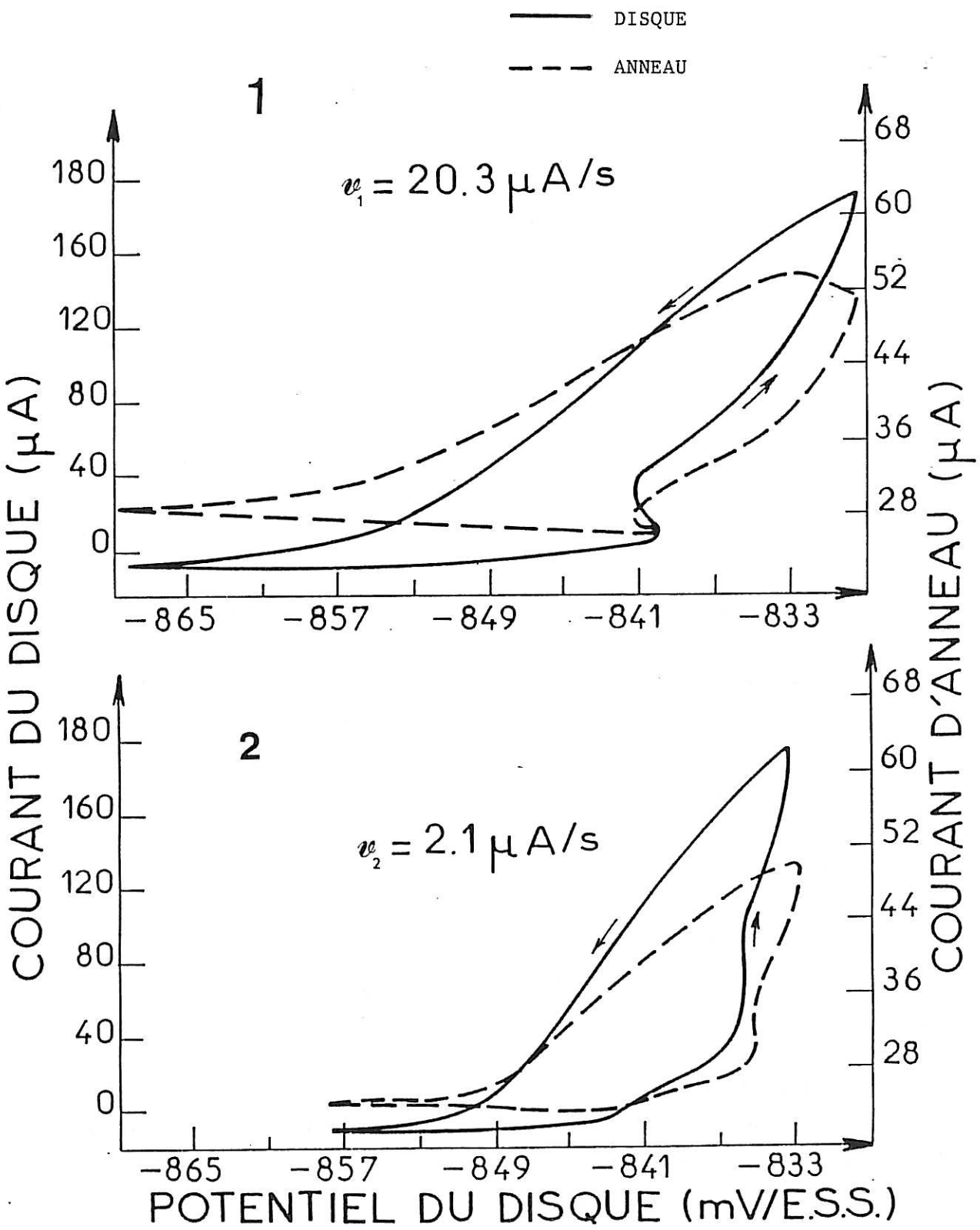


Figure {5.16.} : Courbe de polarisation au voisinage du potentiel de corrosion.

H_2SO_4 1M + alcool propargylique 10^{-2}M, 600 rpm.

Disque (Fe) : Balayage galvanostatique, 1) 20,3μA/s ; 2) 2,1μA/s

Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$, la contribution de $2H^+ \rightarrow H_2$ semble négligeable, E_A = 0,8V/ESS.

Nous remarquons également sur la figure {5.16}2 que lorsque le balayage cathodique commence (I_D décroît), le courant d'anneau continue à croître et n'atteint son maximum qu'à E_D= -0,833V. Ce décalage correspond à un retard du courant d'anneau de 1s sur le courant de disque, bien supérieur au temps de transit (58ms). Il ne peut donc trouver son origine que dans le processus d'adsorption-désorption de l'inhibiteur à la surface du disque. La désorption d'inhibiteur continue même après le retour du potentiel, donc l'aire correspondant à la dissolution du fer continue à croître.

Nous pouvons conclure que l'application de l'ETDA en régime stationnaire ou potentiocinétique n'est pas très rigoureuse à cause du courant de fond difficile à éviter en corrosion, par contamination de la solution par les ions Fe^{II}. Une étude en régime sinusoïdal semble alors plus intéressante.

V.2.2. Régime non-stationnaire :

V.2.2.1. Corrosion :

Le phénomène de corrosion correspond à l'attaque des matériaux par les agents chimiques qui les environnent. Pratiquement tous les cas de corrosion peuvent être décrits ou expliqués à partir des concepts électrochimiques.

Ainsi, la réaction fondamentale décrivant la corrosion du fer en milieu acide est la réaction anodique :

$$Fe \rightarrow Fe^{II} + 2e^-$$

donnant lieu à une composante alternative ΔI_a ;
à laquelle est couplée la réaction cathodique qui est ici la réduction de H^+ :

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow \overline{H_2}^{\uparrow}$$

donnant lieu à une composante alternative ΔI_c.

Le courant alternatif du disque peut s'écrire :

$$\Delta I_D = \Delta I_a + \Delta I_c \qquad (5.76)$$

Afin d'évaluer les possibilités de l'oxydation de H_2 sur l'anneau simultanément à celle de Fe^{II}, nous avons mesuré le coefficient de capture $N(\omega)$ ainsi que l'impédance du disque dans l'acide sulfurique molaire à 900 rpm. Les résultats de mesure ($Z_D(\omega)$ et $N(\omega)$) ainsi que $2FN_D(\omega)$ sont représentés sur la figure {5.17}; 1 : Z_D ; 2 : $N(\omega)$; 3 : $2FN_D(\omega)$.

L'impédance du disque <47> est un ensemble de deux boucles, l'une se situant dans le demi plan des parties imaginaires négatives (boucle capacitive) due à la capacité de double couche ($Cd = 146\mu F.cm^{-2}$) en parallèle sur la résistance de transfert de charge ($R_t = 43,4\Omega.cm^2$), l'autre dans le demi plan opposé (boucle inductive) due à la relaxation du taux de recouvrement en FeOH. En fait, à très basses fréquences ($f < 10mHz$) apparaît un début d'une seconde boucle inductive qui correspond à la relaxation du recouvrement par l'hydrogène. A basse fréquence, l'impédance tend vers une valeur constante : la résistance de polarisation, $R_p = 35,6\Omega.cm^2$, qui n'est rien d'autre que la pente de la courbe stationnaire, I_D-E_D, au potentiel de corrosion, $E_{corr} = -0,95V/ESS$. Nous pouvons remarquer qu'à E_{corr}, N_S tend vers l'infini puisque $I_D = 0$, donc nous ne pouvons en déduire aucune information cinétique. Seule la valeur de I_A, entachée d'une erreur de courant de fond, donne une estimation de la vitesse de corrosion. Il s'agit d'un exemple typique et particulièrement net où N_S et $N(0)$ sont de nature différente. Le diagramme 2 représente le coefficient de capture $N(\omega)$, nous rappelons que ce coefficient est le rapport du courant alternatif d'anneau à celui du disque, ne tenant pas compte des valences des réactions $n_A(=1)$ et $n_D(=2)$. Le diagramme 3 correspond à $2FN_D(\omega)$. Nous remarquons que ce dernier diagramme présente un arc de cercle dans un intervalle de fréquence qui s'étend de 2,5 à 0,01Hz, pour $f > 2,5Hz$ les points sont dispersés car la correction de la contribution de $N_t(\omega)$ conduit à diviser par une quantité très faible (à $f = 4Hz$; $N_t(\omega) = -0,035+j0,025$). La limite à basse fréquence de $2FN_D(\omega)$ est : $2FN_D(0) = 0,6$.

D'après la relation (2.47) : $$2FN_D = \frac{2\Delta I_A}{N_t\ \Delta I_D} \qquad (5.77)$$

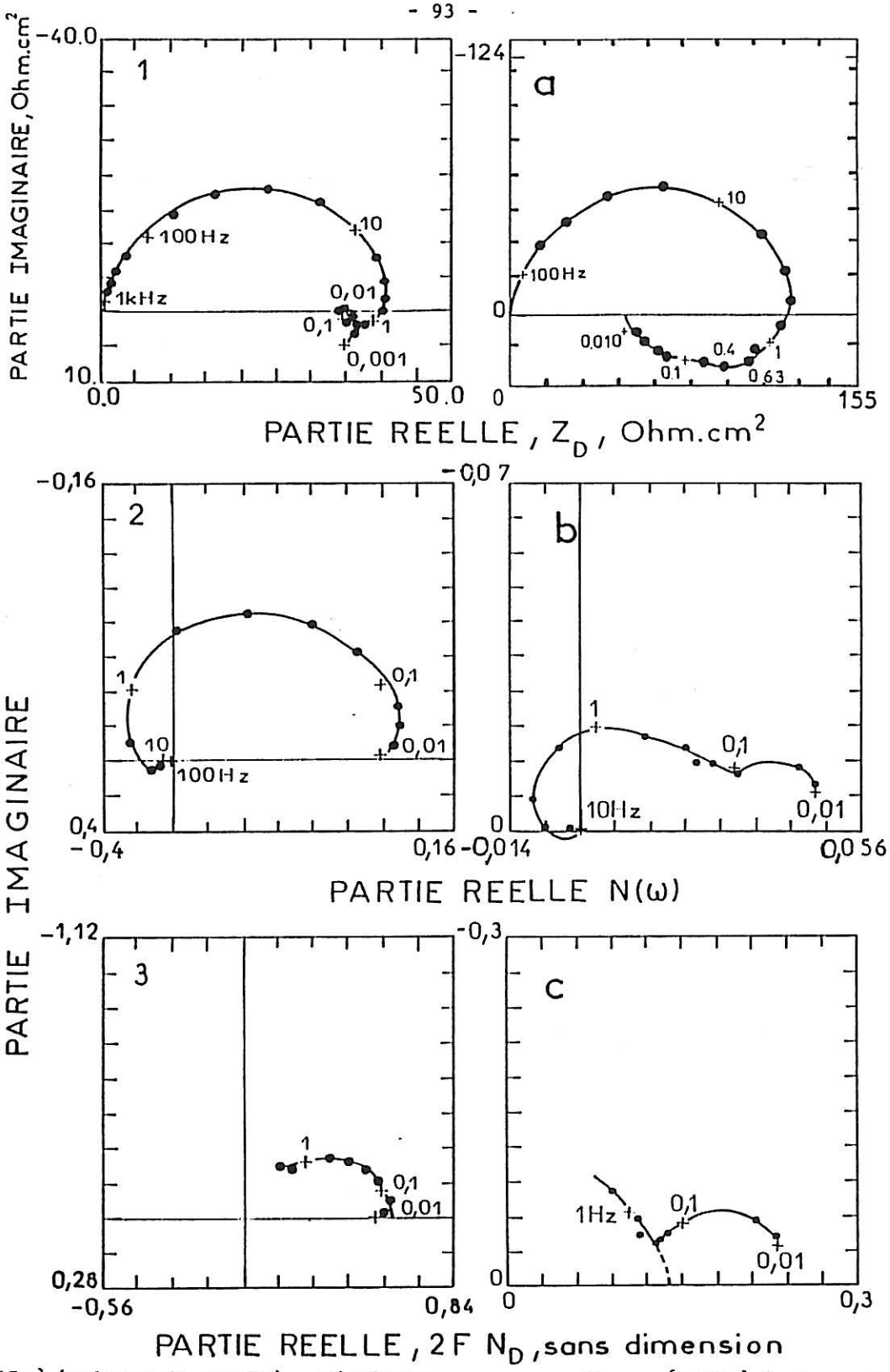


Figure {5.17.} (colonne de gauche) : Résultats expérimentaux au potentiel de corrosion, H_2SO_4 1M, 900 rpm. Disque (Fe) : Fe → Fe^{II}, E_D = -0,95V/ESS, I_D = 0, ΔE_D = 4mV. Anneau (Pt) : Fe^{II} → Fe^{III}, E_A = 0,8V/ESS
1) Impédance Z_D ; 2) Coefficient de capture N(ω) ; 3) Coefficient cinétique d'émission $2FN_D(\omega)$.

Figure {5.18.} (colonne de droite) : Résultats expérimentaux au potentiel de corrosion, H_2SO_4 1M + alcool propargylique 10^{-2}M, 900 rpm.
Disque (Fe) : Fe → Fe^{II}, E_D=-0,843V/ESS, I_D=0, ΔE_D=1,5mV. Anneau (Pt) : Fe^{II}→Fe^{III}, E_A=0,8V/ESS (cf.Figure5.16)
a) Impédance du disque Z_D ;
b) Coefficient de capture N(ω) ;
c) Coefficient d'émission cinétique $2FN_D(\omega)$.

En remplaçant dans (5.77) ΔI_D par l'expression (5.76), on trouve :

$$2FN_D = \frac{2\Delta I_A}{N_t(\Delta I_a+\Delta I_c)} \qquad (5.78)$$

Si l'on suppose qu'il n'y a pas d'oxydation de l'hydrogène produit par la réaction cathodique sur l'anneau, on peut écrire que :

$$2\Delta I_A = N_t \Delta I_a \qquad (5.79)$$

Les relations (5.78) et (5.79) conduisent alors à :

$$2FN_D = \frac{\Delta I_a}{\Delta I_a+\Delta I_c} \qquad (5.80)$$

qui peut s'écrire :

$$2FN_D = \frac{\Delta I_a/\Delta I_c}{\frac{\Delta I_a}{\Delta I_c} + 1} \qquad (5.80)\text{bis}$$

Soit $\gamma = \Delta I_a/\Delta I_c$ d'où $2FN_D = \frac{\gamma}{\gamma + 1}$ (5.81)

A ce potentiel de corrosion, la droite de Tafel anodique a une pente de 60mV/décade, moitié de la pente cathodique (120mV/décade), nous pouvons donc, compte tenu des propriétés de l'exponentielle prendre $\gamma = 2$ d'où $2FN_D(0) = 2/3$ <45,48,49>.

En comparant cette valeur à celle trouvée par extrapolation à fréquence nulle de $2FN_D(\omega)$ (0,6), nous confirmons qu'à 10% près, l'hypothèse selon laquelle l'hydrogène ne s'oxyde pas significativement sur l'anneau est justifiée. Malheureusement, les instabilités dues aux bulles d'hydrogène qui perturbent le régime hydrodynamique au voisinage de l'entrefer ne permettent pas des mesures correctes au-dessous de 10mHz. On retrouve là une difficulté de la technique déjà signalée dans la littérature à propos des alliages Fe-Cr.

En accord avec la modélisation donnée plus haut (cf.V.1.), $N_D(\omega)$ présente donc bien une forme semi-circulaire dans le demi plan des parties imaginaires négatives. La fréquence caractéristique, 1Hz, coïncide bien avec celle présentée par la boucle inductive d'impédance. A faible densité de courant anodique, la technique de disque-anneau que nous avons développée permet donc de mettre en évidence la relaxation de charge faradique impliquée dans le mécanisme de dissolution du fer sous forme du recouvrement par l'intermédiaire de réaction $(FeOH)_{ads}$. Il s'agit d'un résultat important puisque l'accès à ce type d'information constitue l'objectif essentiel de notre travail.

