



HAL
open science

Comportement électrochimique des alliages amorphes à base de fer

Patricia Cadet

► **To cite this version:**

Patricia Cadet. Comportement électrochimique des alliages amorphes à base de fer : rôle des éléments métalloïdes. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1983. Français. NNT: . tel-04554672

HAL Id: tel-04554672

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04554672>

Submitted on 22 Apr 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

T H E S E présentée

pour l'obtention

du

DIPLOME de DOCTEUR de 3e CYCLE

à

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

- Paris 6 -

Spécialité : ELECTROCHIMIE

par Mademoiselle Patricia CADET

Sujet de la thèse : *Comportement électrochimique des alliages amorphes
à base de fer - Rôle des éléments métalloïdes.*

Soutenue le 29 Juin 1983

devant la Commission composée de :

Mr Marius CHEMLA

Président

Mr Gérard BERANGER

examineur

Mr Michel FROMENT

"

Mr Michel KEDDAM

"

A EMMA

R E M E R C I E M E N T S

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche n° 4 du CNRS "Physique des Liquides et Electrochimie" associé à l'Université Pierre et Marie Curie et dirigé par Mr M. FROMENT, Directeur de Recherche au CNRS à qui j'exprime mes remerciements pour m'avoir permis de mener ce travail et d'avoir accepté d'être membre du jury de thèse.

Je remercie Mr M. CHEMLA, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, qui me fait l'honneur de présider le jury de ma thèse en tant que responsable de l'enseignement 3e cycle d'Electrochimie.

Je tiens aussi à remercier Mr G. BERANGER, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne et à l'I.N.S.T.N. de Saclay, qui a bien voulu assumer la charge de rapporteur de thèse.

Je suis reconnaissante envers Mr M. KEDDAM, Maître de Recherche, de m'avoir accueillie dans son équipe et suivi de près les étapes de ce travail.

Que Mr H. TAKENOUTI, Chargé de Recherche, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour son aide constant au cours de ce travail et pour sa patience et disponibilité remarquables.

Je remercie tous mes collègues du Laboratoire, en particulier Mme J. SAUVINET et Mr M. LAVERGNE pour les observations microscopiques et analyses de surface.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I : INTRODUCTION	1
I.1 POSITION DU PROBLEME	1
I.2 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	2
I.2.1 Composition d'alliages ayant une grande résistance à la corrosion	3
I.2.2 Nature du film passif sur l'alliage amorphe	4
I.2.3 Corrosion et absence de défauts cristallins	5
I.3 CONCLUSION	6
CHAPITRE II : CARACTERISATION DES ALLIAGES AMORPHES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	8
II.1 ECHANTILLONS D'ALLIAGE AMORPHE	8
II.1.1 Procédés d'élaboration	8
a) Dépôt sous vide	9
b) Dépôts chimiques ou électrochimiques	9
c) Implantation ionique	9
d) Hypertrempe	10
II.1.2 Composition chimique des alliages amorphes	10
II.1.3 Caractérisations morphologiques et chimiques	11
II.1.4 Propriétés électriques	12
II.2 ELECTRODE DE TRAVAIL	13
II.2.1 Electrode ruban	13
II.2.2 Electrode tournante	14
a) Electrode tournante (type 1)	14
b) Electrode tournante (type 2)	14

II.3	METHODES EXPERIMENTALES	15
II.3.1	Méthodes électrochimiques	15
II.3.1.1	Méthode stationnaire : courbe de polarisation	15
II.3.1.2	Méthodes non stationnaires	16
a)	Perturbation de grande amplitude	16
b)	Perturbation de faible amplitude	17
II.3.2	Aspect chimique	20
II.3.3	Observations structurales	20
II.4	CONDITIONS EXPERIMENTALES	21
II.4.1	Cellule d'électrolyse	21
II.4.2	Solution électrolytique	21
II.4.3	Electrodes	22
a)	Electrode de référence (E.R.)	22
b)	Contre électrode (C.E.)	22
c)	Electrode de travail	22
CHAPITRE III	: ETUDE COMPARATIVE DU P ET DU B DANS LES ALLIAGES	23
	Fe-Cr-P ET Fe-Cr-B	
III.1	COURBES COURANT-POTENTIEL	23
III.1.1	Comparaison du Fe, Fe ₈₀ P ₂₀ et Fe ₈₀ B ₂₀ dans H ₂ SO ₄ IM	24
III.1.2	Influence du pH	25
III.1.3	Courbes courant-potentiel des alliages ternaires	26
a)	Fe-Cr-P	27
b)	Fe-Cr-B	28
III.2	IMPEDANCE	29
III.2.1	Alliages binaires	29
III.2.2	Alliages ternaires	31
a)	Fe-Cr-P	31
b)	Fe-Cr-B	31

III.3	ASPECTS MORPHOLOGIQUES ET PRODUITS DE CORROSION	32
III.3.1	Morphologie d'attaque	33
III.3.2	Analyse X (EDAX)	34
III.4	CORROSION SPONTANEE DU $Fe_{80}P_{20}$ ET $Fe_{80}B_{20}$	36
III.4.1	Mesure de la vitesse de corrosion spontanée	37
III.4.2	Courbes de polarisation stationnaires proches du E_{corr}	37
	a) Courbes de polarisation anodiques	38
	b) Courbes de polarisation cathodiques	38
III.5	REACTIVITE DU P ET DU B	39
III.5.1	Résultats expérimentaux	39
III.5.2	Discussion des résultats	40
	III.5.2.1 La loi de Faraday pour l'échantillon $Fe_{80}P_{20}$	41
	III.5.2.2 La loi de Faraday pour l'échantillon $Fe_{80}B_{20}$	43
III.5.3	Courant de dissolution du Fe	45
CHAPITRE IV : ROLE DU PHOSPHORE DANS LA CINETIQUE DE PASSIVATION ET LA STABILITE DE L'ETAT PASSIF		48
IV.1	CINETIQUE DE PASSIVATION DU $Fe_{80}P_{20}$	48
IV.1.1	Voltammétrie cyclique	48
	IV.1.1.1 Résultats expérimentaux	48
	IV.1.1.2 Discussion des résultats	49
IV.1.2	Variation du courant de pic avec le temps	51
	IV.1.2.1 Résultats expérimentaux	51
	IV.1.2.2 Discussion des résultats	53
	a) Processus contrôlé par la diffusion	53
	b) Processus contrôlé par le transfert de charge	54
	c) Processus de passivation par un film poreux	55
	d) Oxydation dans un milieu confiné	56
IV.2	STABILITE DE L'ETAT PASSIF	59
IV.2.1	Chronopotentiométrie à circuit ouvert	59

IV.2.1.1. Résultats expérimentaux	59
IV.2.1.2 Discussion des résultats	60
IV.2.2 Chronopotentiométrie à courant cathodique	61
IV.2.2.1 Résultats expérimentaux	62
IV.2.2.2 Discussion des résultats	63
IV.2.3 Impédance	64
CHAPITRE V : CONCLUSION	66
LISTE DES SYMBOLES	69
BIBLIOGRAPHIE	71

CHAPITRE I

INTRODUCTION

I . 1 POSITION DU PROBLEME

La plupart des solides qui nous entourent sont cristallins, c'est-à-dire que la position de chaque atome se déduit de façon quasi parfaite de celles de ces homologues par des translations dans l'espace à trois dimensions créant ainsi une structure périodique caractéristique. Les métaux et alliages constituent un exemple typique d'une telle structure. Cependant, certains solides dont les verres, par exemple, ne possèdent pas une telle périodicité à longue distance. Leurs atomes ou molécules constitutifs sont répartis au hasard comme dans un liquide: ils sont alors appelés amorphe ou en état vitreux.

Ce n'est que dans les années 60 que l'on a pu découvrir des procédés permettant d'obtenir des métaux et alliages à l'état amorphe. Ces alliages amorphes sont aussi appelés verres métalliques. Depuis le premier article au sujet des structures inhabituelles obtenues par ces alliages (Klement et al) de nombreuses études ont été consacrées à la structure et aux propriétés des verres métalliques. Alors que les propriétés électriques, magnétiques et mécaniques des alliages amorphes ont déjà fait l'objet d'un grand nombre de travaux et atteint le stade d'application industrielle, ce n'est seulement que depuis quelques années que leurs propriétés chimiques ont suscité de nouvelles recherches. Nous pouvons citer quelques exemples d'application dans ce domaine : [domaine de la catalyse : production de Cl (Hashimoto et al, 1979), réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone (Komiya et al); domaine de protection de surface contre la corrosion; miroir solaire] . Mais c'est sans doute leur comportement vis-à-vis de la corrosion qui a attiré le plus d'attention.

Avec un perfectionnement dans la préparation des matériaux amorphes, une grande variété d'alliages amorphes est apparue. Parmi les divers procédés de fabrication (voir § II.1.1), le procédé d'hypertrempe est le plus largement utilisé dans la préparation d'échantillons pour l'étude du comportement vis-à-vis de la corrosion. En effet, ce procédé permet d'obtenir rapidement en quantité appréciable un alliage amorphe homogène dans des compositions très variées. Toutefois, les alliages à base de fer nécessitent la présence de métalloïdes pour stabiliser l'état amorphe à la température ambiante. Si l'alliage de même composition était préparé par le procédé classique de la métallurgie, le matériau ainsi obtenu devrait être polyphasé. A la corrosion spontanée, selon le modèle de Wagner et Traud, la surface est divisée en cellules locales. La présence de différentes phases cristallines favorise alors la corrosion. Le matériau amorphe, dont la surface est homogène, est sensé par conséquent avoir une résistance à la corrosion fortement accrue.

Cette possibilité d'obtenir une composition d'alliages dans un large domaine a conduit à une étude systématique pour rechercher la composition ayant la plus grande résistance à la corrosion. Pour la déterminer, on utilise en général des méthodes rapides et simples telles que la mesure de perte de poids et le tracé de courbes de polarisation. Sur quelques matériaux amorphes qui se caractérisent par une grande résistance à la corrosion, l'analyse des films formés à la surface a été effectuée par des techniques de spectroscopie : par exemple la spectroscopie d'électrons Auger et la spectroscopie des photoélectrons de rayons X : XPS ou ESCA. (Hashimoto et al, 1979). Ces travaux ont été pour la plupart entrepris par l'équipe des Professeurs Masumoto et Hashimoto à l'Université de Tohoku à Sendai (Japon).

I . 2 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Nous présentons ici une revue bibliographique dans le domaine qui nous intéresse directement, c'est-à-dire la corrosion des alliages amorphes. La recherche des alliages amorphes les plus résistants à la corrosion a conduit à déterminer d'une part l'élément métalloïde et d'autre part l'élément métal les plus bénéfiques.

I . 2 . 1 Composition d'alliages ayant une grande résistance à la corrosion

Les éléments métalloïdes assurant la stabilisation de la structure amorphe sont notamment : B, C, Si et P. La présence de ces éléments présente une influence déterminante sur la vitesse de corrosion d'alliages amorphes.

Hashimoto (1978) a préparé une série d'échantillons de composition tels que $Fe_{70}Cr_{10}B_{13}X_7$ et $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}X_7$. Le chiffre en indice indique le pourcentage atomique de chaque élément d'alliage et X le métalloïde qu'il a changé pour chaque série d'échantillon : B, C, Si et P. Dans une solution de H_2SO_4 0,1N, il a observé que la vitesse de corrosion décroît dans l'ordre $Si > B > C > P$. Dans un milieu chloruré (NaCl 3%) il a trouvé que l'addition de P permet d'obtenir l'alliage Fe-Cr le plus résistant à la corrosion.

De même Da Cunha Belo et al. ont étudié le rôle de l'addition du P au Fe. Pour cela ils ont utilisé des alliages amorphes préparés par électrodéposition. Ces recherches ont été conduites dans une solution de tétraborate de sodium - acide borique de pH 8,4. Il apparaît très nettement que les courants de corrosion de l'alliage Fe - P quel que soit son état structural (cristallin ou amorphe) sont en général plus élevés que ceux qui caractérisent le comportement du Fe. De même dans une solution de H_2SO_4 1N, la résistance à la corrosion de l'alliage Fe - P amorphe comparée à celle du Fe apparaît encore plus faible.

Cette apparente contradiction entre les deux séries de mesure montre que le rôle d'élément métalloïde ne peut pas être déterminé indépendamment : les éléments métalliques qui constituent l'alliage jouent également un rôle décisif dans l'effet cinétique du métalloïde. Pour un matériau classique cristallin, un alliage qui se passive spontanément, tel que l'acier inoxydable, présente une grande résistance à la corrosion. On vérifie la même corrélation avec l'alliage amorphe.

Avec une série d'échantillons amorphes: $Fe_{80-x}M_xP_{13}C_7$ où M est un élément métallique, Hashimoto (1980_a) a étudié la résistance à la corrosion de ces échantillons en fonction de la nature de M dans HCl dilué. Les résultats montrent que l'addition de Mn accroît la corrosion alors que l'addition d'éléments connus comme passivants est bénéfique. On peut classer dans l'ordre d'efficacité croissante: $Co < Ni < W < Mo < V < Cr < Ti < Cu$. Cependant pour ces deux derniers éléments

bien qu'ils soient très efficaces à de faibles concentrations, la teneur maximale que l'on peut introduire est relativement faible et c'est l'addition de Cr qui permet d'aboutir à une vitesse de corrosion pratiquement nulle.