V.2.2.2. Effet inhibiteur de l'alcool propargylique :

La figure {5.18} montre le diagramme d'impédance : a, le coefficient de capture expérimental : b et $2FN_D(\omega)$: c. Sur le diagramme a, on note une croissance de l'impédance en présence de l'inhibiteur, R_t est trois fois plus grande que celle du Fe en absence d'inhibiteur, $R_t = 127\Omega.cm^2$. On observe également deux boucles inductives, non parfaitement séparées.
La boucle apparaissant aux plus basses fréquences correspond à l'adsorption-désorption des molécules organiques <44>. La capacité de double couche a diminué ($80\mu F.cm^{-2}$). Le diagramme b montre une nette différence de $N(\omega)$ comparé au diagramme 2 de la figure {5.17}, à $f \leqq 0,1Hz$ on remarque la présence d'un arc basse fréquence correspondant à la seconde boucle inductive sur l'impédance (diagramme a). L'extrapolation de la boucle H.F. ($f > 0,4Hz$) correspond à une gamme de fréquences où le recouvrement par l'inhibiteur ne relaxe pas comme le montre le diagramme d'impédance du disque a. Elle s'extrapole vers une valeur de l'ordre de 0,12 à 0,15 proche du quart de la valeur obtenue en absence d'inhibiteur. Un tel résultat est déjà en soi très riche d'informations quant au type d'inhibition apporté par la substance organique. L'une des classifications de ces substances distingue en effet entre inhibiteurs anodiques et cathodiques selon qu'ils agiraient sur l'une ou l'autre des composantes. La relation (5.81) montre clairement que les variations de N_D par adjonction d'inhibiteur donne une information de ce genre directement. En effet, on a :

$$2F \frac{dN_D}{d\gamma} = \frac{1}{(\gamma + 1)^2} \qquad (5.82)$$

Une diminution de N_D correspond donc à une valeur de γ plus faible. Si les processus anodiques et cathodiques suivent chacun localement une loi exponentielle, on peut réécrire l'équation (5.81) par :

$$\gamma = \frac{\Delta I_a}{\Delta I_c} = \frac{\Delta I_a}{\Delta E} \cdot \frac{\Delta E}{\Delta I_a} = \frac{b_a}{b_c} \qquad (5.81)\text{bis}$$

Si l'inhibiteur n'agit pas sur le coefficient de Tafel, N_D reste constant. Nos résultats expérimentaux sont en faveur d'une modification des b, soit b_a diminue soit b_c croît. Etant donné que le processus anodique se déroule dans une partie non recouverte d'hydrogène, il semble plus raisonnable de considérer que l'inhibiteur fait croître la valeur de b_c. On notera par ailleurs que dans l'expression de N_D, le courant de corrosion I_{corr} n'intervient pas, mais c'est la valeur de b_a/b_c qui le détermine . La conjugaison de la mesure de l'impédance électrochimique et du coefficient de capture complexe complèteront donc avantageusement l'évaluation de la vitesse de corrosion.

La boucle B.F. du diagramme c coïncide avec la boucle inductive de plus basses fréquence de l'impédance Z_D à (0,25Hz - 0,01Hz). On doit donc s'attendre à ce qu'elle rende compte, si l'impédance a été correctement interprétée, de la relaxation du recouvrement de la surface en inhibiteur. Ceci peut être aisément décrit comme suit : soit θ_{inh} le taux de recouvrement par l'inhibiteur, on a la réponse en fréquence :

$$\Delta\theta_{inh}(\omega) = \frac{\Delta\,\theta_{inh}(0)}{1 + j\,\frac{\omega}{\omega_{ads}}} \qquad (5.83)$$

où ω_{ads} est la fréquence caractéristique d'adsorption-désorption de l'inhibiteur.

La structure de $\Delta I_a(\omega)$ est alors du type général <50> :

$$\Delta I_a(\omega) = \Delta I_a(\infty) + \frac{\Delta\,I_a}{\Delta\theta_{inh}} \; \frac{\Delta\,\theta_{inh}(0)}{1 + j\,\frac{\omega}{\omega_{ads}}} \qquad (5.84)$$

et celle de $N_D(\omega)$ en négligeant le rôle de l'inhibiteur sur la composante cathodique :

$$2FN_D(\omega) = \frac{1}{1+\Delta I_c/\Delta I_a(\omega)} \qquad (5.85)$$

On peut vérifier que pour $\Delta I_a/\Delta\theta_{inh} < 0$, effet inhibiteur, (5.85) dans le plan complexe prévoit bien une boucle identique à celle fournie par l'expérience, diagramme c, où les variations s'étendent de $2FN_D(\omega)$, environ 0,135 à $2FN_D(0)$, proche de 0,24.

On est donc parvenu à une description cohérente de l'effet de l'inhibiteur sur le comportement électrochimique à la fois du point de vue de l'impédance faradique et de la réponse du disque-anneau en régime sinusoïdal. Intervention de l'inhibiteur sur la cinétique anodique, manifestation de l'adsorption-désorption de celui-ci sur l'impédance et le coefficient de capture complexe sont en accord. Cet exemple montre que la technique peut être également appliquée à l'étude du rôle cinétique de substances organiques qui ne contribuent pas directement à la réaction d'anneau.

V.3. Dissolution active du Fe :

Nous étudions dans ce paragraphe la dissolution active du Fe en milieu acide à divers pH, par la méthode de disque-anneau en régime sinusoïdal afin de compléter les informations acquises par les courbes de polarisation stationnaire et les mesures d'impédance.

L'utilisation du fer Johnson-Matthey brut de livraison ne nous a pas fourni de résultats suffisamment reproductibles. Ceci a pu être expliqué par le caractère très irrégulier de la dissolution. Comme l'a montré un autre travail en cours au laboratoire <51>, la contribution à N d'un site réactionnel localisé est d'autant plus grande que sa distance à l'anneau diminue. En outre, $N_t(\omega)$ est également affecté. Le même métal refondu présente encore des écarts de vitesse d'attaque d'un grain à l'autre. Seul un recuit (16h à 800°C) nous a permis de résoudre cette difficulté.

V.3.1. Mesure de Z_D et N en milieu pH = 0 (H_2SO_4 1M) :

Dans cette étude comme précédemment la réaction d'anneau est l'oxydation $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$.

Pour une même vitesse de rotation, nous avons mesuré simultanément l'impédance du disque Z_D et le coefficient de capture $N(\omega)$. La courbe de polarisation ainsi que les diagrammes Z_D et N dans le plan complexe aux différents points de mesure sont présentés sur la figure {5.19}. Les diagrammes d'impédance Z_D possèdent une boucle capacitive en hautes fréquences (transfert de charge et capacité de double couche) puis en basses fréquences une ou plusieurs boucles inductives dont l'interprétation a été donnée en termes de relaxation des recouvrements mis en jeu dans le mécanisme de dissolution du fer <44>. Les diagrammes $N(\omega)$ ont tous la forme habituelle. Seule la limite en basses fréquences $N(0)$ décroît, en accord avec les données stationnaires de N_S (Figure { 5.11 }) quand la densité de courant augmente. On se trouve donc ici dans une situation envisagée théoriquement plus haut, pour laquelle le coefficient de capture statique N_S dépend du point de polarisation de l'électrode. On a vu que dans ce cas l'égalité $N(0) = N_S$ n'est plus réalisée. On a la relation (2.45) qui prévoit que pour $\Delta N_S/\Delta I_D < 0$, on doit obtenir $N(0) < N_S$.

En effet on a :

en A_0 : $N_S = 0,23$; $N(0) = 0,17$
en B_0 : $N_S = 0,20$; $N(0) = 0,14$
en C_0 : $N_S = 0,16$; $N(0) = 0,13$

Donc, nous avons bien $N(0) < N_S$ dans ce domaine de potentiel.

Les diagrammes $2FN_D$ ont tous la forme d'un arc de cercle situé dans le demi-plan supérieur (partie imaginaire négative) comme le prévoient tous les mécanismes de dissolution que nous avons traités plus haut. L'extrapolation haute fréquence donne bien également une valeur réelle positive. A basses fréquences, $2FN_D(0)$ décroît avec l'augmentation de la tension : $2FN_D(0) = 0,76$ en A_0
$2FN_D(0) = 0,60$ en B_0
$2FN_D(0) = 0,58$ en C_0

Cependant, tous ces diagrammes présentent la même fréquence de l'ordre de 1Hz pour une phase de $\pi/4$, fréquence qui ne semble pas coïncider avec les fréquences de relaxation de Z_D. Ce résultat ne s'explique pas par les modèles explorés plus haut.

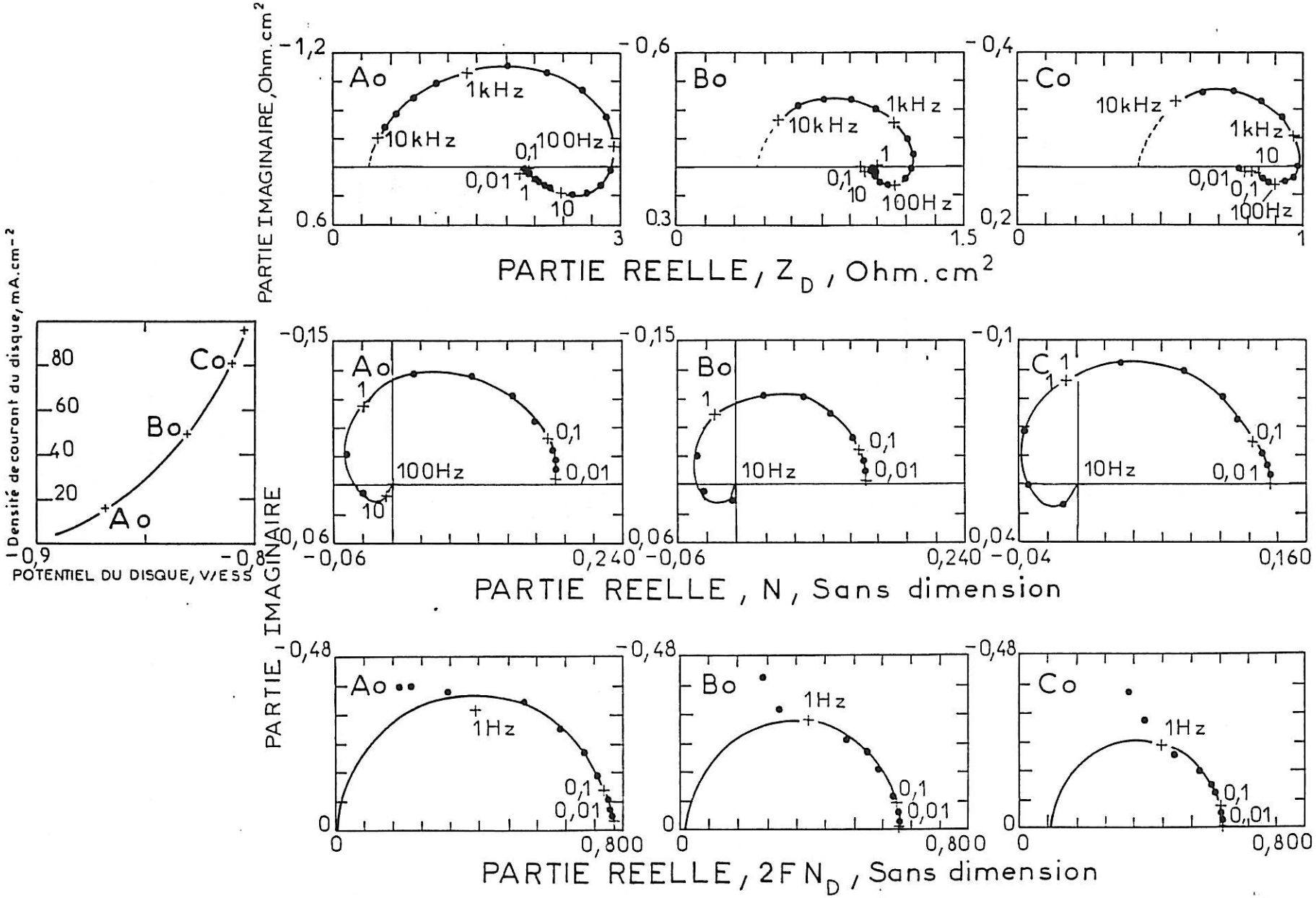


Figure {5.19.} : Résultats expérimentaux pendant la dissolution active, H_2SO_4 1M, 900 rpm.
Disque (Fe J.M. recuit) : $Fe \rightarrow Fe^{II}$, ΔE_D = 2mV. Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$, E_A = 0,8V/ESS.
En haut : impédance du disque Z_D ; milieu : coefficient de capture $N(\omega)$. En bas : coefficient cinétique d'émission $2FN_D(\omega)$.
Ao-Co correspondent aux points de polarisation repérés sur la courbe de polarisation.

Nous avons été conduits à considérer la possibilité d'une contribution de la cinétique d'anneau à la mesure de N. En effet, il faut garder présent à l'esprit que la technique repose sur l'hypothèse d'une cinétique rapide de la réaction d'anneau (concentration nulle de l'espèce captée sur l'anneau). A cet effet, nous avons mesuré l'impédance de l'anneau pour différentes valeurs du courant de dissolution du disque. Les diagrammes sont rassemblés sur la figure {5.20}a. On constate que l'augmentation de I_D entraîne une réduction du rapport R_D (résistance de diffusion)/R_t (résistance de transfert) indiquant un ralentissement de la vitesse d'oxydation du Fe^{II} sur l'anneau. Ce résultat confirme que l'espèce divalente produite par la dissolution du fer dépend de la densité de courant anodique en accord avec les mécanismes de dissolution établis par mesure d'impédance.

Une exploration de l'effet de la cinétique d'anneau sur $N_D(\omega)$ a également été réalisée en diminuant la surtension d'anneau de façon à avoir I_A inférieur au courant limite (demi-palier et quart de palier). On constate alors que :

- la taille du diagramme $N_D(\omega)$ diminue avec I_A, résultat prévu.
- la fréquence située au sommet de $N_D(\omega)$ décroît également.

Ce dernier comportement est très différent de celui trouvé en fonction de I_D où cette fréquence reste constante.

Nous avons finalement exploré l'effet de la vitesse de rotation Ω. Les diagrammes $N_D(\omega)$ obtenus pour trois vitesses de rotation sont présentés sur la figure {5.20}b. Leur taille décroît quand Ω augmente comme nous l'avons vu précédemment ; par contre aucun glissement significatif de fréquence n'a été constaté.

De cette étude plus détaillée de l'influence de la cinétique d'anneau sur la mesure de $N(\omega)$, et par conséquent sur $N_D(\omega)$ après correction du terme de transport, il ressort que :

- $N_D(\omega)$ n'est pas sensiblement affecté pour des courants I_A supérieurs à 3/4 du courant limite.
- la contribution parasite de la cinétique lente sur l'anneau se traduit par une rotation de phase dans le sens observé lors de la dissolution du fer. Toutefois l'angle de phase croît en raison inverse de la cinétique d'anneau, comportement non conforme à nos résultats de la figure {5.19}.

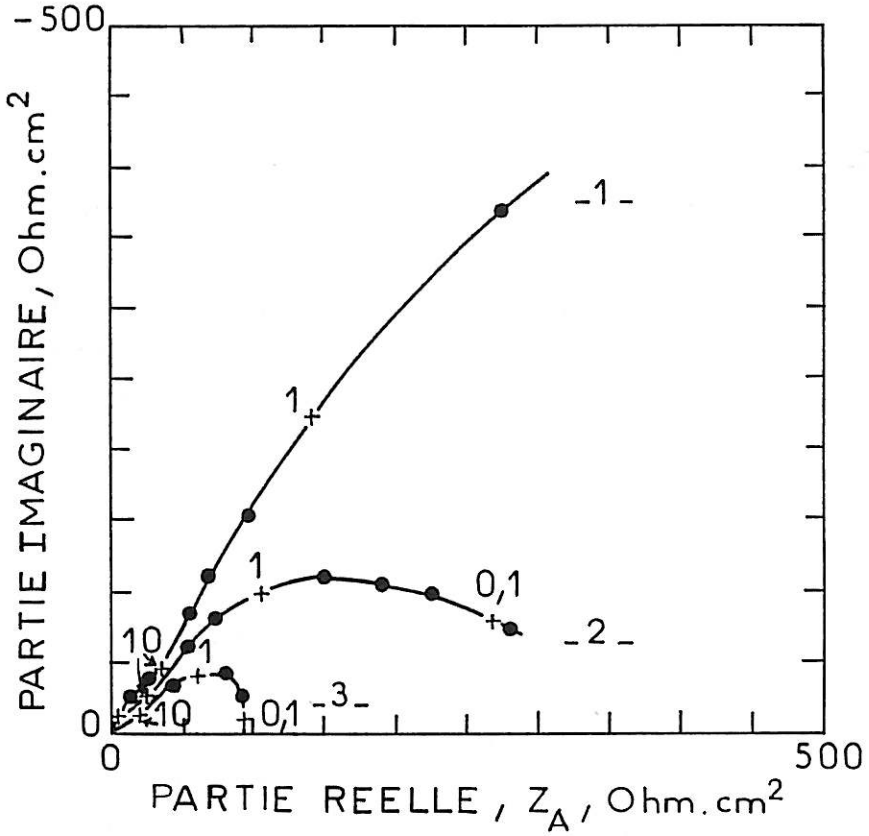


Figure {5.20.}a : Cinétique électrochimique d'anneau, dissolution active du Fe dans H_2SO_4 1M.

Diagramme d'impédance d'anneau (900 rpm). Disque (Fe J.M. recuit) sans modulation du courant. 1) I_D=0,1mA ; 2) I_D=2mA et 3) I_D = 5mA.

Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$, E_A = 0,8V/ESS, ΔE_A = 10mV.

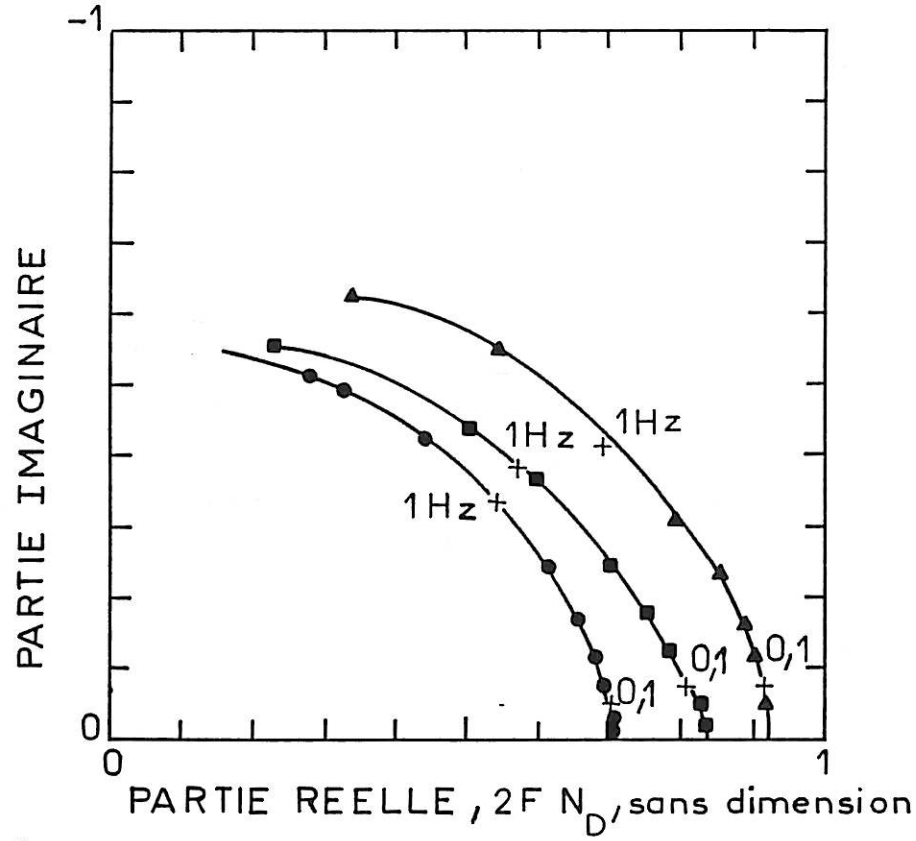


Figure {5.20.}b : Cinétique électrochimique d'anneau, dissolution active du Fe dans H_2SO_4 1M.

Influence de la vitesse de rotation Ω sur le coefficient cinétique d'émission N_D. Disque : E_D=-0,918V/ESS, ΔE_D = 6mV ; Anneau (Pt) : E_A = 0,9V/ESS.

■ 900 rpm ; ● 1600 rpm et ▲ 2500 rpm.

V.3.2. Mesure de Z_D et N à des pH plus élevés :

Les résultats à pH = 1 sont regroupés sur la figure {5.21}. On peut voir que malgré les changements importants subis par l'impédance Z_D les diagrammes de $2F\,N_D(\omega)$ présentent, comme à pH = 0, un arc de cercle, la fréquence de 1Hz correspondant indépendamment du courant à une phase de $\pi/4$ environ. Les mesures effectuées à pH2 et pH3 ont conduit à un comportement analogue.

Cette première partie de nos résultats nous amène aux conclusions partielles suivantes :

- divers aspects des processus de corrosion et de dissolution du fer ont été explorés.
- l'application de la technique ETDA en courant alternatif à un potentiel mixte, le potentiel de corrosion montre les possibilités spécifiques par rapport au disque-anneau en régime stationnaire. Mode d'action et cinétique de l'adsorption-désorption d'un inhibiteur ont pu être analysés. La technique s'adapte donc à un processus d'adsorption d'espèces neutres pour peu qu'elles interfèrent avec un transfert de charge.
- dans le domaine de dissolution anodique, les fréquences mises en jeu dans les processus de relaxation sont, sauf aux faibles densités de courant, au-delà de la fenêtre spectrale autorisée par $N_t(\omega)$ avec la géométrie et les vitesses de rotation de notre électrode. Par contre, un processus chimique homogène, cohérent avec la modification des composés du Fe^{II} produit par la dissolution du métal en fonction du potentiel et du pH, a été mis en évidence.

V.4. Etude de la passivation du Fe, Fe-7Cr et Fe-22Cr :

Le domaine de passivation d'un métal se caractérise par une pente négative de la courbe de polarisation. Dans ce domaine, le processus conduisant à la formation du film passif se déroule simultanément avec celui de la dissolution du métal. La méthode d'ETDA semble donc être particulièrement bien adaptée pour élucider ce type de processus. Comparée à la méthode d'impédance, elle peut fournir directement la quantité de charge impliquée dans le processus de croissance du film et donc conduire à une description plus précise de cette région décisive.

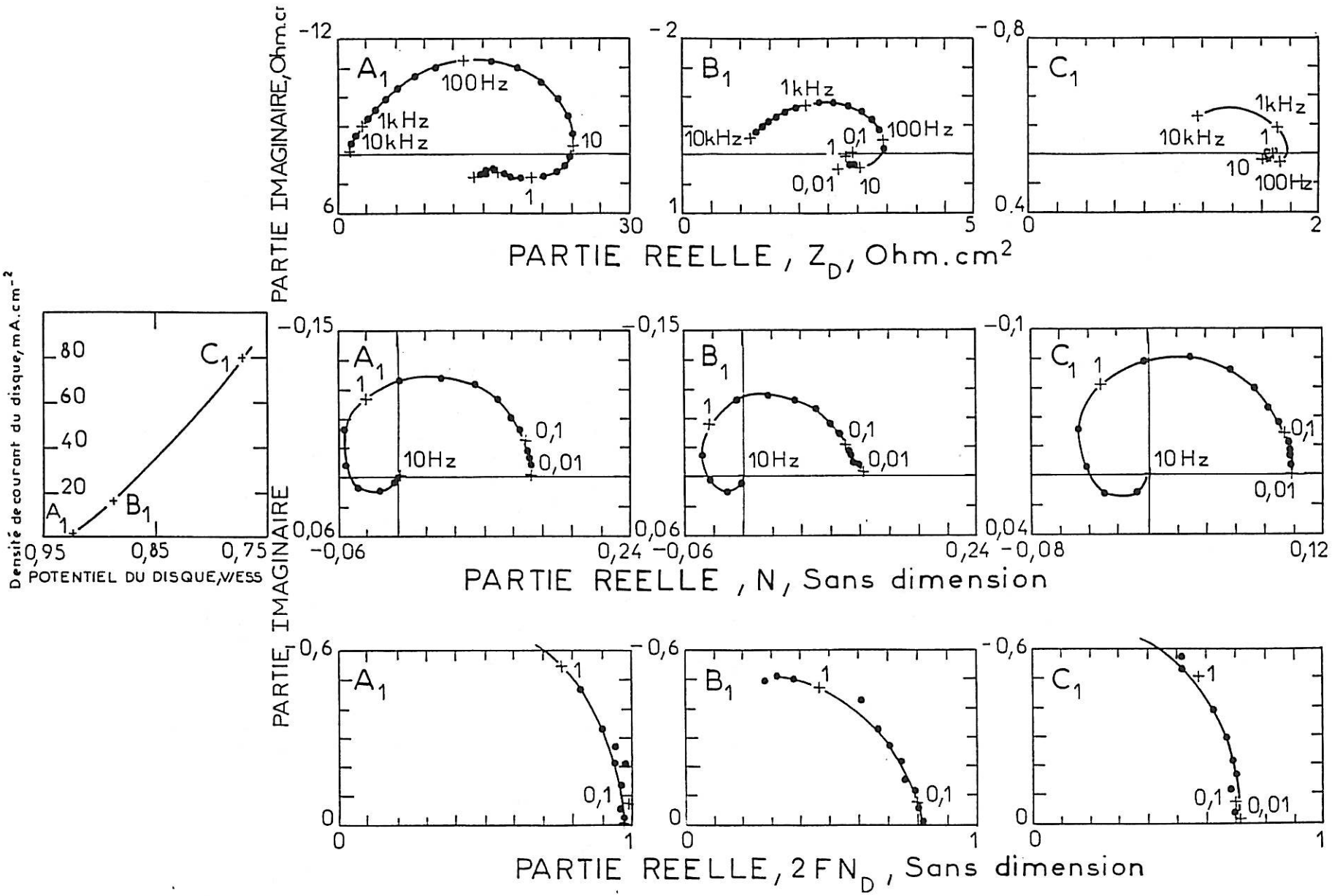


Figure {5.21.} : Résultats expérimentaux, dissolution active. (H_2SO_4 + Na_2SO_4)1M, pH1, 900 rpm.
Disque (Fe J.M. recuit) polarisé aux points A, B et C, ΔE_D = 5mV ; Anneau (Pt) : E_A = 0,8V/ESS.
Haut : Impédance du disque, milieu : coefficient de capture expérimental N(ω). Bas : Coefficient cinétique d'émission $2FN_D(\omega)$.

Nous avons examiné, dans ce paragraphe, la passivation du fer et de deux alliages Fe-Cr ferritiques.

V.4.1. Passivation du Fe dans divers milieux acides :

V.4.1.1. Résultats expérimentaux :

Sur la figure { 5.22 }, nous avons porté les diagrammes de Z_D, N et $2FN_D$ relevés à différents points de polarisation de la courbe I-E stationnaire du fer dans la région dite de potentiel de Flade (pH=0, H_2SO_4 1M, Ω = 65rd.s^{-1}). On suppose que cette région correspond à la transition entre une couche bidimensionnelle de type adsorption et un film tridimensionnel où le courant est déterminé par un processus de transport par migration (high field) <52>.

Les diagrammes d'impédance en divers points de la courbe de polarisation (A,B,C) présentent deux relaxations distinctes : pour les hautes fréquences, Z_D comporte une boucle capacitive dont l'extrapolation à basse fréquence définit R_t, de valeur positive. La boucle basse fréquence fournit R_p qui est négative. Cette valeur négative est en accord avec la pente négative de la courbe courant-tension stationnaire puisque $\lim_{\omega \to 0} Z_D(\omega) = dE/dI$ au point de polarisation considéré.

Les diagrammes $N(\omega)$ aux points de polarisation A et B ont tous la forme d'un arc de cercle situés dans le demi plan inférieur (partie imaginaire positive) il s'agit d'un résultat essentiel du point de vue de la nature de l'information apportée par la technique. En effet, conformément à la structure générale du modèle présentée au chapitre (cf.V.1.) et à la figure { 5.2 } qui lui est associée, nous obtenons ici une réponse ΔI_A en avance sur ΔI_D du fait de la cinétique reliant à la surface du disque l'émission des Fe^{II} et le stockage des charges en surface dans les recouvrements. Selon la figure { 5.2 }, nous rencontrons ici une situation où $-j\omega\, dQ/dI$ a le signe de j soit $dQ/dI < 0$. En d'autres termes, nous obtenons une mise en évidence expérimentale directe du fait que la diminution du courant par augmentation de la tension d'électrode est directement corrélée dans sa réponse en fréquence à l'accroissement de la charge électrique emmagasinée sur la surface sous forme de film passif. Nous reviendrons plus loin sur l'exploitation quantitative de ces résultats.

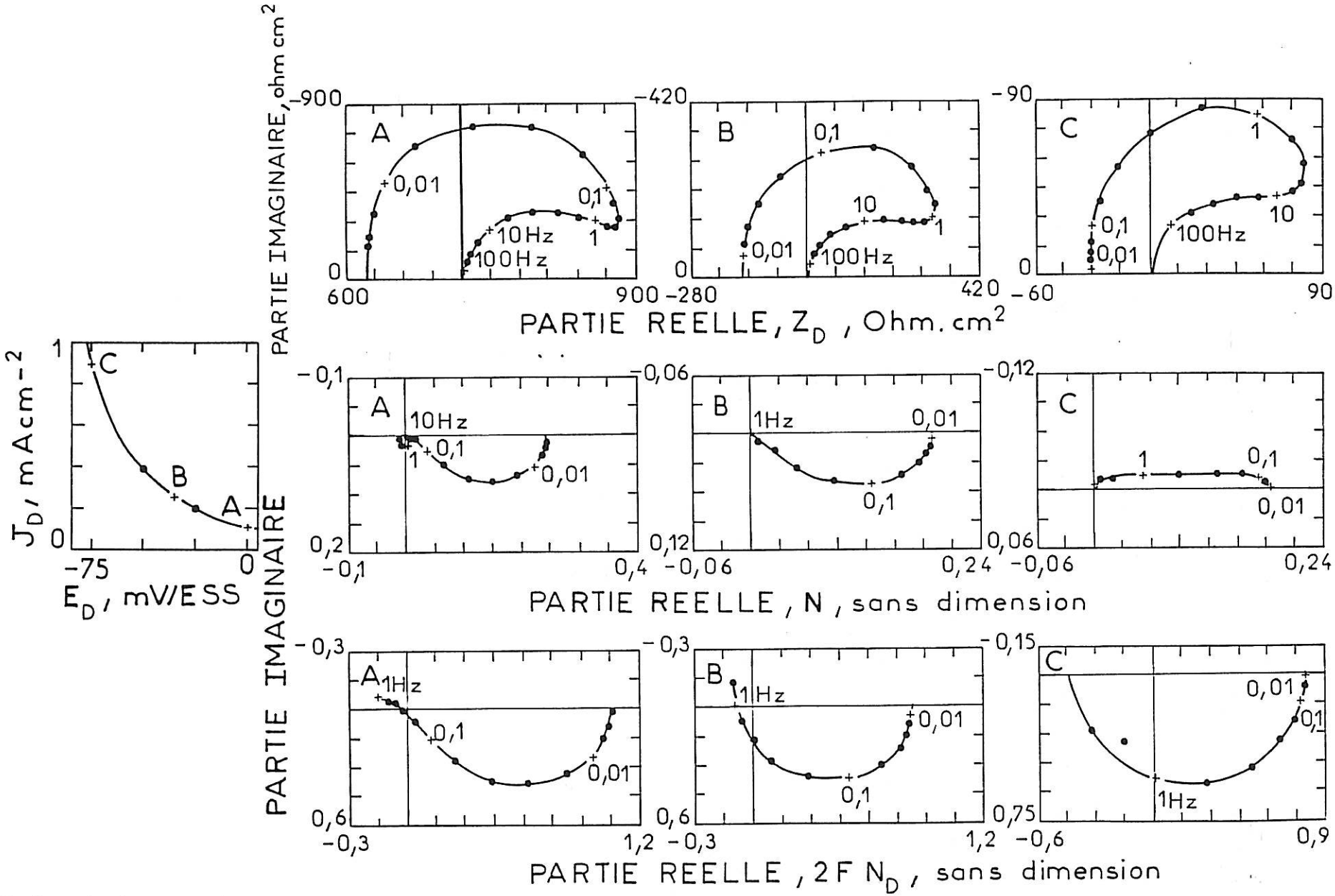


Figure {5.22.} : Résultats expérimentaux, passivation du fer. H_2SO_4 1M, 620 rpm. Disque (Fe) polarisé aux points repérés par A à C, ΔE_D = 10mV. Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$, E_A = 0,8V/ESS. Haut : impédance du disque, milieu : coefficient de capture $N(\omega)$, bas : coefficient cinétique d'émission $2FN_D(\omega)$.

La limite à hautes fréquences est proche de l'origine alors que N(0) est positif. Au fur et à mesure que I_D croît, le diagramme tend à s'écraser sur l'axe réel puis à passer dans le demi plan supérieur (C).

Les diagrammes $2FN_D(\omega)$, relatifs rappelons-le à la seule cinétique de disque après correction des effets du transport, ont une forme assimilable à un demi-cercle. Ils restent situés dans le demi plan inférieur dans tout le domaine de I_D considéré. La déformation observée pour N devait donc être attribuée à l'effet du transport $N_t(\omega)$ d'autant plus sensible que le courant I_D donc la fréquence sont plus élevés. Les modèles explorés plus haut (V.1.2.) ne fournissent pas d'explication à la limite négative trouvée en hautes fréquences. Par contre, il faut noter l'excellent accord conforme aux prévisions des modèles entre la fréquence située, pour chaque expérience, d'une part sur la boucle basse fréquence de l'impédance, d'autre part sur $2FN_D(\omega)$. De même que dans le domaine de dissolution active, on peut remarquer une diminution de $2FN_D(0)$ lorsque la vitesse de dissolution augmente. Des essais de détection de Fe^{III} n'ont donné aucun résultat dans ce milieu.

Des mesures de Z_D et N ont également été effectuées dans cette même région du domaine de passivation en milieux phosphorique et perchlorique molaires. Les résultats relatifs à l'acide phosphorique sont très similaires à ceux de l'acide sulfurique. Par contre, la figure { 5.23} donne les résultats obtenus en milieu perchlorique ($HClO_4$ 1M).

Ce que nous avons dit des diagrammes Z_D dans l'acide sulfurique reste valable pour l'acide perchlorique.

Les diagrammes de N sont, eux, nettement différents. Ils comportent deux boucles se situant dans le même demi plan (partie imaginaire positive). La boucle hautes fréquences est caractéristique de ce milieu. Par contre, la boucle basses fréquences commune aux trois milieux étudiés ici présente les mêmes caractéristiques.