Comme phénomène fortement lié à certains cas de corrosion, on peut citer le cas de la fragilisation par l'hydrogène. Par exemple, Hashimoto a constaté que l'alliage amorphe qui a subi une contrainte mécanique présente de la fragilisation par l'hydrogène (1976.a & 1980.b). Latanision explique cette fragilisation par la présence de P car cet élément ainsi que Sb, As et S sont connus comme promoteurs de la pénétration d'hydrogène dans le métal. Il l'a vérifié par la mesure de la perméabilité à H_2 de l'alliage $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$.

L'alliage amorphe à base de fer acquiert donc une grande résistance à la corrosion par l'addition simultanée de Cr et P dans divers milieux agressifs. Par contre, la présence d'un seul de ces éléments ne conduit pas automatiquement à une amélioration du matériau. De plus, un élément comme P semble être nocif à la tenue du matériau à la corrosion du point de vue de la fragilisation par H_2 .

I . 2 . 2 Nature du film passif sur l'alliage amorphe

En présence de teneur suffisante de Cr, l'alliage est passif même dans un milieu fortement chloruré, alors que l'alliage Fe-Cr cristallin subit une corrosion rapide à l'état actif. Aussi la stabilité des couches passives formées sur l'alliage amorphe semble être plus élevée que celles formées sur le matériau classique. Hashimoto et al (1976.b) ont analysé la composition chimique du film passif formé sur l'alliage $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$ en milieu HCl IN par XPS. Ils ont constaté un enrichissement notable de Cr dans le film; la fraction atomique de (Cr/Fe+Cr) passe de 0,65 (avant immersion) à 0,95 (après immersion). On peut remarquer que la concentration superficielle de Cr avant l'immersion est déjà nettement supérieure à celle de la matrice de l'alliage : 0,125. Cet enrichissement en Cr dans le film passif est beaucoup plus important que pour l'alliage cristallin Fe-Cr, ce qui explique la grande stabilité de ce film formé sur l'alliage amorphe.

La grande résistance à la corrosion est en effet attribuée à la présence d'un film constitué principalement d'oxyhydroxyde de Cr hydraté. Ils ont suggéré que cette formation du film riche en Cr en présence de P s'expliquerait sur la base du modèle de passivation par dissolution-précipitation. En présence de P,

la dissolution active de l'alliage serait accélérée, la formation du film devient alors plus rapide (Hashimoto et al, 1976.c et 1980.a). De plus, ce métalloïde favorise le départ sélectif de l'ion ferreux vers le sein de la solution; le film ainsi formé contient plus d'espèces passivantes, riches en Cr.

Les nombreuses analyses chimiques des films de surface n'ont été entreprises que pour des alliages à l'état passif et ne consistent le plus souvent qu'en une détermination de la composition du film. Cependant, des analyses XPS effectuées plus récemment (Baer et Thomas) dans un plus large domaine de potentiel précisent le degré d'oxydation des éléments à la surface. Ils constatent ainsi que le P se trouve à l'état oxydé pentavalent dans le film alors qu'il reste à l'état atomique à l'interface matrice/film. Selon certains auteurs le P accumulé à l'interface servirait de barrière de diffusion (Sorensen).

I . 2 . 3 Corrosion et absence de défauts cristallins

Outre les travaux basés sur la détermination de l'influence de la composition de l'alliage sur son comportement vis-à-vis de la corrosion et sur les analyses chimiques des films superficiels, l'influence de la structure amorphe par rapport à la structure cristalline a été examinée.

Dans un milieu acide, même en présence de FeCl_3 , on n'observe plus la corrosion par piqûre sur Fe-Cr-Ni-P-C et Fe-Cr-P-C si la teneur en Cr est supérieure à 8% (Hashimoto et al, 1976.d). Cette observation est également corroborée par l'absence de potentiel de piqûration. Toutefois, la dissolution transpassive du Cr (Olivier) et le dégagement d'oxygène rendent la définition de ce potentiel délicate. Hashimoto et al (1976.d) précisent en outre que si l'échantillon $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ est recristallisé avec soin à 350°C pendant deux mois, on peut obtenir l'échantillon polycristallin monophasé homologue (cubique centré). Sur cet échantillon on observe une corrosion généralisée fortement prononcée. Aussi, concluent-ils que la grande résistance à la corrosion peut être attribuée partiellement à l'absence de défauts cristallins: sites initiaux de corrosion.

La dissolution par la corrosion localisée est liée à deux processus distincts : l'initiation et la propagation. Souvent l'initiation de la piqûre est liée à l'hétérogénéité des matériaux telle que la ségrégation d'impuretés alors

que la propagation de piqûre est déterminée par une compétition entre le processus de repassivation et le maintien de dissolution favorisé par le changement de milieu à l'intérieur de la piqûre, Diegle a tenté de séparer ces deux processus à l'aide de la cellule de corrosion occluse par crevasse. Le changement de milieu à l'intérieur de la crevasse est régi par le même phénomène que celui de la corrosion par piqûre. Il a constaté que le processus de repassivation est rapide avec l'alliage amorphe, donc la corrosion localisée ne peut pas se maintenir. De plus, l'absence de défauts tels que les ségrégations rend l'initiation de piqûre peu probable. L'alliage amorphe est par conséquent doublement protégé contre la corrosion par piqûre : ni initiation, ni propagation.

Par contre, si l'on cristallise l'alliage amorphe au-delà d'un certain seuil de température, dite température critique de transformation (ordre de 400°C) il perd toute sa résistance à la corrosion localisée (Diegle et Slater). Cette recristallisation, si la température est assez élevée, crée un gradient de concentration important. Alors, le matériau ainsi traité montre une réactivité électrochimique plus élevée, c'est-à-dire que la densité de courant devient plus forte à un potentiel donné par rapport à l'alliage amorphe de même composition chimique. (Hashimoto et al, 1980.c).

Ces travaux illustrent le rôle bénéfique de la structure amorphe sur la corrosion localisée. Cependant, le courant de passivité du $\text{Fe}_{78}\text{B}_{20}\text{Mo}_2$ amorphe n'est que de moitié plus petit que celui du même alliage recristallisé à 450°C (Epelboin et al, 1979). Aussi le rôle respectif de la structure cristalline et de la composition chimique n'est pas encore entièrement élucidé. De plus, l'étude de l'influence de la structure est limitée, à notre connaissance, au domaine passif et ne semble pas être étendu ni dans le domaine de dissolution active ni dans les domaines de dégagement gazeux.

I . 3 CONCLUSION

Les propriétés d'un matériau dépendent à la fois de sa composition chimique et de sa structure cristalline. Cependant une revue bibliographique indique assez clairement que la composition chimique de l'alliage joue un rôle prépondérant dans la résistance du matériau vis-à-vis de la corrosion alors que l'améliora

tion directement liée à la structure homogène du matériau amorphe semble moins importante et n'a jamais, à notre connaissance, été mise en évidence dans la littérature sauf dans le cas de la corrosion par piqûre.

Les études sur les relations entre la vitesse de la corrosion et les éléments constitutifs de l'alliage ont montré que le phosphore est l'amorphisant qui augmente le plus la résistance à la corrosion. Cependant, le phosphore seul n'améliore pas la résistance à la corrosion du fer. Au contraire, les travaux de Da Cunha Belo montrent que le Fe-P amorphe obtenu par voie électrochimique est plus susceptible à la corrosion que le fer cristallin. L'efficacité du P n'apparaît qu'en présence d'autres éléments métalliques.

L'étude systématique sur une grande variété d'échantillons a montré que Cr est l'élément métallique le plus intéressant, c'est-à-dire que les alliages Fe-Cr-P amèneraient à une meilleure résistance sous forme d'alliage ternaire.

Malgré l'importance indéniable de cette conclusion, peu d'études sont consacrées à l'aspect cinétique joué par chaque élément. Nous examinerons donc dans le chapitre III d'abord l'influence respective de la chimie et la cristallographie d'alliages amorphes vis-à-vis de la réactivité électrochimique vue globalement puis plus particulièrement la transformation électrochimique du P dans l'alliage $Fe_{80}P_{20}$ et celle du B dans l'alliage $Fe_{80}B_{20}$. Nous examinerons également en comparaison avec ces deux alliages, les alliages $Fe_{80-x}Cr_xP_{20}$ et $Fe_{80-x}Cr_xB_{20}$ avec x variable $0 \leq x \leq 8$.

Le chapitre IV sera consacré tout particulièrement à l'état passif du $Fe_{80}P_{20}$. Pour le caractériser, nous utiliserons diverses techniques électrochimiques non stationnaires notamment la chronopotentiométrie. Cette étude permettra d'évaluer la différence essentielle de ce film passif par rapport à celui formé sur le Fe cristallin.

Nous pouvons affirmer dès maintenant que ce travail est assez délicat, car la chimie des éléments amorphisants comme C, Si, B et P est assez complexe et leur comportement électrochimique est pratiquement inconnu.

Avant de décrire les résultats expérimentaux, nous allons caractériser dans le chapitre suivant quelques aspects particuliers des alliages amorphes puis décrire les méthodes expérimentales utilisées et enfin énoncer les conditions expérimentales.

C H A P I T R E I I

CARACTERISATION DES ALLIAGES AMORPHES ET CONDITIONS

EXPERIMENTALES

Il est difficile de caractériser un alliage amorphe d'une façon générale et unique. En effet, si l'on peut décrire un état ordonné avec précision, il n'en est pas de même pour l'absence d'ordre à longue distance. De plus, il n'y a pas qu'un seul procédé de préparation des alliages amorphes, la structure à l'échelle atomique en dépend intimement selon les observations au microscope à champ ionique et/ou à haute résolution (Imura et al). Nous citerons quelques uns de ces procédés d'élaboration les plus connus dans les paragraphes suivants. Pour les alliages obtenus par hypertexte, auxquels nous nous intéressons plus particulièrement, l'homogénéité elle-même ne semble pas être parfaite ni dans sa composition chimique ni dans sa morphologie.

Nous tenterons dans la première partie de ce chapitre de caractériser les divers aspects des matériaux utilisés dans ce mémoire. Ensuite, nous décrirons les différentes techniques expérimentales appliquées dans ce travail. Enfin, nous terminerons ce chapitre par la description des conditions expérimentales.

II . 1 ECHANTILLONS D'ALLIAGE AMORPHE

II . 1 . 1 Procédés d'élaboration

Le principe consiste à immobiliser les atomes dans un état désordonné. L'état amorphe peut être obtenu soit à partir d'un état désordonné de la matière (liquide ou gazeux) soit en perturbant d'une façon extrêmement violente un état

crystallin. Parmi les divers procédés, les quatre suivants sont les plus connus.

a) Dépôt sous vide

Le dépôt sous vide à partir de la vapeur, d'une réaction chimique en phase gazeuse ou du bombardement cathodique permet d'obtenir des substances amorphes à l'état de films minces dont l'épaisseur dépasse rarement quelques μm (Bererhi). Par condensation de la vapeur sur une paroi froide (quelques degrés K) on peut préparer des films de métaux amorphes purs. Malheureusement ils sont fortement métastables et cristallisent dès le moindre réchauffement. Ce sont des échantillons de choix pour l'étude des propriétés structurales et thermodynamiques des amorphes mais ils sont inutilisables dans les recherches de corrosion.

b) Dépôts chimiques ou électrochimiques

Dans ces procédés on peut passer de l'élément métallique à l'état cationique en solution. Le dépôt se fait par réduction chimique à l'aide d'un réducteur tel que l'hypophosphite ou par réduction cathodique. Ces dépôts assez faciles à réaliser contiennent une grande quantité (10 à 15%) d'impuretés issues de l'anion utilisé (généralement P dans le cas de l'hypophosphite). On sait actuellement que ces impuretés sont responsables de la "stabilisation" de l'état amorphe à la température ordinaire (Da Cunha Belo et al).

c) Implantation ionique

On utilise un bombardement ionique dirigé normalement à la surface de l'échantillon. Au lieu de produire le phénomène habituel de "Sputtering" ou arrachage des atomes superficiels l'énergie cinétique des ions incidents leur permet de pénétrer dans le réseau métallique et d'y provoquer des modifications jusqu'à quelques μm de profondeur, il peut être considéré comme amorphe. De même que le dépôt chimique ce procédé assimilable à un revêtement de surface peut offrir certaines applications dans la protection contre la corrosion (Brusic et al).