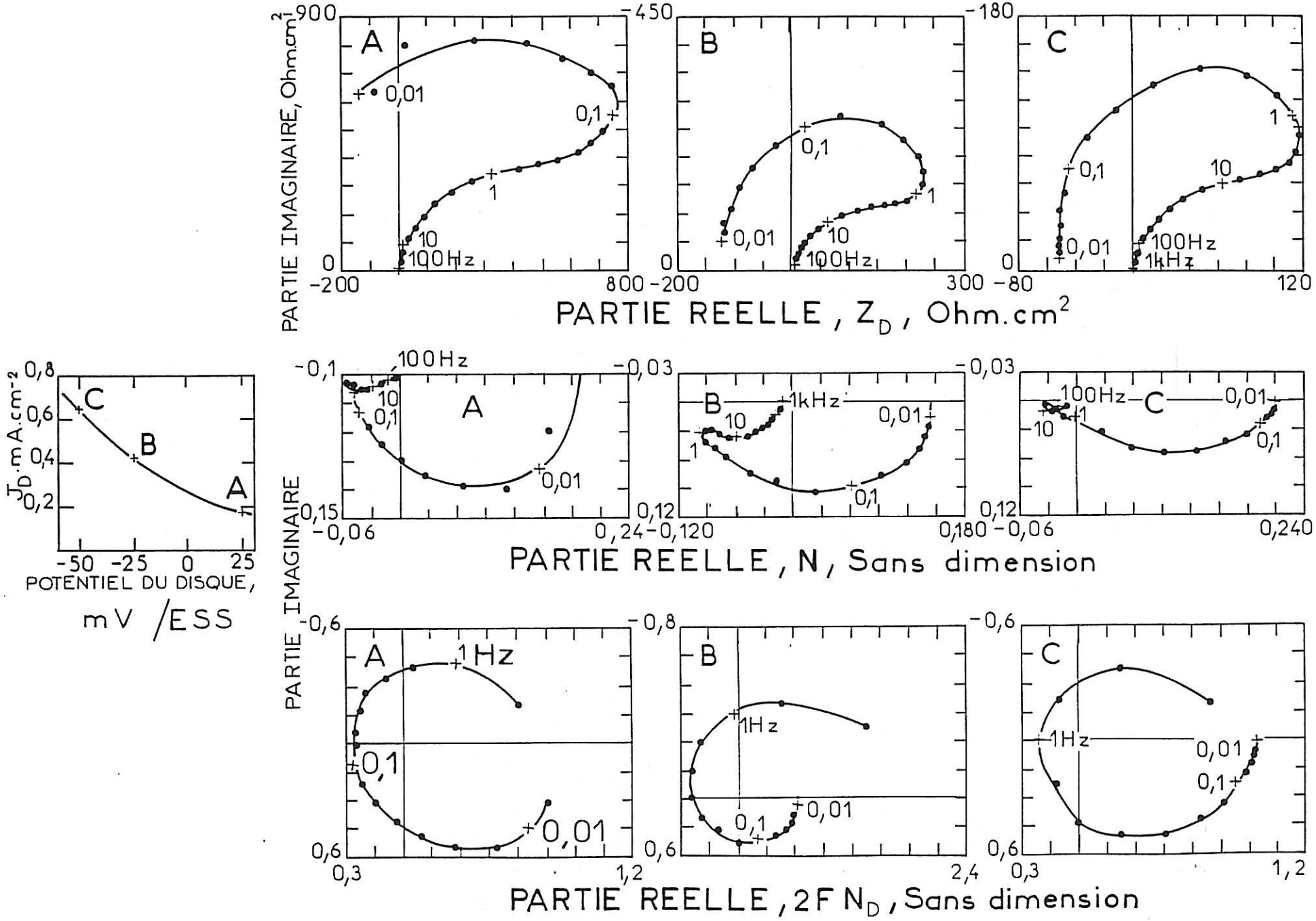


Figure {5.23.} : Résultats expérimentaux, passivation du Fe, émission de Fe^{II}. $HClO_4$ 1M, 620 rpm. Disque (Fe) : $Fe \rightarrow Fe^{II}$, ΔE_D = 2mV. Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$, E_A = 0,8V/ESS, même présentation que la figure {5.21.}.

Les diagrammes $2FN_D(\omega)$ sont bien sûr différents de ceux révélés en milieu H_2SO_4. Ils comportent également deux boucles. La boucle hautes fréquences beaucoup plus nette après correction de la contribution de N_t se situe dans le demi plan supérieur (partie imaginaire négative). L'extrapolation à hautes fréquences donnent des valeurs réelles positives variables (noté sur les diagrammes). La boucle hautes fréquences est commune aux trois acides. Là encore la concordance est excellente entre la fréquence associée au sommet de cette boucle et celle relative au diagramme d'impédance Z_D correspondant.

Dans ce même milieu, nous avons polarisé l'anneau sur le palier de réduction $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$ afin de rechercher l'émission éventuelle de Fe^{III}.

Sur la figure { 5.24 }, nous présentons un exemple des résultats obtenus au même potentiel que pour la figure { 5.23 }C.

Le diagramme N, brut de mesure, a une forme assez habituelle. On remarque cependant qu'il est décrit dans le sens inverse de tous ceux rencontrés précédemment. L'amplitude de la réponse est très faible en basse fréquence. Le diagramme $3FN_D$ confirme ce résultat. La présence d'une partie réelle négative de $3FN_D$ ne doit pas surprendre. En effet, on admet que dans cette zone de potentiel, il se produit une transition de la dissolution électrochimique à l'état Fe^{II} vers une dissolution chimique sous forme Fe^{III}.

On a donc $\Delta\phi_{Fe}II / \Delta E_D < 0$ et $\Delta\phi_{Fe}III / \Delta E_D > 0$

soit $\Delta\phi_{Fe}II / \Delta I_D = (\Delta\phi_{Fe}II / \Delta E_D)\, Z_{F,D} > 0$

$\Delta\phi_{Fe}III / \Delta I_D = (\Delta\phi_{Fe}III / \Delta E_D)\, Z_{F,D} < 0$

puisque $\Delta E_D/\Delta I_D = R_p$ est négatif dans ce domaine.

Comme le prévoient les modèles V.1.2. ci-dessus pour une dissolution chimique à l'état Fe^{III} dans le domaine passif, $N_D(0) \sim 0$.

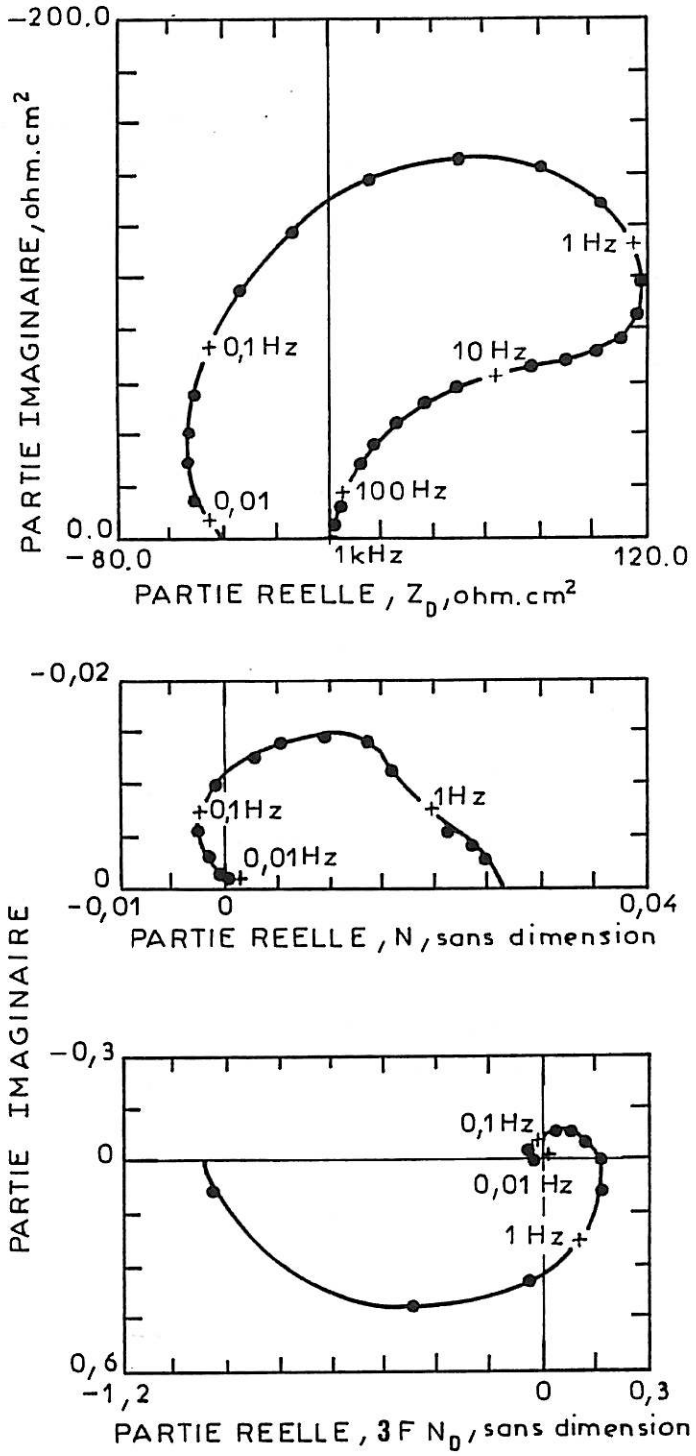


Figure {5.24.} : Passivation du Fe, émission de Fe^{III}. $HClO_4$ 1M, 900 rpm.
Disque (Fe) : point C de la figure {5.23.} , ΔE_D = 2mV. Anneau (Pt) : $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$, E_A=-0,4V/ESS.
Haut : impédance du disque Z_D ; milieu : coefficient de capture $N(\omega)$ et bas : coefficient cinétique d'émission $3FN_D$.

On peut vérifier qu'à la limite basses fréquences la somme des deux quantités $2FN_D + 3FN_D$ est proche de 1 mais ne dépasse pas cette valeur.

V.4.1.2. Détermination de la dérivée locale de charge/potentiel :

Comme nous l'avons expliqué au paragraphe V.1. à partir de $N_D(\omega)$ nous pouvons pour chaque fréquence en déduire la composante $\Delta Q/\Delta I_D$ par :

$$\Delta Q/\Delta I_D = \frac{(1-n_D F\ N_D)}{j\omega} \qquad (5.86)$$

et comme $\Delta Q/\Delta E_D = \Delta Q/\Delta I_D \ .\ \Delta I_D/\Delta E_D$

nous pouvons déterminer la dérivée locale de charge sur potentiel, soit :

$$\Delta Q/\Delta E_D(\omega) = \frac{(1-n_D F\ N_D(\omega))}{j\omega\ Z_{F,D}(\omega)} \qquad (5.87)$$

A titre d'exemple, nous donnons un diagramme de $\Delta Q/\Delta E_D(\omega)$ à -0,035V/ESS en milieu acide sulfurique molaire. Quelques soient le milieu et le potentiel considéré, l'allure des diagrammes est la même (figure {5.25 }).

- On peut constater que ce diagramme est très proche d'un demi-cercle légèrement écrasé et passant par l'origine. Il peut être représenté par la forme générale :

$$\Delta Q/\Delta E_D\ (\omega) = \Delta Q/\Delta E_D\ (0)\ .\ \frac{1}{1+j\ \frac{\omega}{\omega_o}} \qquad (5.88)$$

où ω_o est la pulsation caractéristique située au maximum de la composante imaginaire.

Ce résultat est d'une importance fondamentale dans la perspective que nous nous sommes fixée au début de ce travail : mettre en évidence l'existence et la relaxation de recouvrements intervenant directement dans les mécanismes réactionnels. En effet, la forme de (5.88) est identique aux relations qui décrivent la réponse en fréquence du taux de recouvrement dans tous les modèles réactionnels à un seul adsorbat (voir par exemple les relations (5.9,5.23,5.36).

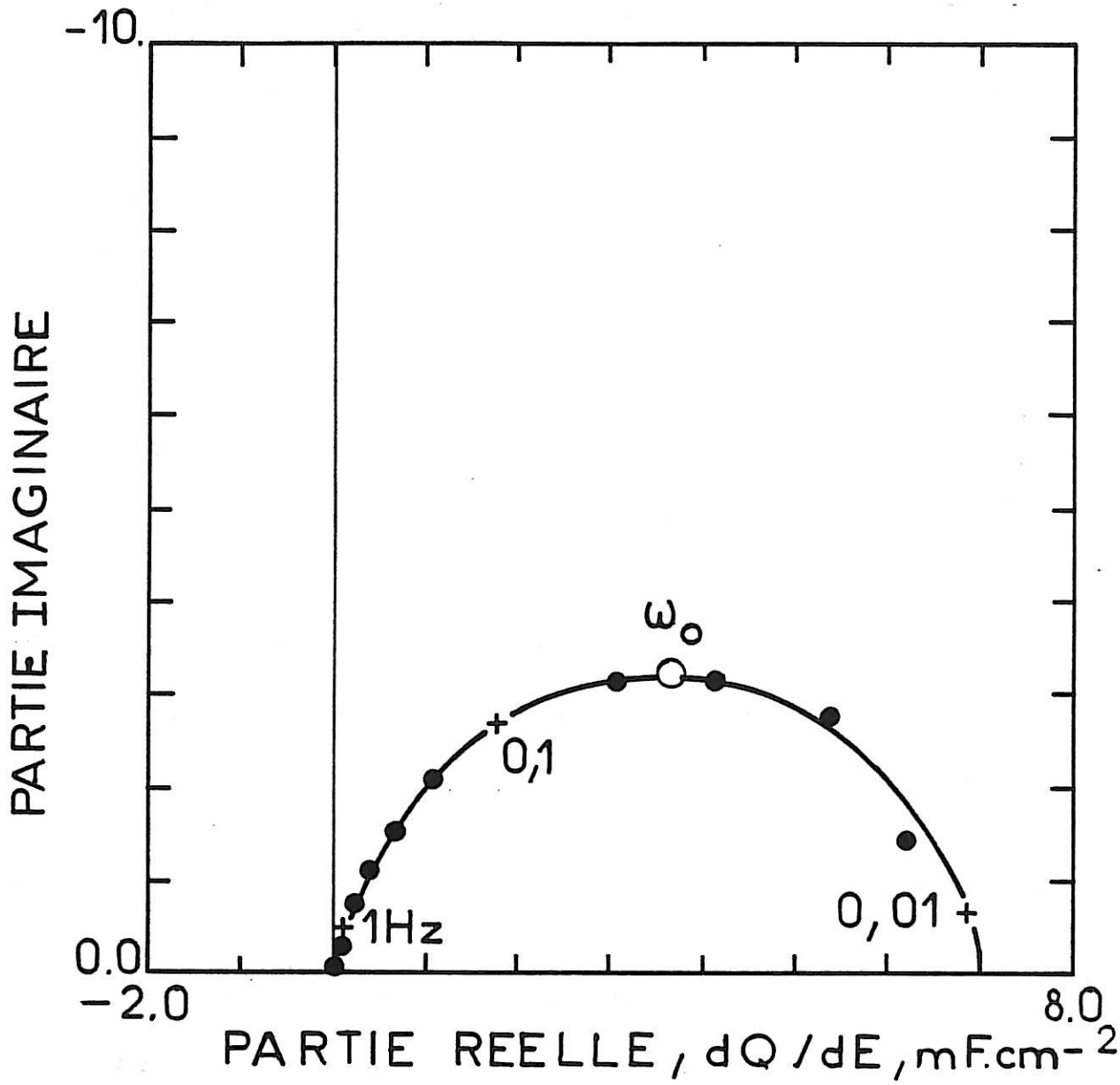


Figure {5.25.} : Capacité différentielle : dQ/dE. H_2SO_4 1M, 620 rpm.

Disque (Fe) : E_D = -0,035V/ESS, passivation.

Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$, E_A = 0,8V/ESS.

On vérifie bien que ω_o coïncide avec la fréquence caractéristique de Z_D (figure {5.22}, diagramme B). Nous aimerions rappeler, comme nous pouvons le constater sur l'équation (5.87), l'importance de mesurer simultanément N et Z_D pour ce type d'étude.

En hautes fréquences $\Delta Q/\Delta E_D$ $(\omega) \sim 0$ dès que la fréquence atteint une valeur telle que $Z_{F,D} \sim R_t$.

La limite réelle en BF, $\Delta Q/\Delta E_D$ (0), constitue à elle seule une donnée très importante (elle est proche de 7 $mF.cm^2$ sur la figure {5.25}). Elle permet par intégration $\int_{E_{D,1}}^{E_{D,2}} \Delta Q/\Delta E_D$ (0) dE_D de calculer la charge emmagasinée dans le film passif à l'intérieur du domaine de potentiel considéré.

Nous avons regroupé sur la figure {5.26} les résultats obtenus dans les divers milieux sur l'intervalle de potentiel exploré. On constate que malgré la grande similitude des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance les profils dQ/dE_D diffèrent radicalement d'un milieu à l'autre.

En milieu H_2SO_4 1M la courbe de pente négative est incurvée vers le haut, soit :

$$\frac{d^2Q}{dE_D^2} < 0, \quad \frac{d^3Q}{dE_D^3} > 0$$

l'accroissement de la charge n'étant que de l'ordre de 0,5 $mC.cm^{-2}$ sur l'intervalle (- 75,0) mV/ESS.

En milieu $HClO_4$ 1M on a au contraire une pente positive :

$$\frac{d^2Q}{dE_D^2} > 0, \quad \frac{d^3Q}{dE_D^3} > 0$$

la charge stockée s'accroissant fortement, près de 3 $mC.cm^{-2}$, sur l'intervalle de potentiel considéré sur la figure {5.26}b.