d) Hypertrempe

Le principe de ce procédé consiste à refroidir l'alliage à partir de l'état liquide à une vitesse suffisamment élevée pour que la formation de germes cristallins n'ait pas le temps de se produire avant d'atteindre la température critique au-dessous de laquelle l'alliage reste amorphe. L'état ainsi obtenu peut être considéré comme une sorte de prolongement de l'état surfondu où la structure de liquide persiste à des températures très inférieures au point de fusion. L'élaboration des alliages se fait en deux étapes : dans un premier temps, on élabore l'alliage polyphasé dans les proportions voulues des divers éléments constitutifs par les procédés de métallurgie classique. On obtient ainsi un alliage mère. Cet alliage mère est ensuite fondu par un four à induction dans un récipient muni d'une buse. Le liquide fondu est éjecté sous pression d'argon sur un cylindre métallique (souvent en cuivre) tournant à grande vitesse (vitesse tangentielle de l'ordre de $40\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Lorsque le jet d'alliage fondu atteint le rouleau, il est refroidi très rapidement et figé dans sa structure liquide. On obtient ainsi des rubans de quelques millimètres de large et épais de quelques dizaines de μm . Ce sont de tels rubans que nous avons utilisés dans cette étude. On évalue que la vitesse maximale de trempe atteinte par cette technique n'excède pas $10^6 \text{ deg}\cdot\text{s}^{-1}$ alors qu'une vitesse de l'ordre de $10^{10} \text{ deg}\cdot\text{s}^{-1}$ serait nécessaire pour l'obtention du fer pur à l'état amorphe (Shingu et Ozaki). On est donc obligé d'ajouter des éléments stabilisants ou amorphisants. Ce sont comme nous l'avons mentionné auparavant des métalloïdes tels que, C, Si, B et P dont le taux d'addition atteint au total 20% atomique. Ces pourcentages correspondent à peu près au mélange eutectique, ainsi l'alliage reste à l'état liquide à des températures relativement basses, de l'ordre de 950°C (Hansen).

II . 1 . 2 Composition chimique des alliages amorphes

Les alliages amorphes utilisés dans le présent mémoire sont soit des alliages binaires $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ et $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, soit les mêmes contenant en plus du Cr c'est-à-dire : $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_2\text{P}_{20}$, $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_4\text{P}_{20}$, $\text{Fe}_{74}\text{Cr}_6\text{P}_{20}$, $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_8\text{P}_{20}$ et $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_4\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{74}\text{Cr}_6\text{B}_{20}$. La composition chimique nominale de ces alliages est donnée en pourcentage atomique.

Ils sont tous préparés par le procédé d'hypertrempe. Ils se présentent sous forme de rubans ayant approximativement 1 mm de largeur et $15 \mu\text{m}$ d'épais-

seur. Ils ont été offerts gracieusement par les Professeurs Masumoto et Hashimoto (Université de Tohoku, Japon), nous les en remercions vivement.

Des échantillons de $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ de plus grande largeur (3,5 et 6 mm) ont été élaborés respectivement par les Professeurs Masumoto-Hashimoto et par le Docteur Bigot (CECM Vitry).

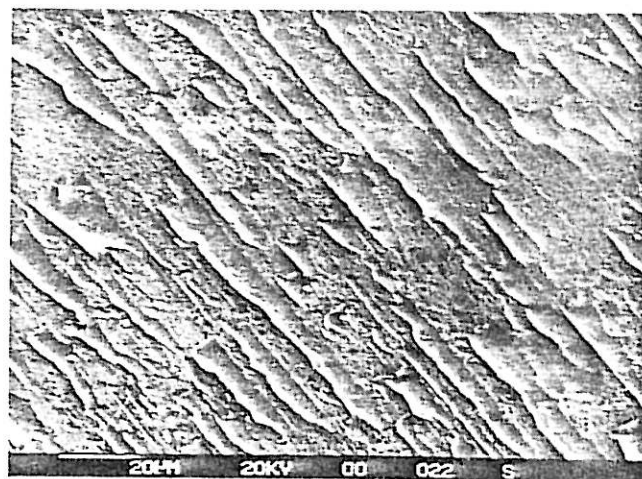
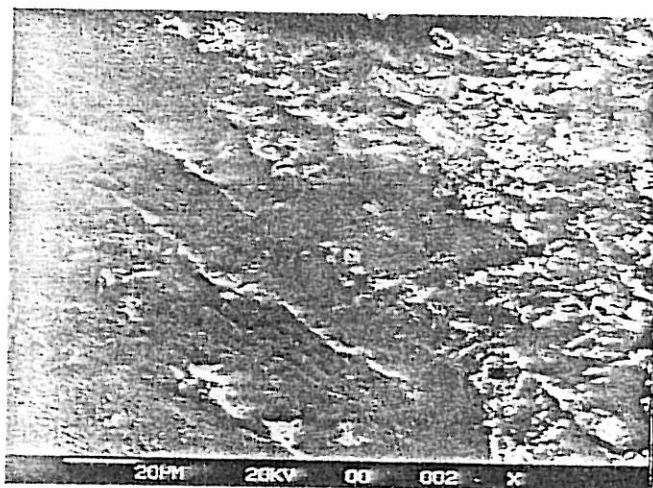
Nous devons également à l'obligeance du Docteur Bigot des échantillons de $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ (noté par la suite FeB_V). Quant à l'échantillon $\text{Fe}_{78}\text{B}_{20}\text{Mo}_2$ (Metglass 2605 A), il est d'origine Allied Chemical Co.

II . 1 . 3 Caractérisations morphologiques et chimiques

L'alliage amorphe présente deux faces d'aspects différents à l'oeil nu. La face en contact avec le cylindre tournant lors de la fabrication est mate, l'autre face est brillante. L'observation au microscope électronique à balayage montre : pour la face brillante une surface "désertique" (micrographie (1)), tandis que nous observons pour la face mate des "sillons" longitudinaux au ruban (micrographie (2)) : défauts dûs probablement à un arrachement de matière en surface lors de l'élaboration et à des bulles de gaz qui se trouvent piégées entre le rouleau et la surface (Suzuki et al).

Les différences morphologiques des deux faces nous ont amené à procéder à la caractérisation chimique de la surface des matériaux utilisés par diverses techniques : diffraction électronique, diffraction de rayons X et analyse dispersive en énergie (EDAX).

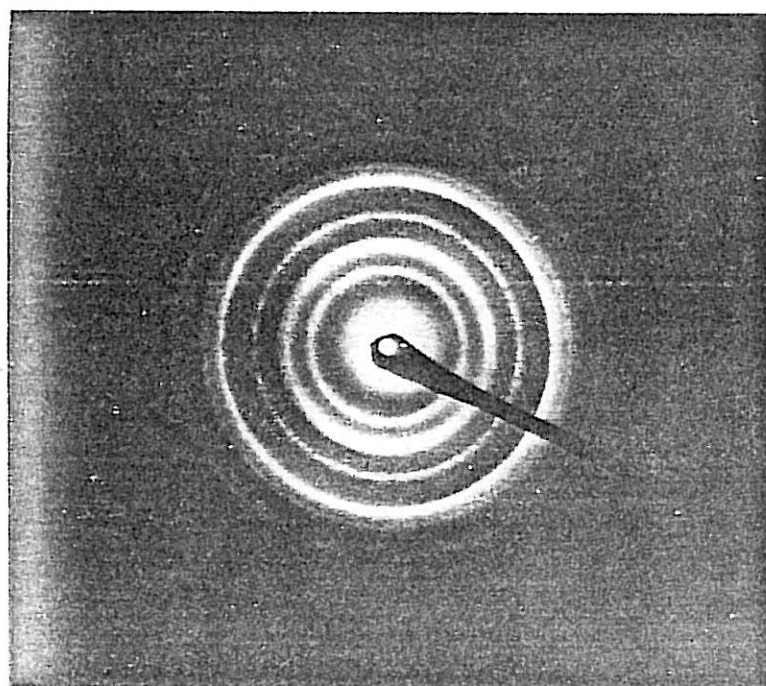
L'analyse X effectuée sur la tranche de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ (technique de calcul voir § III.3.2) révèle pour la face mate un enrichissement en P au dépend du Fe (figure 1). Cet enrichissement s'étend sur un tiers de l'épaisseur du ruban. Par contre, sur la face brillante, même si nous n'observons pas une variation de la fraction atomique $(\text{P}/\text{Fe} + \text{P})$ par rapport à la valeur nominale (20%), il peut se produire une modification de composition à une plus petite échelle comme le signale Ben Salah pour un échantillon de $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$. L'alliage $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ présente donc une hétérogénéité chimique au niveau des deux faces. Ce problème a déjà été observé par Devine avec l'alliage $\text{Ni}_{35}\text{Fe}_{30}\text{Cr}_{15}\text{P}_{14}\text{B}_6$ pour lequel cette



Face Brillante

Face Mate

Microg 1-2 Etat de surface avant dissolution du $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$.



Microg 3 Diagramme de diffraction électronique par transmission du $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ face mate.

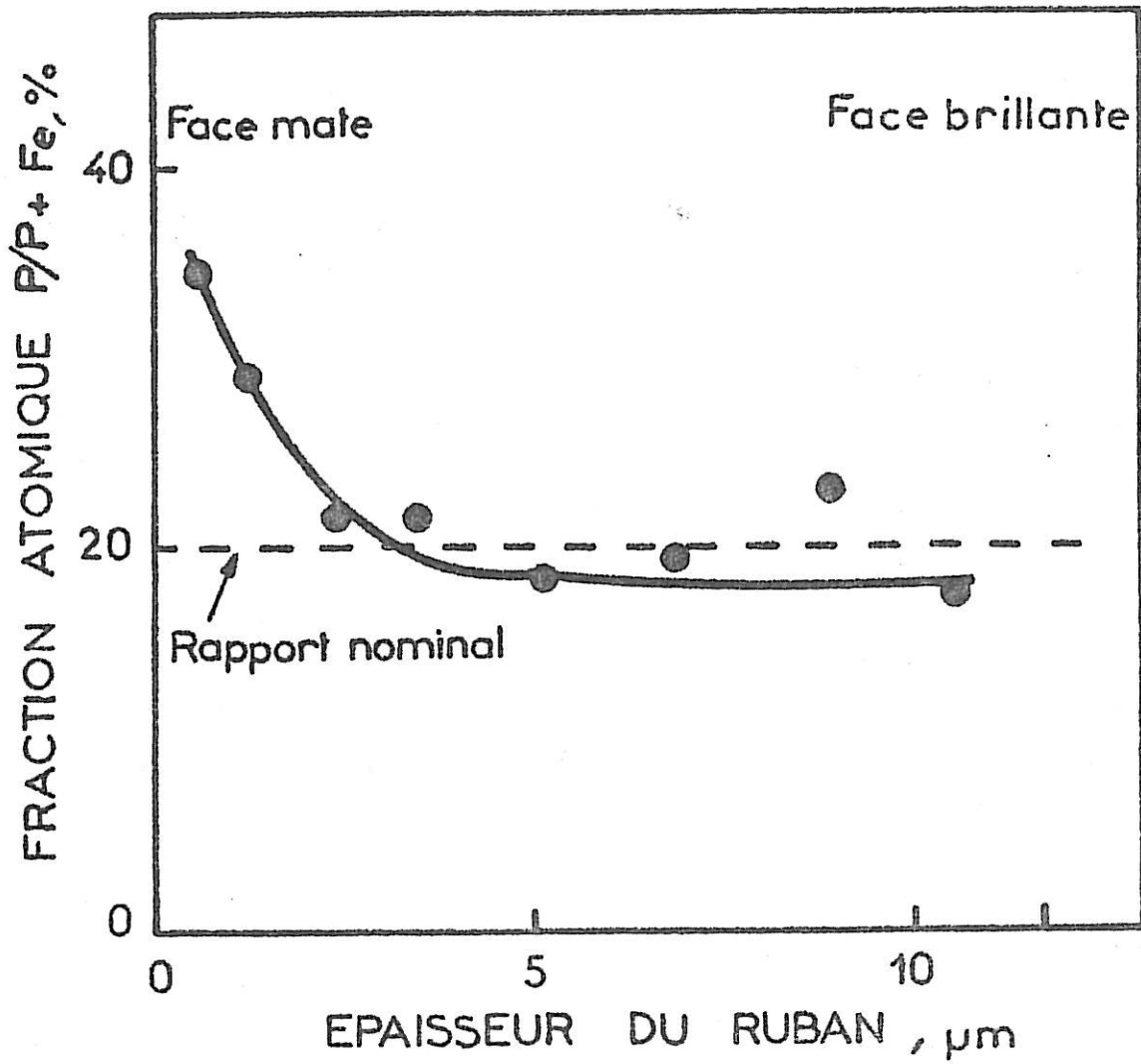


Fig 1 Profil de concentration du P en fonction de l'épaisseur du ruban de l'échantillon $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$. (Analyse semi-quantitative).

hétérogénéité chimique est attribuée aux oxydations des éléments constitutifs ainsi qu'à leur diffusion occasionnelle du sein de la matrice métallique.

Outre les problèmes d'hétérogénéité chimique, il est bon de s'assurer de l'état amorphe des échantillons utilisés. Les diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ et $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ effectués pour les deux faces sont donnés sur la figure (2). Les spectres obtenus ne présentent pas de pics mais plutôt un halo diffus, caractéristique de l'état amorphe.