En milieu phosphorique, la courbe présente un maximum :

$$\frac{d^2Q}{dE_D^2} = 0, \quad \frac{d^3Q}{dE_D^3} < 0$$

Nous donnons sur la figure {5.27} la variation de dQ/dE_D (0) calculé selon le modèle 3, en faisant intervenir une seule espèce passivante se développant en phase bi-dimensionnelle. Elle présente une forme de cloche. Avec ce modèle dQ/dE_D (0) tend vers zéro pour des potentiels très anodiques car on n'a plus de croissance du film passif. Par contre, si le modèle est basé sur la formation du film passif tridimensionnel, dQ/dE_D (0) tend vers une constante positive aux potentiels les plus anodiques.

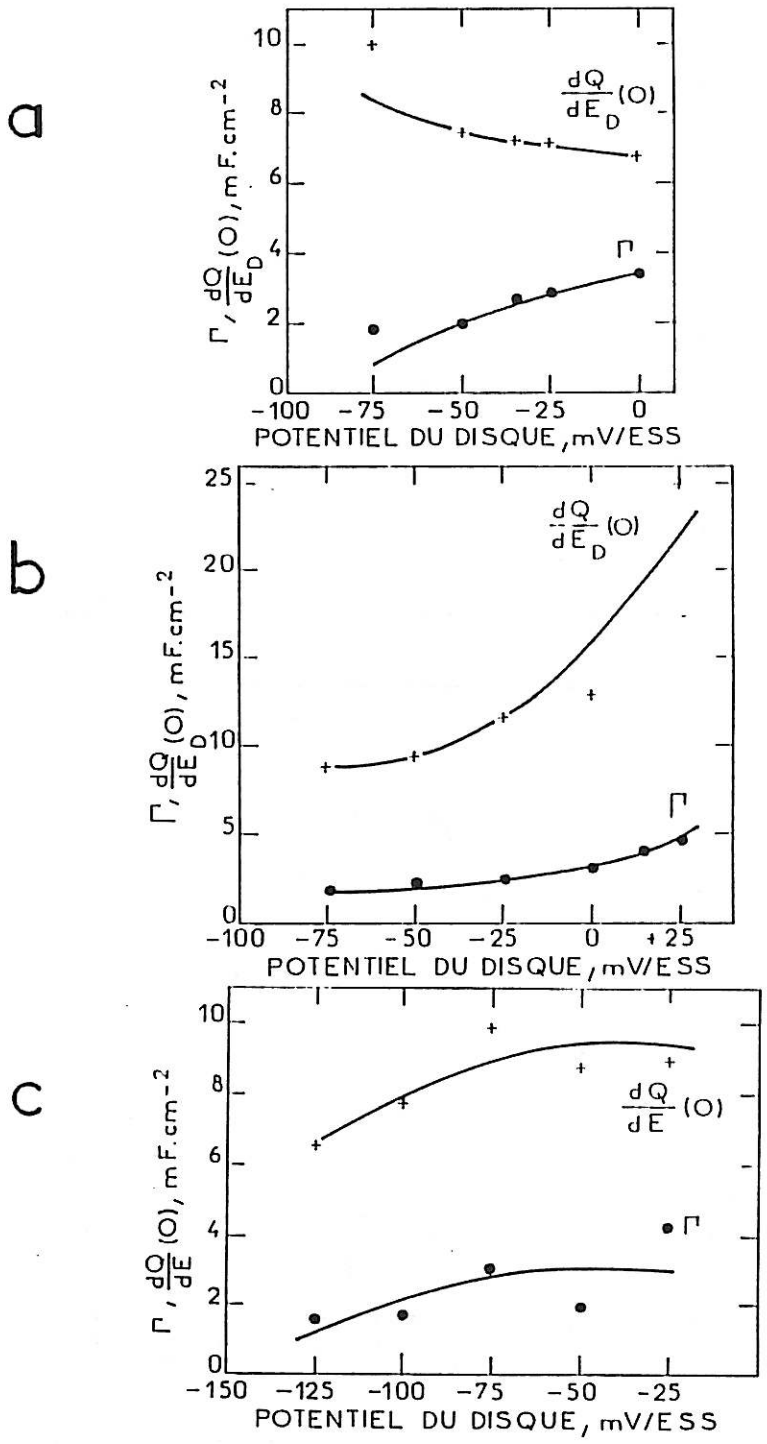


Figure {5.26.} : Capacité différentielle. a) H_2SO_4 1M, 620 rpm ; b) $HClO_4$ 1M, 900 rpm ; c) H_3PO_4, 900 rpm. Disque (Fe) : passivation. Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$, E_A = 0,8V/ESS. Γ : capacité calculée à partir de Z_D en basses fréquences. $dQ/dE_D(O)$: calculée à partir de N_D et Z_D (relation 5.87) et extrapolation à $f \rightarrow 0$.

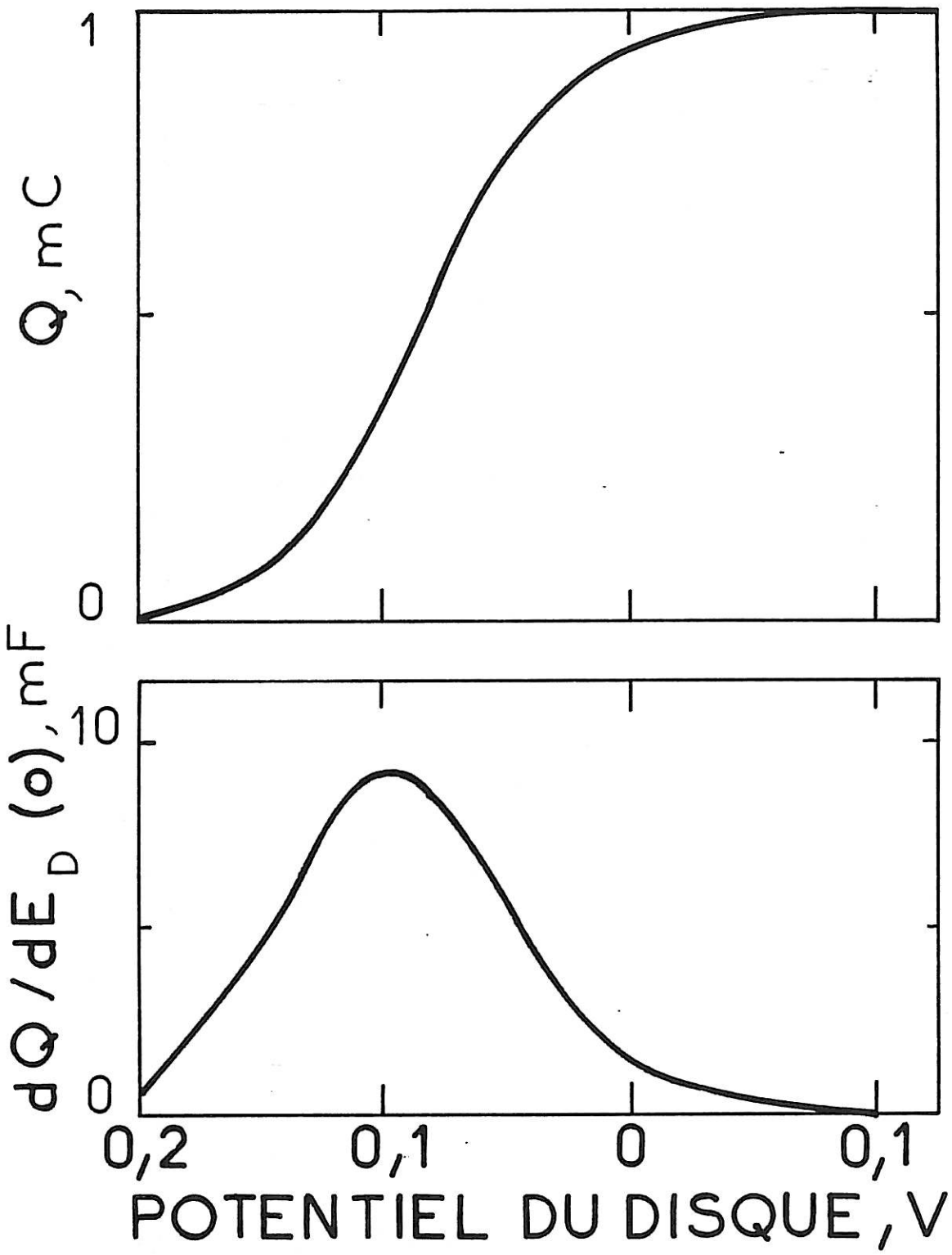


Figure {5.27.} : Charge de surface et capacité différentielle (schématique) avec l'ordre de grandeur pour $\beta = 10^{-8}$ mole/cm^2.

On en déduit que dans le milieu sulfurique la zone étudiée se situe au pied anodique de la courbe $dQ/dE_D(0)$ / E_D. Ceci est en parfait accord avec les modélisations antérieures de ce système. Il faut en outre noter que pour les valeurs les plus élevées de E_D (figure {5.26}) dQ/dE_D se stabilise au voisinage de 6 $mF.cm^{-2}$, valeur en excellent accord avec une loi de croissance de 30 $Å/V^{-1}$ du film passif tridimensionnel <52>.

Par contre, en milieu perchlorique, la zone de potentiel explorée se situe nettement dans la partie ascendante de la courbe de croissance du film. Cette conclusion est en accord avec les données concernant l'émission du Fe^{III} en milieu perchlorique. Comme nous l'avons vu ci-dessus, le flux de Fe^{III} augmente avec le potentiel dans la région de passivation $HClO_4$ puis tend ver une cinétique chimique non détectable en modulation une fois dans la région où l'édification du film est pratiquement achevée (H_2SO_4).

En milieu phosphorique, la zone de potentiel explorée se situe au voisinage du maximum de la courbe de croissance du film avec le potentiel (voir figure {5.27}). Ces résultats montrent clairement l'influence des anions dans la cinétique de formation du film. Il est remarquable que l'ordre H_3PO_4, $HClO_4$ et H_2SO_4 suive le potentiel normal de Fe^{III}/Fe comme dans la littérature pour chacun de ces milieux. Il est intéressant d'étendre le domaine de potentiel exploré pour obtenir des courbes expérimentales complètes, courbes telles que la figure {5.27}, pour une étude plus approfondie, mais cette investigation sort, sans conteste, du cadre fixé dans l'objectif du présent travail.

La figure {5.26} donne également les variations avec E_D de la capacité faradique Γ calculée sur la boucle basse fréquence des diagrammes d'impédance $Z_{F,D}$. On sait que cette capacité sur une électrode parfaitement bloquante s'identifie rigoureusement avec la dérivée dQ/dE_D (0). Par contre, lorsque la formation du film coexiste avec la dissolution anodique cette capacité traduit également l'influence de ce dernier processus. On peut montrer que, selon le mécanisme mis en jeu et les constantes cinétiques, la valeur de Γ est une surestimation ou une sous-estimation de dQ/dE_D. Dans le cas du fer et pour les trois solutions, les valeurs de Γ sont nettement plus faibles que celles de dQ/dE_D. L'écart atteint un rapport 5 pour $HClO_4$ et conduirait dans le cas de H_2SO_4 à conclure à des variations d'épaisseurs équivalentes à moins d'une monocouche.

V.4.E. Passivation des alliages Fe-7Cr et Fe-22Cr en milieu acide sulfurique :

Lors de l'application de l'ETDA à cette étude, nous avons adopté l'oxydation $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$ sur l'anneau . Bien entendu, dans le cas d'un

alliage il serait souhaitable de pouvoir suivre simultanément l'émission des deux composants. Or, ni Cr^{II} ni Cr^{III} ne peuvent être détectés dans le domaine de stabilité de la solution sur le platine. Des essais sont en cours en utilisant l'or amalgamé pour augmenter la surtension d'hydrogène.

V.4.2.1. Résultats expérimentaux en Fe-7Cr :

Sur la figure { 5.28 }, nous présentons la courbe de polarisation stationnaire de cet alliage obtenue à une vitesse de balayage de 0,2mV/s. Elle montre deux maxima de courant. Selon les termes utilisés par Mattos <39>, entre le potentiel de corrosion et le premier maximum de courant, se déroule la dissolution active. La région entre le premier maximum et le minimum de courant correspond à la prépassivation. La remontée de courant est attribuée à la dissolution prépassive. Enfin, la région des potentiels plus anodique que le deuxième maximum correspond à la passivation. C'est dans ce dernier domaine que nous avons effectué des mesures du coefficient de capture et de l'impédance.

Les résultats de Z_D, N et $2FN_D$ à trois courants distincts sont représentés sur la figure { 5.29 }.

Les diagrammes d'impédance ont les mêmes caractéristiques que ceux du Fe, par contre les diagrammes de $2FN_D$ se présentent très différemment.

A faibles courants, diagramme A, $2FN_D$ comporte deux boucles ; la boucle HF dans le demi plan supérieur (partie imaginaire < 0) et la boucle BF dans le demi plan opposé. La taille de la seconde boucle est plus grande que celle de la première. La valeur de $2FN_D(0)$ est égale à 1. Selon l'équation (5.69), on peut conclure qu'aucune émission de Cr ne se produit. La dissolution serait totalement sélective en faveur du fer dans ce domaine. Cependant, ce modèle ne prévoit pas le cas où la dissolution de cet alliage se produit avec un changement de valence. En effet, dans (5.67), n_C et n_B ne sont plus considérés constants. On ne vérifie donc plus l'égalité entre N(0) et N_S.

A des courants intermédiaires, diagramme B, $2FN_D$ présente deux boucles comme le diagramme A. Cependant, la taille de ces deux boucles est comparable. A très basses fréquences apparaît un troisième arc de cercle. Aux courants

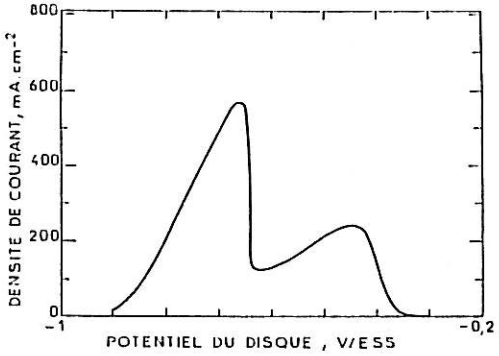


Figure {5.28.} : Courbe de polarisation quasi-stationnaire de Fe-7Cr.
H_2SO_4 1M, 2500 rpm
dE/dt = 0,2mV/s.

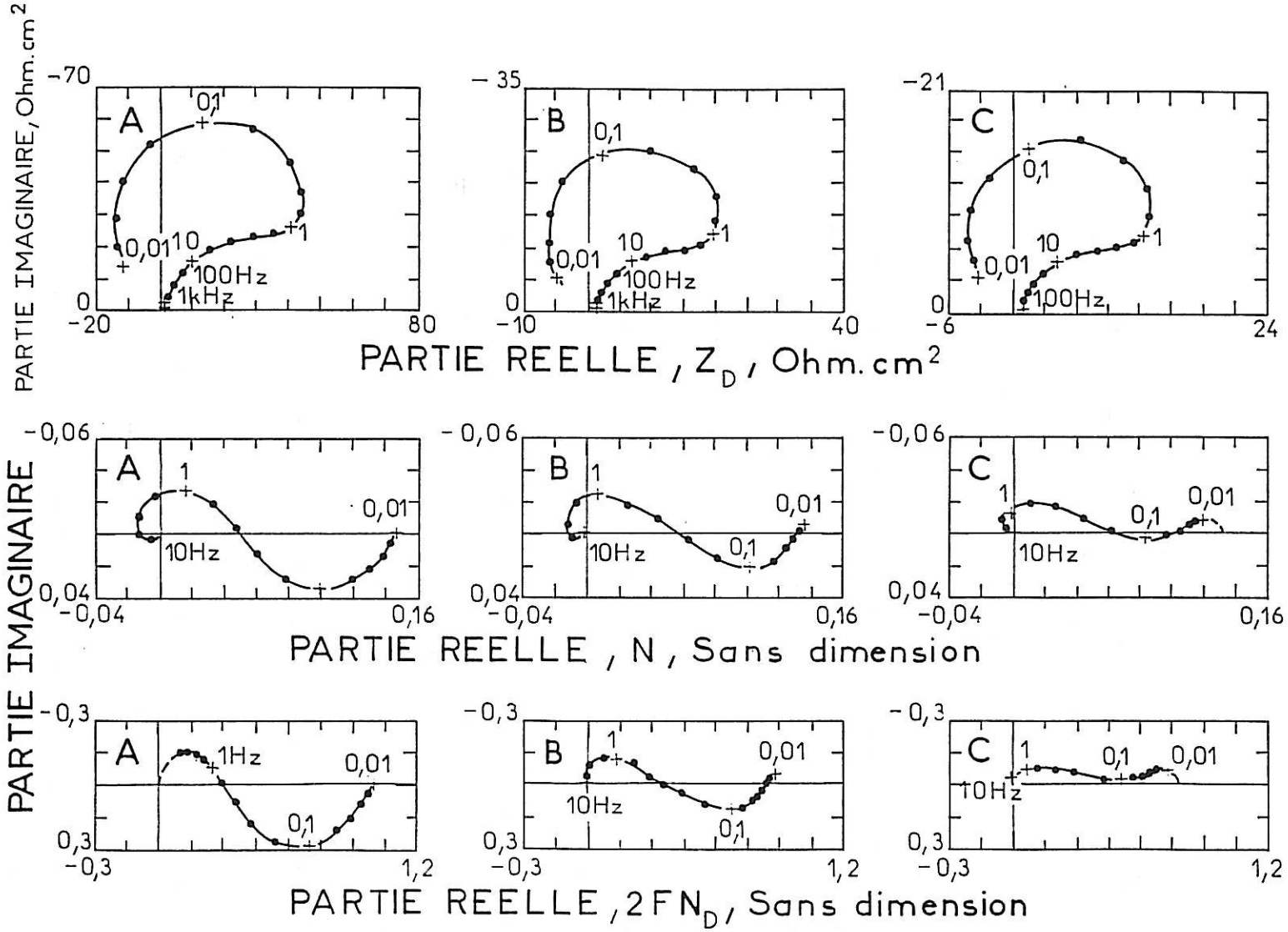


Figure {5.29.} : Passivation de Fe-7Cr. H_2SO_4 1M, 2500 rpm. Disque (Fe-7Cr) : E_D =-0,31V/ESS, ΔE_D = 8mV. A) J_D = 1,29mA.cm^{-2} ; B) J_D = 3,23mA.cm^{-2} ; C) J_D = 5,16mA.cm^{-2}.
Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$, E_A = 0,8V/ESS. Même présentation que la figure {5.21.}.

plus élevés, diagramme C, $2FN_D$ garde la même forme que B mais tout le diagramme se situe dans le demi plan supérieur. Comme nous l'avons vu pour le fer, la limite BF diminue quand le courant croît.