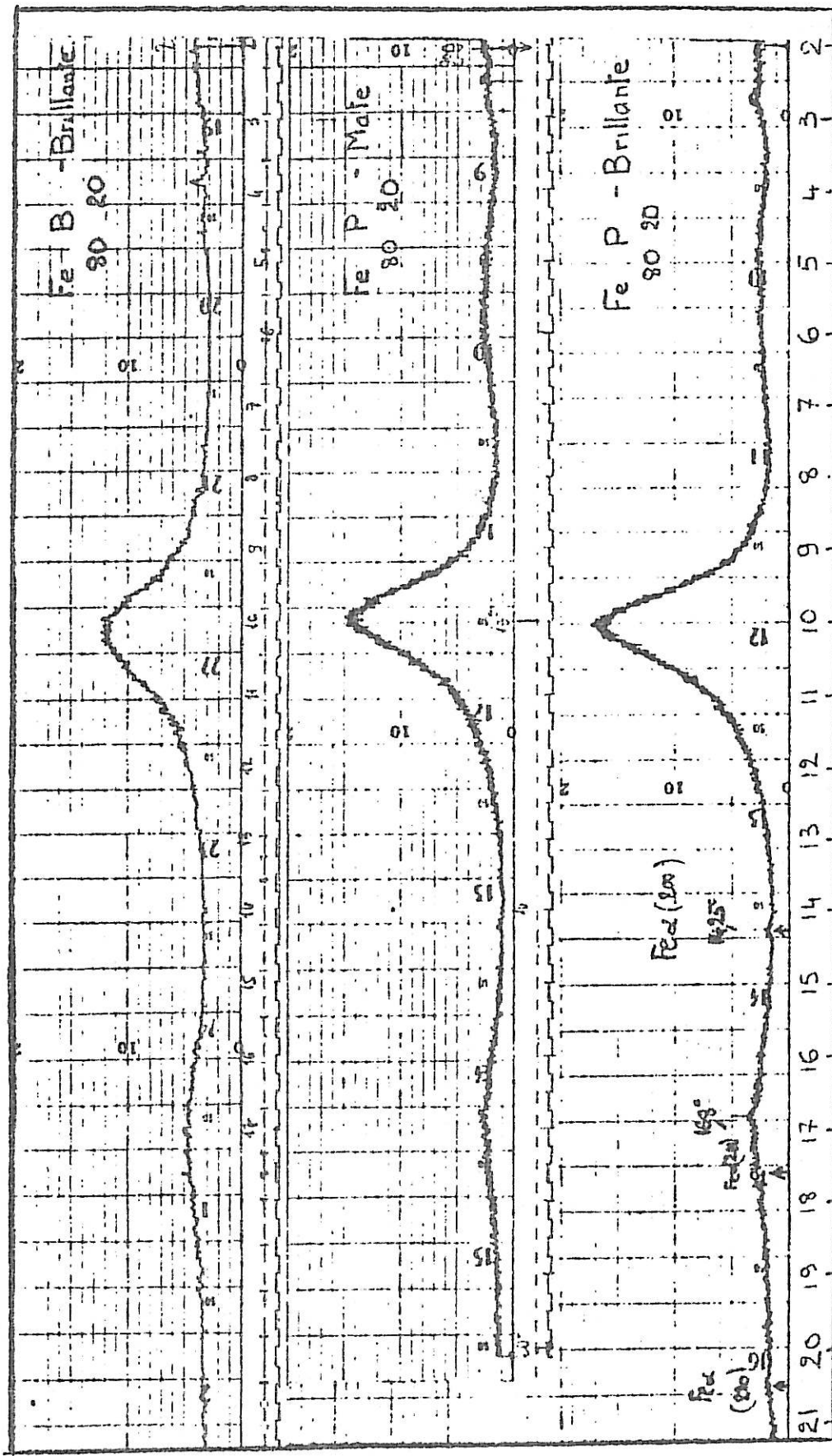
La diffraction électronique nous permet d'avoir une vue plus locale de la structure des alliages $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ et $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$. Les diagrammes de diffraction présentent des anneaux diffus, cependant quelques anneaux plus prononcés apparaissent pour le $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$: signes de la présence de microcristallinité (micrographie (3)).

L'alliage amorphe n'étant pas un conducteur thermique excellent il arrive toutefois que le faisceau électronique puisse échauffer localement l'échantillon et conduire ainsi à la formation d'agrégats cristallins. Kiritani et Yoshii constatent en effet qu'une microcristallinisation locale peut se produire à des températures nettement inférieures (100°C) à la température critique de transition où la cristallisation à l'échelle de l'analyse thermique différentielle se déroule. Imura et al, par contre, précisent que la diffraction de rayons X qui s'intéresse à une grande surface de l'électrode est incapable de détecter une présence de microcristallinité locale. Aussi, une définition de l'"état amorphe" est particulièrement délicate.

L'analyse structurale du $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ et $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ par la méthode d'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) effectuée au LURE (Orsay) par notre Laboratoire montre que la fonction de paire ne peut être définie que pour des distances atomiques les plus proches. Par contre, l'utilisation de cette technique en réflexion permettrait de mieux caractériser la différence structurale éventuelle à la surface de l'échantillon (Da Costa).

II . 1 . 4 Propriétés électriques

L'alliage $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ montre une résistance électrique non négligeable, elle est de l'ordre de $1,5 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ à la température ambiante. Etant donné sa section droite; 10^{-4}cm^2 , la résistivité est évaluée à $1,5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, elle est



INTENSITE X, Echelle Arbitraire

Fig 2 Diffraction RX des alliages $Fe_{80}P_{20}$ et $Fe_{80}B_{20}$.

ANGLE DE DIFFRACTION, 2θ

environ 15 fois supérieure à celle du fer. L'ordre de grandeur trouvée est tout à fait en accord avec celle du $\text{Fe}_{78}\text{B}_{12}\text{Si}_{10}$ et $\text{Ni}_{80}\text{P}_{15}\text{B}_5$ (Hanamura et al).

II . 2 ELECTRODE DE TRAVAIL

La géométrie des échantillons nous a imposé diverses formes d'électrodes. La plus simple est en forme de ruban, c'est-à-dire que l'échantillon d'alliage est découpé avec une longueur convenable. Mais avec ce type d'électrode, les conditions hydrodynamiques sont mal contrôlées, nous avons élaboré également deux types d'électrode tournante.

II . 2 . 1 Electrode ruban

Nous avons découpé environ 4 cm de longueur d'un ruban des échantillons. La partie inférieure du ruban est immergée dans la solution étudiée tandis que la partie supérieure est reliée à la masse électrique de régulation (potentiostat ou galvanostat). Comme l'illustre la figure (3.a), un revêtement organique de type brai (hydrocarbure lourd) est appliqué pour délimiter la partie en contact avec l'électrolyte. Cette surface d'électrode en contact avec la solution a une longueur de 2,5 cm. Selon les expériences une ou deux faces du ruban sont en contact avec l'électrolyte.