Le coefficient d'émission cinétique N_D^{II} du fer divalent dans le cas de l'alliage Fe-7Cr se distingue donc nettement de celui du fer pur par la présence de deux boucles. Une telle forme a été prévue par le modèle de dissolution-passivation présenté ci-dessus (mécanismes IV et IV bis) (figure { 5.8 }). La boucle BF indiquant un rapport $dQ/dI_D < 0$ correspond au processus de passivation comme le prouve la concordance en fréquence avec l'impédance Z_D. La boucle HF visualise l'existence d'un recouvrement mis en jeu dans une réaction de dissolution. Il occupe le domaine de fréquence, centré sur 1Hz où l'impédance présente un raccordement difficile à analyser entre la région de double couche et la zone d'influence du recouvrement passivant.

Les valeurs de $dQ/dE_D(0)$ extraites de $N_D(\omega)$ sont proches de celles trouvées pour le fer pur. La stabilité du point de fonctionnement de l'interface étant médiocre, il n'a pas été possible de tracer les variations de dQ/dE_D avec E_D.

V.4.2.2. Résultats expérimentaux de Fe-22Cr :

Cet alliage se comporte différemment du Fe-7Cr, il s'agit d'une composition assimilable à un acier inoxydable. Il faut réduire cathodiquement les oxydes préexistants pendant quelques minutes faute de quoi on ne peut pas observer les domaines d'activité et de passivation. Sur la figure { 5.30}, nous présentons la courbe de polarisation quasi-stationnaire obtenue en balayant le potentiel du disque à une vitesse de 0,2mV/s. Cette courbe comprend un seul maximum de courant. Le domaine de potentiel entre le potentiel de corrosion et le maximum est dit dissolution active, celui entre le maximum de courant et les potentiels plus anodiques est nommé passivation. Les résultats de mesure de Z_D et N pour une série de courants dans ce dernier domaine ainsi que les diagrammes $2FN_D$ sont regroupés sur la figure {5.31 }.

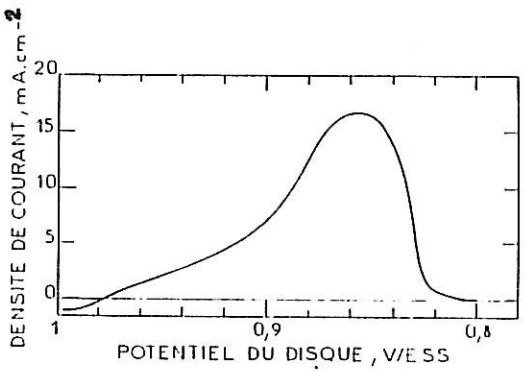


Figure {5.30.} : Courbe de polarisation quasi-stationnaire de Fe-22Cr. H_2SO_4 1M, 1600 rpm.

Electrode préalablement polarisée dans le domaine cathodique pour réduire le film d'oxyde préexistant.

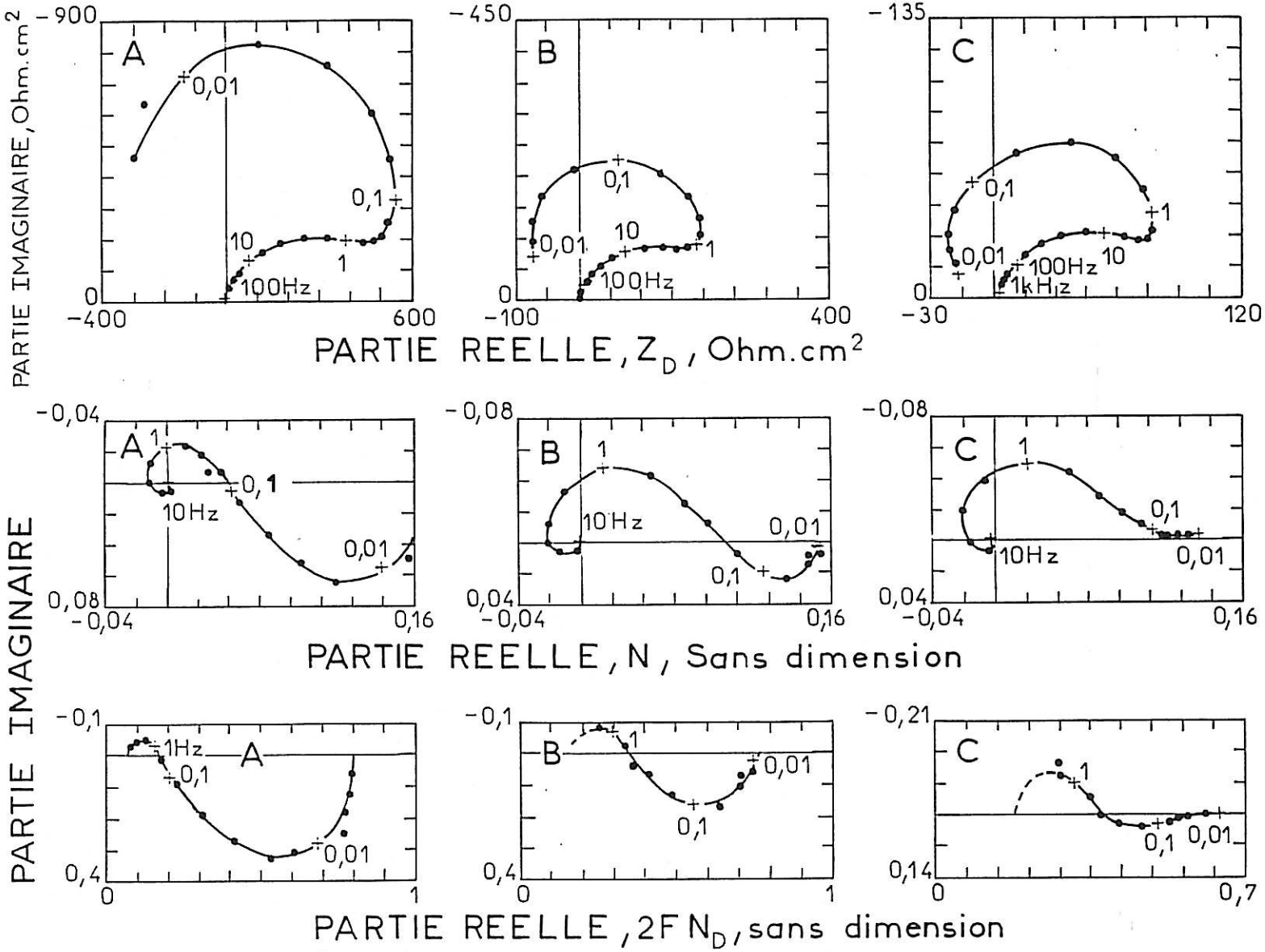


Figure {5.31.} : Passivation de Fe-22Cr. H_2SO_4 1M, 1600 rpm, ΔE_D = 4mV (voir figure {5.30.}).
Disque (Fe-22Cr) : A) E_D = -0,8V/ESS, J_D = 12µA.cm^{-2} ; B) E_D = -0,85V/ESS, J_D = 121µA.cm^{-2} ; C) E_D = -0,822V/ESS, J_D = 452µA.cm^{-2}. Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$, E_A = 0,8V/ESS.
Même présentation que la figure {5.21.}.

En ce qui concerne les diagrammes d'impédance, ils sont similaires aux diagrammes Z_D du Fe et du Fe-7Cr, dans ce même domaine. Pour les diagrammes N et $2FN_D$, d'une façon générale, on peut remarquer qu'ils sont semblables à ceux du Fe-7Cr sauf aux courants élevés (C) où le diagramme N présente une grande boucle de dissolution, la boucle de passivation est presque inexistante.

$2FN_D$ présente une boucle de passivation très aplatie et un arc de cercle représentant la dissolution. La limite BF n'atteint jamais 1, le poids du chrome se faisant sentir dans le bilan de dissolution homogène. Une analyse quantitative n'est cependant pas possible car on ignore la loi permettant d'écrire la variation de la valence de dissolution des deux éléments.

V.4.2.3. Calcul de dQ/dE pour le Fe-22Cr :

Comme pour le fer et le Fe-7Cr, nous avons calculé dQ/dE pour chaque fréquence et à chaque potentiel où nous avons mesuré Z_D et N. Les diagrammes de dQ/dE (ω) ressemblent à ceux du fer : une seule boucle apparaît dans le demi plan supérieur. Nous n'avons pas pu clarifier la contribution de la boucle HF de $N_D(\omega)$ dans ce traitement. A partir de ces diagrammes, nous avons porté $dQ/dE_D(0)$ en fonction du potentiel (figure {5.32 }). Elle semble présenter un maximum de dQ/dE vers 808mV/ESS. L'ordre de grandeur de dQ/dE_D est voisin de celui du fer pur. Il peut toutefois être surestimé, le Cr passant en solution n'étant pas pris en compte par la mesure. Les valeurs de Γ déduites de $Z_{F,D}$ sont également données sur cette figure. Cette fois, elles ne diffèrent pas significativement de dQ/dE(0). L'intégration entre E_1 =-822mV et E_2 = -790mV/Ess fournit la charge stockée dans le film entre E_1 et E_2 égale à : 0,236 $mc.cm^{-2}$. Pour une analyse plus quantitative pour relier la charge incluse pour la passivation de cet alliage, il faudra réaliser des expériences dans un plus large domaine de potentiel. Or, nous avons eu, bien que la raison ne soit pas encore élucidée, des difficultés pour avoir des résultats reproductibles. De plus, le coefficient de capture N(0) décroît dès que le courant croît de façon significative.

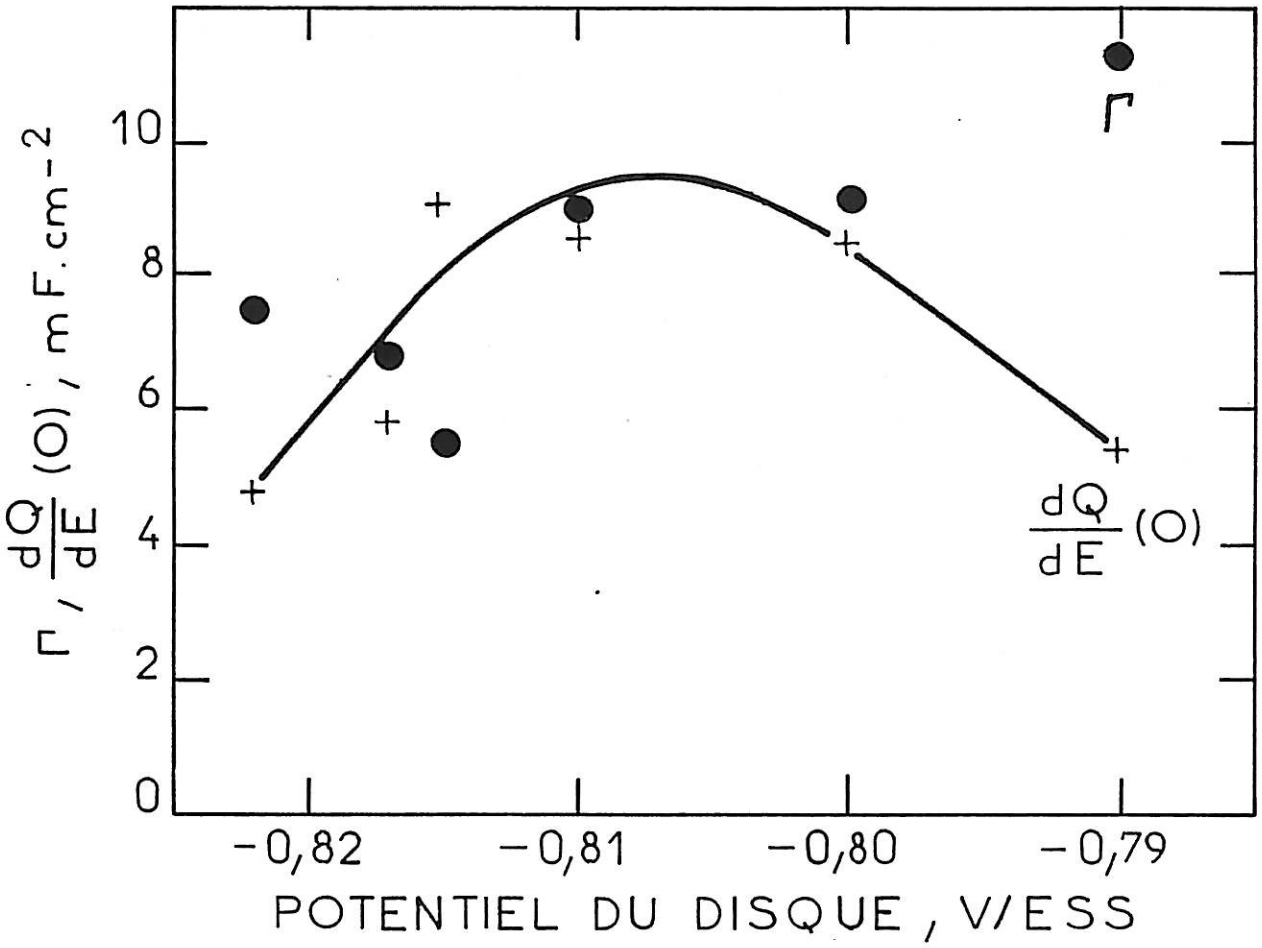


Figure {5.32.} : Capacité différentielle. H_2SO_4 1M, 1600 rpm.
Disque (Fe-22Cr) polarisé dans le domaine de passivation.
Anneau (Pt) : $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$, E_A = 0,8V/ESS.
Γ : capacité calculée à partir de la boucle B.F. de Z_D.
dQ/dE(O) : calculée à partir de Z_D et N_D (relation 5.87) et extrapolation à $f \rightarrow 0$.

Ce dernier paragraphe nous amène aux conclusions suivantes :

- Nous avons illustré l'importance de mesurer simultanément l'impédance et le coefficient de capture. Ainsi, il nous est devenu possible d'évaluer quantitativement la charge impliquée dans la formation du film passif. En effet, la capacité différentielle (dQ/dE_D) déduite de données expérimentales à des potentiels proches de la passivité est en accord avec la croissance du film passif (30 $\mathring{A}.V^{-1}$).

- Les diagrammes du coefficient cinétique d'émission ($2FN_D$) relatif à la passivation des alliages étudiés mettent bien en évidence la coexistence de la dissolution et la formation du film passif par une boucle dans le demi plan supérieur et une autre dans le demi plan inférieur.

CHAPITRE VI

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse à été consacrée à une exploration des possibilités de la technique de l'électrode tournante à disque-anneau en régime non stationnaire. L'analyse des travaux théoriques du groupe d'Albery permet essentiellement de mettre en lumière la séparation de la réponse globale en une contribution de transport des espèces du disque vers l'anneau (coefficient de capture hydrodynamique) et une contribution de la cinétique des réactions se déroulant sur le disque (coefficient cinétique d'émission). Cependant la lourdeur des calculs mathématiques, l'accumulation des approximations et l'utilisation de très nombreux paramètres réduits rendent très difficile une évaluation des possibilités réelles d'application de la technique. L'examen de la littérature montre d'ailleurs qu'à une exception près, l'emploi de la technique de disque-anneau est resté limité à des conditions stationnaires du coefficient de capture hydrodynamique.

Dans la partie concernant nos contributions au plan théorique de cette nouvelle technique, nous avons pu mettre en évidence l'intérêt crucial de la mesure simultanée de l'impédance électrochimique du disque et du coefficient de capture. Ainsi, nous avons pu déterminer quantitativement la charge emmagasinée à la surface de l'électrode (Q) ainsi que la capacité différentielle (dQ/dE), deux grandeurs dont l'importance dans la cinétique électrochimique est indéniable, en particulier dans les processus conduisant à la formation de films. Nous avons ainsi pu apporter une preuve expérimentale de la présence d'adsorbats dont l'existence est fortement spéculative dans les modèles réactionnels développés jusqu'à maintenant pour décrire la dissolution anodique et la passivation des métaux et alliages.

Dans la phase de mise au point expérimental de cette étude qui a demandé un effort important, nous avons mis en évidence la necéssité d'une séparation complète des circuits électriques de polarisation du disque et de l'anneau. De plus, nous avons mis en lumière les effets néfastes du couplage ohmique entre les potentiels de disque et d'anneau, effets qu'il est préférable

d'éliminer automatiquement au cours même de la mesure par un dispositif de compensation. Nous avons ainsi dû concevoir et réaliser au laboratoire un nouveau type de bi-potentiostat remplissant l'ensemble de ces conditions.

Pour illustrer les possibilités et les limites d'application de cette technique, nous l'avons appliquée au processus de corrosion, de dissolution et de passivation du fer en milieu acide. Nous avons étendu cette technique au cas d'alliages binaires ferritiques Fe-Cr. Dans tous les cas nous avons pu obtenir des informations qui complètent utilement celles recueillies par la méthode d'impédance. En particulier, la technique permet, comme le prévoit la théorie, de mettre en évidence et de mesurer de façon fine les variations avec le potentiel des charges impliquées dans la formation du film superficiel à l'échelle de la monocouche. La comparaison avec les données de l'impédance en terme de capacité faradique est particulièrement probante.

Néanmoins nous avons identifié quelques difficultés qui peuvent limiter l'application quantitative de la technique de disque-anneau. Premièrement, il n'est pas toujours possible de détecter sur l'anneau l'espèce émise par le disque. Par exemple les Cr^{II} et Cr^{III} pendant la dissolution et la passivation des alliages Fe-Cr. Il en est de même pour l'ion ferreux pour des densités de courant ou des pH élevés en milieu acide. En deuxième lieu, étant donné la réponse en fréquence imposée par le coefficient de capture hydrodynamique, correspondant à un filtre passe-bas dont la fréquence de coupure se situe au voisinage de 1Hz à 900 rpm, il est difficile d'étudier des phénomènes dont la constante de temps de relaxation est nettement inférieure à une seconde.

Nous pensons que, à condition que la cinétique de réaction sur l'anneau soit assez rapide, il pourrait être intéressant de transposer la technique à un écoulement laminaire en veine avec une électrode émettrice en amont et une électrode collectrice en aval. Une vitesse suffisante d'écoulement permettra d'étendre le domaine de fréquence jusqu'à la zone imposée par la cinétique de la réaction étudiée.

ANNEXE 1

En présence de la réaction chimique qui transforme l'espèce émise par le disque en espèce non détectable sur l'anneau, le coefficient de capture dépendant de K, N_K s'exprime selon l'équation (2.23). Cette expression contient le terme T_2 que nous présentons en détail ci-dessous :

$$T_2 = (\xi_2')^{5/3} \left(\frac{\xi^{4/3}}{\Gamma(4/3)\Gamma(7/3)} + \frac{\xi^{7/3}}{\Gamma(1/3)\Gamma(10/3)}\right) F(1,2/3 \; ; \; 10/3 \; ; \; -\xi)$$

$$- \frac{\xi^2}{\Gamma(2/3)\Gamma(3)} F(1,1/3 \; ; \; 3 \; ; \; -\xi)$$

où $F(\quad)$ est une fonction hypergéométrique :

$$F(1 \, , \, a \; ; \; b \; ; \; -\xi) = \frac{b-1}{b-a-1} \left(\frac{1+\xi}{\xi}\right) F(1 \, , \, a \; ; \; b-1 \; ; \; \xi) - \frac{1}{\xi})$$

$$F(1,1/3 \; ; \; 1 \; ; \; -\xi) = (1+\xi)^{-1/3}$$

et $$F(1,2/3 \; ; \; 4/3 \; ; \; -\xi) = (1+\xi)^{-1} \quad (1,2/3 \; ; \; 4/3 \; ; \; (1+\xi)^{-1})$$

$$\xi_2' = K^3 \, Ln(r_3/r_2) \qquad ; \qquad \xi = Ln(r_2/r_1) \; / \; Ln(r_3/r_2)$$

Γ est la fonction factorielle :

$$\Gamma(4/3) = 0{,}893 \quad ; \quad \Gamma(10/3) = 2{,}778 \quad ; \quad \Gamma(7/3) = 1{,}19 \quad ; \quad \Gamma(1/3) = 1{,}35$$

ANNEXE II

Description du principe de dépôt de la peinture cataphorétique

Le dépôt d'une couche de peinture cataphorétique d'environ 15µm est réalisé de la manière suivante :

- Le bain utilisé contient 234cm^3 d'eau désionisée, 1cm^3 d'acide acétique à 25%, 210g de liant cationique de référence (de marque CORONA EW 2258) et 55g de pâte (EW 2269). On doit mélanger les trois premiers ingrédients et laisser agiter pendant 30mn, ensuite ajouter la pâte lentement sous agitation de la solution. Le bain de cataphorèse nécessite une agitation permanente et une surveillance de la composition.

- On impose une tension de 180V entre l'anode (fil de Pt) et la cathode (électrode de travail) pendant 2mn ensuite l'électrode est rincée à l'eau (sous un grand flux) puis cuite au four à 200°C pendant 30mn (minimum). Le rapport entre la surface de l'anode et celle de la cathode à couvrir doit être de l'ordre de 25%.

Le mécanisme de l'électrodéposition cathodique des peintures est le suivant :

$$H_2O + e^- \rightarrow OH^- + \frac{1}{2}\overset{\uparrow}{H_2}$$

$$R - \overset{\overset{R'}{|}}{\underset{\underset{R''}{|}}{N^+}} - H + OH^- \rightarrow R - \overset{\overset{R'}{|}}{\underset{\underset{R''}{|}}{N}} | + H_2O$$

La cataphorèse, contraitement à l'anaphorèse, n'oxyde pas la surface du métal et donne un revêtement extrêmement résistant aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique.

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Signification	Dimensions
A_1	Constante : 1,288	Sans
A_2	Constante : 0,729	Sans
b_i	Constantes de Tafel	V^{-1}
c	Concentration de l'espèce quittant le disque	$mole.cm^{-3}$
Cd	Capacité de double couche	$F.cm^{-2}$
c'	Constante de convection : $0,51\Omega^{3/2}\nu^{-1/2}$	$s^{-1}.cm^{-1}$
D	Coefficient de diffusion	$cm^2.s^{-1}$
e	Charge de l'électron	C
E_A	Potentiel d'anneau	V
ΔE_A	Amplitude du potentiel d'anneau	V
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V
E_D	Potentiel du disque	V
ΔE_D	Amplitude de perturbation du potentiel du disque	V
F	Constante de Faraday, 96500	C
f	Fréquence du signal sinusoïdal	Hz
I_A	Courant d'anneau (positif pour anodique)	A
ΔI_A	Courant alternatif d'anneau	A
I_{BC}	Courant de dissolution de l'alliage BC	A
I_D	Courant du disque	A
ΔI_C	Composante cathodique du courant alternatif du disque	A
ΔI_D	Courant alternatif du disque d'origine faradique	A
ΔI_a	Composante anodique du courant alternatif du disque	A
$\Delta I_A'$	Courant parasite d'anneau dû au couplage ohmique	A
I_B et I_C	Courants des éléments B et C de l'alliage BC	A
$\Delta I_D'$	Courant alternatif du disque brut (I_D + composante non faradique)	A
I_{cor}	Courant de corrosion (disque)	A
I_{ph}	Photocourant du disque	A
J_D	Densité de courant du disque	$A.cm^{-2}$
k	Constante de la vitesse de réaction homogène du premier ordre	$mole.s^{-1}$

Symbole	Signification	Dimensions
k_i	Vitesses de réaction électrochimique : $k_{io} \exp b_i E_D$	$mole.s^{-1}.cm^{-2}$
k_{io}	Constante de vitesse de réaction à E = 0	$mole.s^{-1}.cm^{-2}$
K	$= (\frac{k}{D})^{1/2} (\frac{D}{C'})^{1/3}$	$(cm.s)^{-2/3}$
n_A	Nombre d'électrons de la réaction se déroulant sur l'anneau	Sans
n_D	Nombre d'électrons de la réaction se déroulant sur le disque	Sans
$n_{A,B}$	Nombre d'électrons de la réaction se déroulant sur l'anneau lorsque le disque est formé d'un alliage binaire BC avec B collecté sur l'anneau	Sans
N_1	Coefficient de capture stationnaire théorique, ϕ_A/ϕ_D	Sans
N_2	N_1 pour anneau fin et entrefer fin, ϕ_A/ϕ_D	Sans
$N(\omega)$	Coefficient de capture expérimental en régime sinusoïdal, $\Delta I_A/\Delta I_D$	Sans
$N_A(\omega)$	Coefficient cinétique de collection (anneau), $\Delta\phi_A/\Delta I_A$	C^{-1}
$N_D'(\omega)$	Coefficient cinétique d'émission non corrigé de l'effet de Cd, $\Delta\phi_D/\Delta I_D'$	C^{-1}
$N_D(\omega)$	Coefficient cinétique d'émission (disque), $\Delta\phi_D/\Delta I_D$	C^{-1}
$N_D^{II}(\omega)$	Coefficient cinétique d'émission de Fe^{II} $\Delta\phi_D^{II}/\Delta I_D$	C^{-1}
$N_D^{III}(\omega)$	Coefficient cinétique d'émission de Fe^{III} $\Delta\phi_D^{III}/\Delta I_D$	C^{-1}
$N_t(\omega)$	Coefficient de capture hydrodynamique, $\Delta\phi_A/\Delta\phi_D$	Sans
N^{DR}	Coefficient de capture stationnaire tenant compte du terme de diffusion radiale	Sans
N_r	Coefficient de capture stationnaire pour une électrode formée de deux anneaux concentriques	Sans
N_K	Coefficient de capture cinétique	Sans
$N_{t,o}$	Coefficient de capture dépendant du temps en absence de réaction homogène	Sans
$N_{t,K}$	Coefficient de capture dépendant du temps et de K	Sans

Symbole	Signification	Dimensions
$N_{SC\infty}$	Coefficient de capture dans le cas du nombre de Schmidt infini	Sans
N_S	Coefficient de capture expérimental stationnaire : I_A/I_D	Sans
$N_{t,S}$	ϕ_A/ϕ_D	Sans
ΔQ	Quantité de charge impliquée dans le processus faradique	$C.cm^{-2}$
r	Indice de composante radiale	cm
r_1	Rayon du disque	cm
r_2	Rayon intérieur de l'anneau	cm
r_3	Rayon extérieur de l'anneau	cm
r_o	Distance du bord intérieur du spot au centre du disque	cm
r_{o1}	r_o + diamètre du spot (Δ)	cm
Re	Nombre de Reynolds du disque : $r_1^2\Omega/\nu$	Sans
R_{e1}	Résistance d'électrolyte	Ohm
R_a	Résistance relative au circuit d'anneau	Ohm
R_d	Résistance relative au circuit du disque	Ohm
$R_{ad} = R_{da}$	Résistance de couplage disque-anneau	Ohm
R_v	Résistance variable (circuit de compensation)	Ohm
S	Coefficient de stabilisation, $I_A/(N_1 I_{ph})$	Sans
Sc	Nombre de Schmidt : ν/D	Sans
t	Temps	s
t_{12}	Temps de transit ($r_1 \rightarrow r_2$)	s
t_{23}	Temps pour franchir l'épaisseur de l'anneau ($r_2 \rightarrow r_3$)	s
t'_{12}	Temps de transit dans le cas où l'électrode est formée de deux anneaux concentriques	s
u	Concentration réduite : $-c/(\partial c/\partial w)_{w=0}$ $r<r_1$	
v_r	Vitesse radiale	$cm.s^{-1}$
v_x	Vitesse normale	$cm.s^{-1}$
w	Distance réduite : $(c'/D)^{1/3}.x$	Sans
x	a/ indice de composante normale	cm
	b/ nombre d'atomes "B" passé en solution de l'alliage BC	
$(\Delta X)_o$	Amplitude de vibration de l'électrode (Technique ETDA)	cm

Symbole	Signification	Dimensions
Z_A	Impédance d'anneau	$Ohm.cm^2$
Z_D	Impédance du disque	$Ohm.cm^2$
$Z_{F,D}$	Impédance faradique du disque	$Ohm.cm^2$

SYMBOLES GRECS

α	Caractéristique du disque-anneau : $(\frac{r_2}{r_1})^3-1$	Sans
β	a/ caractéristique du disque-anneau : $(r_3/r_1)^3-(r_2/r_1)^3$	Sans
	b/ nombre maximum de moles adsorbées par unité de surface	$mole.cm^{-2}$
Γ	Capacité calculée à partir de Z_D	$F.cm^{-2}$
γ	Rapport des courants alternatifs anodique et cathodique du disque : $\Delta I_a/\Delta I_c$	Sans
Δ	a/ diamètre du spot du faisceau laser	cm
	b/ axe de révolution de l'électrode tournante à disque-anneau	
θ	Taux de recouvrement	Sans
θ_{inh}	Taux de recouvrement par l'inhibiteur	Sans
ν	Viscosité cinématique	$cm^2.s^{-1}$
σ	Fréquence réduite dans l'espace de Laplace	Sans
τ	Temps réduit : $c'^{2/3}.D^{1/3}.t$	
ϕ_A	Flux de matière collecté sur l'anneau	mole/s
$\Delta\phi_A$	Flux de matière collecté sur l'anneau en régime sinusoïdal	mole/s
ϕ_D	Flux de matière émis par le disque	mole/s
$\Delta\phi_D$	Flux de matière émis par le disque en régime sinusoïdal	mole/s
ϕ_B	Flux de B émis par l'alliage BC	mole/s
ϕ_C	Flux de C émis par l'alliage BC	mole/s
ω	Fréquence angulaire ou pulsation ($2\pi f$)	$rd.s^{-1}$
$\bar{\omega}$	Fréquence réduite : $1,57\ (\nu/D)^{1/3}\ f/\Omega$	Sans

Symbole	Signification	Dimensions
ω_{ads}	Fréquence caractéristique d'adsorption-désorption de l'inhibiteur	$rd.s^{-1}$
Ω	Fréquence angulaire de rotation	$rd.s^{-1}$

BIBLIOGRAPHIE

		Pages
<1>	W.J. ALBERY, A.H. DAVIS and A.J. MASON "Alternating Current and Ring-Disc Electrodes" Faraday Discussion of the Chemical Society, n° 56, Intermediates in Electrochemical Reactions (1974) 317-329.	1
<2>	T. TSURU, N. NISHIMURA and S. HARUAYAMA "Anodic Dissolution of iron as studied with channel flow double electrode" Materials Science Forum, 8 (1986) 429-438.	1
<3>	W.J. ALBERY and S. BRUCKENSTEIN "Ring-Disc Electrode, Theoretical and Experimental Collection Efficiencies" Trans. Far. Soc., 62 (1966) 1920-1931.	7
<4>	W.J. ALBERY and M.L. HITCHMAN "The Collection Efficiency" Op. Cit. Chapitre 3.	7
<5>	W.J. ALBERY and S. BRUCKENSTEIN "Ring-Disc Electrode, Second-order Reactions" Trans. Far. Soc., 62 (1966) 2584-2595.	7,12
<6>	S. BRUCKENSTEIN and G.A. FELDMAN "Radial transport times at rotating ring-disc electrodes. Limitations on the detection of electrode intermediates undergoing homogeneous chemical reactions. J. Electroanal. Chem., 9 (1965) 395-399.	9
<7>	P. LEE and J.Y. MURTHY "The Influence of Schmidt Number and Reynolds Number on the Behavior of Rotating Ring-Disk Electrodes" J. Electroanal. Chem., 234 (1987) 55-69.	9
<8>	W.J. ALBERY and S. BRUCKENSTEIN "Ring-Disc Electrodes, First-order Kinetic Collection Efficiencies at the Ring Electrode" Trans. Far. Soc., 62 (1966) 1946-1954.	10,86
<9>	W.J. ALBERY "Ring-Disc Electrodes, Transient Currents and First-order Kinetics" Trans. Far. Soc., 63 (1967) 1771-1781.	11,12,14

Pages

<10> W.J. ALBERY and S. BRUCKENSTEIN 12
"Ring-Disc Electrodes, Homogeneous Kinetics"
Trans. Far. Soc., 62 (1966) 2596-2606.

<11> W.J. ALBERY 12,24
"Ring-Disc Electrodes, General Theory of Transient Currents"
Trans. Far. Soc., 67 (1971) 153-160.

<12> W.J. ALBERY , M.L. HITCHMAN and J. ULSTRUP 15
"Ring-Disc Electrodes, Application to First-order Kinetics"
Trans. Far. Soc., 64 (1968) 2831-2840.

<13> R.D. ARMSTRONG, M. HENDERSON and H.R. THIRSK 16
"The impedance of Chromium in the active-passive transition"
J. Electroanal. Chem., 35 (1972) 119-128.

<14> M. OKUYAMA, M. KAWAKAMI and K. ITO 16
"Anodic dissolution of Chromium in acidic sulphate solutions"
Electrochimica Acta, 30 (1985) 757-765.

<15> P. ALLONGUE, H. CACHET, P. CLECHET, M. FROMENT, J.R. MARTIN and E. VERNEY 16
"Stabilisation of n-GaAs in Acidic Concentrated Iodide Electrolytes"
J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 620-625.

<16> J. AMBROSE 17
"Metal dissolution kinetics using rotating ring-disc voltammetry"
Corrosion : àqueous processus and passive films,
23 (1983) 175-204.

<17> D.A.J. RAND and R. WOODS 17
"A study of the dissolution of platinum, palladium, rhodium and gold electrodes in 1M sulphuric acid by cyclic voltammetry"
J. Electroanal. Chem., 35 (1972) 209-218.

<18> I.F. LLOPIS, M.M. GAMBOA and L. VICTOR 17
"Radiochemical study of the anodic behaviour of palladium"
Electrochimica Acta, 17 (1972) 2225-2230.

<19> S.H. CADLE 17
"Ring-Disc Electrode Study of Palladium Dissolution"
J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 645-648.

<20> B. MILLER and J.M. ROSAMILIA 18
"Light-Generated Electrodics-Rotating Dual Electrodes"
J. Electrochem. Soc., 11 (1985) 2621-2626.

<21> G.F. PAÚS, J.J. PODESTÁ and A.J. ARVIA 19
"An experimental study of ionic mass transfer at horizontal ring-disc electrode under longitudinal vibration"
Electrochim. Acta, 31 (1986) 399-400.

Pages

<22> J.M. SYKES and A.M. RILEY 19
"The growth and reduction of passive films on low alloy steels in hot carbonate-bicarbonate solutions"
Electrochemical Methods in Corrosion Research, AC Press, Materials Science Forum, 8 (1986) 551-562.

<23> K.E. HEUSLER 20
"Untersuchung der Auflösung des passiven Eisens in Schwefelsäure mit der rotieren den Scheiben-Ring-Electrode"
Berichte der Bunsenges. Phys. Chem., 72 (1968) 1197-1204.

<24> K.E. HEUSLER and L. FISHER 20
"Kinetics of Pit Initiation at Passive Iron"
Werkstaffe und Korrosion, 27 (1976) 551-556.

<25> S. HAUPT and H.H. STREHBLOW 20
"The analysis of dissolved Cr^{III} with the rotating ring-disc technique and its application to the corrosion of Cr in the passive state"
J. Electroanal. Chem., 216 (1987) 229-240.

<26> W.J. ALBERY , J.S. DRURY and A.P. HUTCHINSON 24,30
"Ring-Disc Electrodes, Alternating Current Measurements"
Trans. Far. Soc., 67 (1974) 2414-2418.

<27> W.J. ALBERY , J.S. DRURY and M.L. HITCHMAN 24
"Ring-Disc Electrodes, Kinetic and Transient Parameters"
Trans. Far. Soc., 67 (1971) 2162-2166.

<28> C. GABRIELLI, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI 28
"Etude de la répartition du potentiel à la surface d'une électrode à disque-anneau"
J. de Chimie Physique, 4 (1972) 737-740.

<29> J.J. MIXIS Jr and J. NEWMAN 28
"Primary Resistances for Ring-Disk Electrodes"
J. Electrochem. Soc., 123 (1976) 1030-1036.

<30> M. SHABRANG and S. BRUCKENSTEIN 28
"Equivalent Circuit for the Uncompensated Resistances occuring at Ring-Disc Electrodes"
J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 1439-1444.

<31> W.J. ALBERY, A.H. DAVIS and A.J. MASON 28,30
"Alternating Current and Ring-Disc Electrode"
Faraday Discussion of the Chemical Society, N° 56, Intermediates in Electrochemical Reactions, (1974) 317-329.

<32> W.D. COOPER and R. PARSONS 30
"Kinetics of the Bromine/Bromide Electrode on Platinum in Aqueous Sulphuric Acid"
Trans. Far. Soc., 66 (1970) 1698-1712.

Pages

<33> J. NEWMAN 34
"Current distribution on a rotating disk below the limiting current"
J. Electrochem. Soc., 113 (1966) 1235-1241.

<34> C. DESLOUIS, C. GABRIELLI, Ph. SAINTE ROSE FANCHINE and B. TRIBOLLET 47
"Electrohydrodynamical Impedance on a Rotating-Disc Electrode"
J. Electrochem. Soc., Electrochemical Science and Technology, 129 (1982) 107-118.

<35> A. CAPRANI, C. DESLOUIS, S. ROBIN and B. TRIBOLLET 50
"Transient mass transfer at partially blocked electrodes : a way to characterize topography"
J. Electroanal. Chem., 238 (1987) 67-91.

<36> J.O'M. BOCKRIS, D. DRAZIC and A.R. DESPIC 56
"The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron"
Electrochimica Acta, 4 (1961) 325-361.

<37> H. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, B.E. CONWAY and J. KLINGER 56
"Computer simulation of the kinetic behaviour of surface reactions driven by a linear potential sweep"
J. Electroanal. Chem., 87 (1978) 321-337.

<38> M. KEDDAM, O.R. MATTOS and H. TAKENOUTI 58,81,83
"Mechanism of anodic dissolution of iron-chromium alloys investigated by electrode impedances. I. Experimental results and reaction model"
Electrochimica Acta, 31 (1986) 1147-1158.

<39> O.R. MATTOS 55,66,116
"Sur une étude systématique des mécanismes de dissolution anodique du fer par analyse de l'impédance interfaciale. Extension aux alliages fer-chrome"
Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Université P. et M. Curie (Paris 6), Paris (1981).

<40> M. STERN 76
"Surface Area Relationships in Polarization and Corrosion"
Corrosion Nace, 14, 329t (1958).

<41> W.A. MUELLER 76
"Derivation of Anodic Dissolution Curve of Alloys from those of Metallic Components"
Corrosion Nace, 18, 73t (1962).

Pages

<42> R.F. STEIGERWALD and N.D. GREENE 76
"The anodic dissolution of binary alloys"
J. Electrochem. Soc., 11 (1962) 1026-1034.

<43> C. FIAUD 78
"Les inhibiteurs de corrosion dans les traitements de surface"
Traitement de Surface et Protection contre la Corrosion,
Ecole d'Eté, C.N.R.S., Aussois (1987)

<44> C. GABRIELLI, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI 80,95,98
"Sur une interprétation de la propagation d'une piqûre à la surface du fer passif"
C.R. Acad. Sci. Paris, t.277 (1973) 743-746.

<45> Ph. MOREL 89,94
"Contribution à l'étude des mécanismes de dissolution du fer, du nickel et du chrome par l'analyse des courbes de polarisation anodique"
N° d'enregistrement au C.N.R.S. : A.O.2346
Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Paris (1968).

<46> I. EPELBOIN, M. KEDDAM and H. TAKENOUTI 89
"Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion"
J. Appl. Electrochem., 2 (1972) 71- .

<47> I. EPELBOIN, Ph. MOREL and H. TAKENOUTI 92
"Corrosion inhibition and hydrogen adsorption in the case of iron in a sulfuric aqueous medium"
J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 1282-1287.

<48> M. KEDDAM 94
"Contribution à l'étude du mécanisme de la dissolution anodique par analyse de l'impédance faradique"
N° d'enregistrement au C.N.R.S. : A.O.2192
Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Paris (1968).

<49> W.J. LORENZ and F. MANSFELD 94
"Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods"
Corr. Sci., 21 (1981) 647-672.

<50> I. EPELBOIN, M. KEDDAM and J.C. LESTRADE 96
"Faradic impedance and intermediates in electrochemical reactions"
Faraday Discussion of the Chemical Society, N° 56,
Intermediates in electrochemical reactions, (1973) 264-275.

<51> M. KRARTI 97
"Contribution à l'étude de la passivité du fer et de sa rupture sur électrode à disque tournant et disque-anneau : facteurs électrochimiques et hydrodynamiques"
Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6 (1988).

<52> K.J. VETTER and F. GORN 104,112
"Kinetics of layer formation and corrosion processes of passive iron in acid solutions"
Electrochimica Acta, 18 (1973) 321-326.

<53> M. KEDDAM and C. PALLOTTA 155
"Electrochemical behavior of passive iron in acid medium.
II. The passive film/solution interface"
J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science and Technology,
132 (1985) 781-787.

```
      program Ndexp

*        Ce programme calcule Nd*F.  Il lit d'abord le fichier resultats et
*     conserve les donnees dans les tableaux pr, pg.  Il elimine la contri-
*     bution de Cd (que l'on introduit manuellement) et conserve Zj (terme
*     correctif de Zd) et Zi (coefficient de capture complexe corrige).
*     Ensuite, le programme lit le fichier de reference contenant Nt/Na.
*     Z = N*Na/Nt correspond alors au coefficient d'emission cinetique a
*     nd*F pres (nd etant le nombre d'electron implique dans le processus du
*     disque). Si la solution de reference a le meme nombre de Schmidt que
*     la solution etudiee, le terme quef =1.  Sinon on introduit la valeur
*     de quef. Le programme effectue l'interpolation des donnees pour le
*     calcul de Z.
*
*                    version  : le 17/12/87
*              (fusion de Ncor.for,nreduit.for et phi2.for)
*                    revisee  : le 06/01/88

      implicit complex (y-z)
      character cmt1*80, cmt2*80, c1*1, c2*1, error*1, nomf*12, nomfic*14,
&     ESC*1, rep*1, cmt3*80, cmt4*20
      logical flag

      dimension fr(51,4),pr(51,3),pg(51,3),Zi(51),Zj(51),error(51,3),nf(6)
      dimension ff(51),Z(51)

      data anu, pi,dpi /.01, 3.14159, 6.28318/

*   Initialisation
5     ESC = char(27)
      print *, char(12)
      print *, ESC, '[36m'
      write(*,'(\a)') char(155),'3;17H'
      print *,'***depouller les resultats de d(Ia)/d(Id) ***'
      print *, ESC, '[32m'

*   Ouverture du fichier resultats
      write(*, '(\a)') 'Quel est nom du fichier Nk(w) ---> b:'
      read (*, '(a)') nomf
      nomfic = 'b:'// nomf
      open(3, file = nomfic)
      read(3,'(a)') cmt1
      print *, cmt1
      read(3,101) Rst, S, igain, c1, c2, nso, nha, nam
      write(*,'(''Rst = '',f12.3,''    S = '',f7.5)') Rst   , S
      read(3,'(a)') cmt2
      print *, cmt2
      nres = nha*nso*nam
      do 10 ires = 1, nres
        is = ires
        if (ires .GE. 3) is = 3
        read(3, '(a17,i3)') cmt4, nf(is)
        read(3,251,end=20) (fr(i,is),pr(i,is),pg(i,is),error(i,is),i=1,nf(is))
10      read(3, '(a)', end = 20)
20    continue

      write(*, '(\a)') 'G(Nexp) = 1 ? '
      read(*, '(f6.0)') G
      if(G .EQ. 0) G = 1.
      write(*, '(\a)') 'Correction de Cd  (o/n) ? '
      read(*, '(a1)') rep
      if(rep .EQ. '.' .OR. rep .EQ. 'n' .OR. rep .EQ. 'N') then
        Cd = 0.
```

```
      else
*       Introduction de Cd , Rt et gain
        write(*, '(\a)') 'Cd (en F.cm-2)= '
        read *, Cd
      endif

*.    Si les gammes de frequences de Z et N sont differentes alors...
        npt=1
30      if(fr(1,1).LT.fr(npt,2)) then
          npt = npt+1
          goto 30
          endif
        npt = npt-1

*     Calcul de Ncor = Nexp/(1-jwCdZd)
        do 40 i = 1, nf(1)
          ff(i) = fr(i,1)
          om = (pi+pi)*ff(i)
          Zom = cmplx(0.,om)
          Zd = cmplx(pr(i+npt,2),pg(i+npt,2))*Rst*S
          Zj(i) = 1-Zd*Cd*Zom
40        Zi(i) = cmplx(pr(i,1),pg(i,1))/G/Zj(i)

      print *, char(12), 'Zi(w), npt = ', npt, ' G = ', g
      call grf(ff,Zi,nf(1))

*   Ouverture et lecture du fichier reference
      write(*, '(\a)') 'nom du fichier reference ---> b:'
      read (*, '(a)') nomf
      nomfic = 'b:'// nomf
      open(2, file = nomfic)

      read(2,'(a)') cmt1
      read(2,'(a)') cmt2
      read(2,'(a)') cmt3
      read(2, 151) cmt2, nf(3), cmt3
      write(*,151) cmt2,nf(3),cmt3
      read(2,251, end = 50) (fr(i,3),pr(i,3),pg(i,3),error(i,3),i=1,nf(3))
50    close(2)

*   Introduction de 'quef'
6     quef = 1.
      write(*, '(a, f7.0, a, \)') 'quef =', quef, '  ? '
      read *, frep
      if(frep .NE. 0.) quef =frep

*   Si la mesure en log-up, rearrangement des tableaux
      n = nf(1)+1
      if(fr(1,1) .LT. fr(2,1)) then
        do 60 i=1,n/2
          ff(i)=fr(n-i,1)
          ff(n-i) = fr(i,1)
          fr(n-i,4) = ff(n-i)*quef
          fr(i,4) = ff(i)*quef
          rep = error(n-1,1)
          error(n-1,1) = error(i,1)
          error(i,1) = rep
          Ztemp = Zi(n-i)
          Zi(n-i) = Zi(i)
60        Zi(i) = ztemp
      else
        do 65 i=1, nf(1)
65        fr(i,4) = fr(i, 1)*quef
```

```
      endif

*   Pour faire coincider la premiere frequence de N et ref.
      npt = 0
70    npt = npt+1
      if(fr(npt,3) .GT. fr(1,4)) goto 70
      npt = npt-1
      if(npt .EQ. 0) npt = 1


*   Interpolation
      dfr = (alog(fr(npt,3))-alog(fr(1,4)))/(alog(fr(1,3))-alog(fr(2,3)))
      ppr = pr(npt,3)
      ppg = pg(npt,3)
      amod1 = 0.5*alog(ppr**2+ppg**2)
      phi1 = atan2(ppg,ppr)
      do 80 i=1, nf(1)-1
        ppr = pr(npt+i,3)
        ppg = pg(npt+i,3)
        amod2 = 0.5*alog(ppr**2+ppg**2)
        phi2 = atan2(ppg,ppr)
        amod21 = (amod2-amod1)*dfr+amod1
        phi21  = (phi2-phi1)*dfr+phi1
        if((phi2-phi1 .LT. 0.) .AND. (phi2*phi1 .LT. 0.)) then
          phi1 = phi1-dpi
          phi21  = (phi2-phi1)*dfr+phi1
          if(phi21 .LT. -dpi) phi21 = phi21+dpi
        endif
        ppr = exp(amod21)*cos(phi21)
        ppg = ppr*tan(phi21)
        Zref = cmplx(ppr, ppg)
        Z(i) = Zi(i)/Zref
        if((i+npt) .GE. nf(3)) goto 90
        amod1 = amod2
80    phi1 = phi2
90    n = i+1

*   Extrapolation si necessaire
      x = sqrt(ppr**2+ppg**2)
      ppg = ppg/fr(n-1,3)
      do 95 i = n, nf(1)
        gg = ppg*fr(i,3)
        r = x-gg*gg/x
        Zref = cmplx(r, gg)
95      Z(i) = Zi(i)/Zref

*   Sortie ecran
      write(*,'(3f12.5)') (ff(i),Z(i),i=1,nf(1))
      pause
      print *, char(12)
      write(*, '(a)') 'F*Nd(w)'
      call grf(ff,Z,nf(1))

*   Pour faire varier quef
      write(*, '(\a)') 'Garder dans un fichier (o/n) ? '
      read(*, '(a1)') rep
      if((rep .EQ. ',') .OR. (rep .EQ. 'n') .OR. (rep .EQ. 'N')) goto 6

      write (3,'(a17,i2,6x,a)') cmt4, nf(1), 'F*Nd(w)'
      write (3,301) (ff(i),Z(i),error(i,3),i=1,nf(1))
      write(*, '()')
      close(3)
```

```
*   Pour recommencer
      write(*, '(\a)') 'Fin (o/n) ? '
      read(*, '(a1)') rep
      if((rep .EQ. ',') .OR. (rep .EQ. 'n') .OR. (rep .EQ. 'N')) goto 5

151   format(a17,i3,5x,a10)
251   format(3(e11.5,1x),a1)
101   format(4x,f13.2,28x,f7.5,6x,i7,a1,a1,1x,i1,i1,i1)
301   format(SP,3(e11.5,','),a1)
      end
$include a:grf.for
```

RESUME

Ce travail est consacré au développement de la méthode de l'électrode tournante à disque-anneau (ETDA), en régime de perturbation sinusoidale du disque.

Nos efforts sur le plan théorique portent d'une part sur la spécifité de cette technique en régime sinusoidal et d'autre part sur les moyens dont nous disposons d'extraire les informations les plus significatives pour la cinétique électrochimique. Nous avons ainsi accorder une importance toute particulière à la mesure simultannée du coefficient de capture et de l'impédance.

Dans la phase de mise au point expérimentale, nous avons remarqué diverses interactions électriques entre le disque et l'anneau. Pour minimiser ces effets néfastes, nous sommes amenés à réaliser au laboratoire un bi-potentiostat de nouvelle conception.

Nous avons examinés la faisabilité de cette technique pour differents processus: Corrosion, dissolution active, Passivation et passivité du fer et des alliages Fe-Cr en milieu acide. Nous avons ainsi pu montrer les avantages qu'apporte cette téchnique dans l'étude de processus conduisant à la formation du film interfacial.