Cette préparation de l'électrode présente plusieurs avantages : outre sa mise en oeuvre facile, la surface de travail est bien définie. Elle permet de séparer le comportement de chaque face. Comme on peut enlever aisément le revêtement organique soluble dans divers solvants en particulier le tétrachlorure de carbone (CCl_4), cette électrode permet facilement la mesure de perte de poids et également l'observation par microscopies électroniques. Cependant elle a des inconvénients. Vue la faible épaisseur des rubans, 13 μm , la durée de vie de l'échantillon est rapidement atteinte si celui-ci est soumis à des densités de courant élevées. L'électrode accepte difficilement une quantité d'électricité supérieure à 15 C. Par suite des effets de bord, l'électrode tend à se couper à la frontière avec l'isolant. Pour limiter les conséquences de cet effet, lorsque les deux faces du ruban sont en contact avec l'électrolyte, nous avons pris soin de décaler légèrement les frontières sur les deux faces. Le ruban se trouve

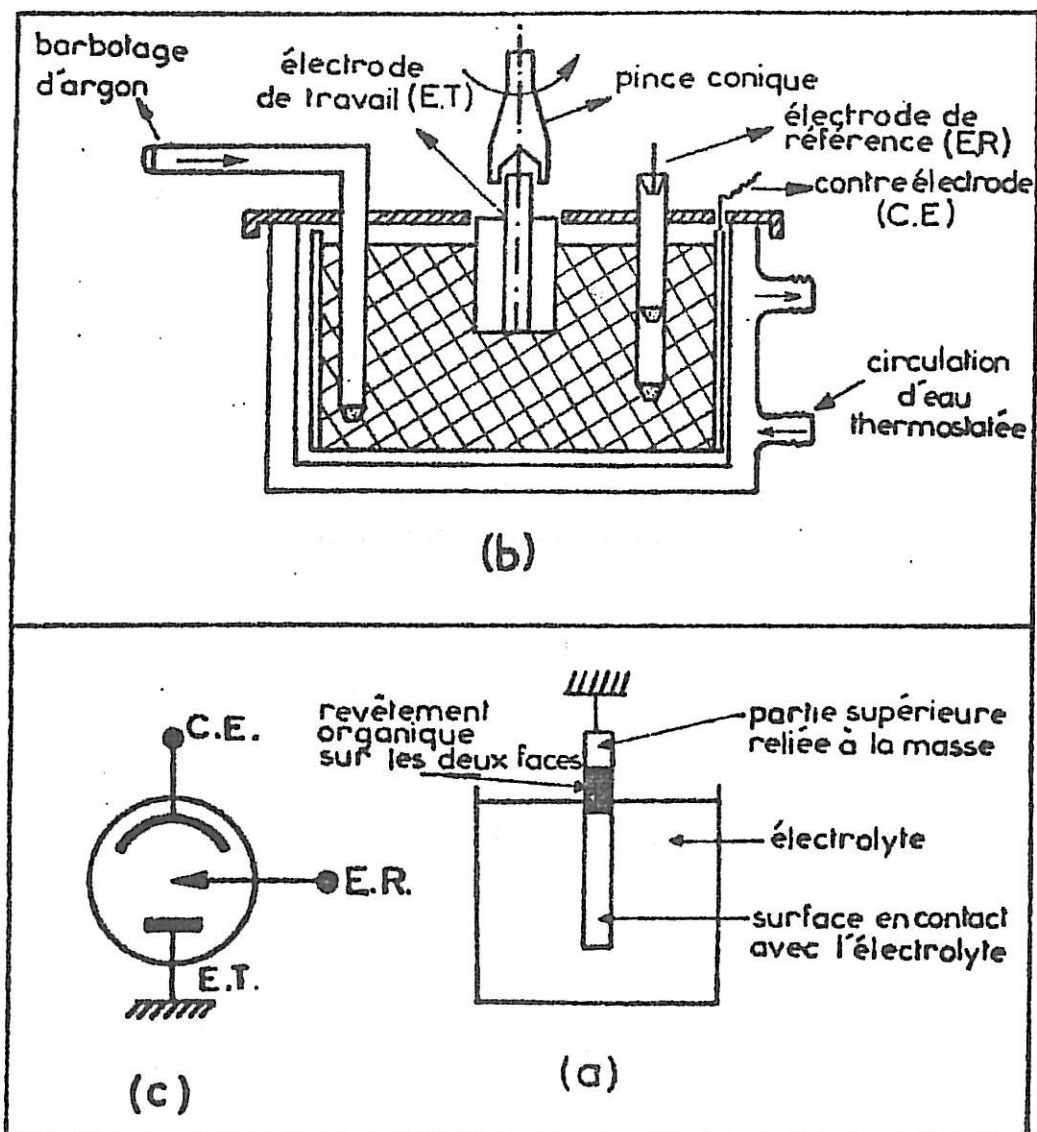


Fig 3 Cellule d'électrolyse : a. Electrode ruban
 b. Cellule thermostatée
 c. Disposition des trois électrodes

en position verticale et les phénomènes de transport de matière ne sont pas contrôlés (convection naturelle). Des conditions hydrodynamiques peuvent être imposées au système étudié par l'emploi d'électrodes tournantes.

II . 2 . 2 Electrode tournante

Deux types d'électrodes tournantes ont été employés. La première utilise une des deux faces du ruban; la seconde, la section droite (tranche) du ruban.

a) Electrode tournante (type 1)

Ce type d'électrode est représentée schématiquement sur la figure (4). Un barreau métallique ϕ 5 en acier inoxydable sert de support à l'échantillon amorphe. Sur une des sections droites, isolée électriquement par un vernis époxy-phénolique trois rubans sont collés côte à côte. Le contact électrique de ces rubans est assuré par leurs extrémités repliées et fixées sur le support. Ensuite, la partie latérale du cylindre est recouverte du vernis. La section droite du barreau définit ainsi l'interface électrochimique d'une superficie de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^2$. L'ensemble est soumis à un mouvement de rotation. Le contact électrique avec le système de régulation est assuré par une pince conique et un contacteur à mercure (Vibrometer).

Cette électrode permet d'examiner indépendamment les deux faces de l'échantillon. Les conditions hydrodynamiques sont mieux maîtrisées et le domaine de courant où le transport par diffusion-convection est négligeable dans la cinétique électrochimique devient très large. Par contre, du fait de la faible épaisseur du ruban, la quantité d'électricité que nous pouvons imposer est toujours fortement limitée.

b) Electrode tournante (type 2)

Ce type d'électrode est représenté schématiquement sur la figure (4). On empile 50 rubans collés entre eux par une colle époxy d'une longueur de deux cm environ dans une rainure formée sur un guide en chlorure de polyvinyl (PVC) et maintenus par une cale. L'une des extrémités de cet empilement est introduite dans un trou creusé dans un barreau d'acier inoxydable (ϕ 5). Le contact électrique entre le support et les rubans est assuré par une colle conductrice (mélange de colle époxy et de poudre d'argent). L'ensemble est ensuite moulé dans une ré-

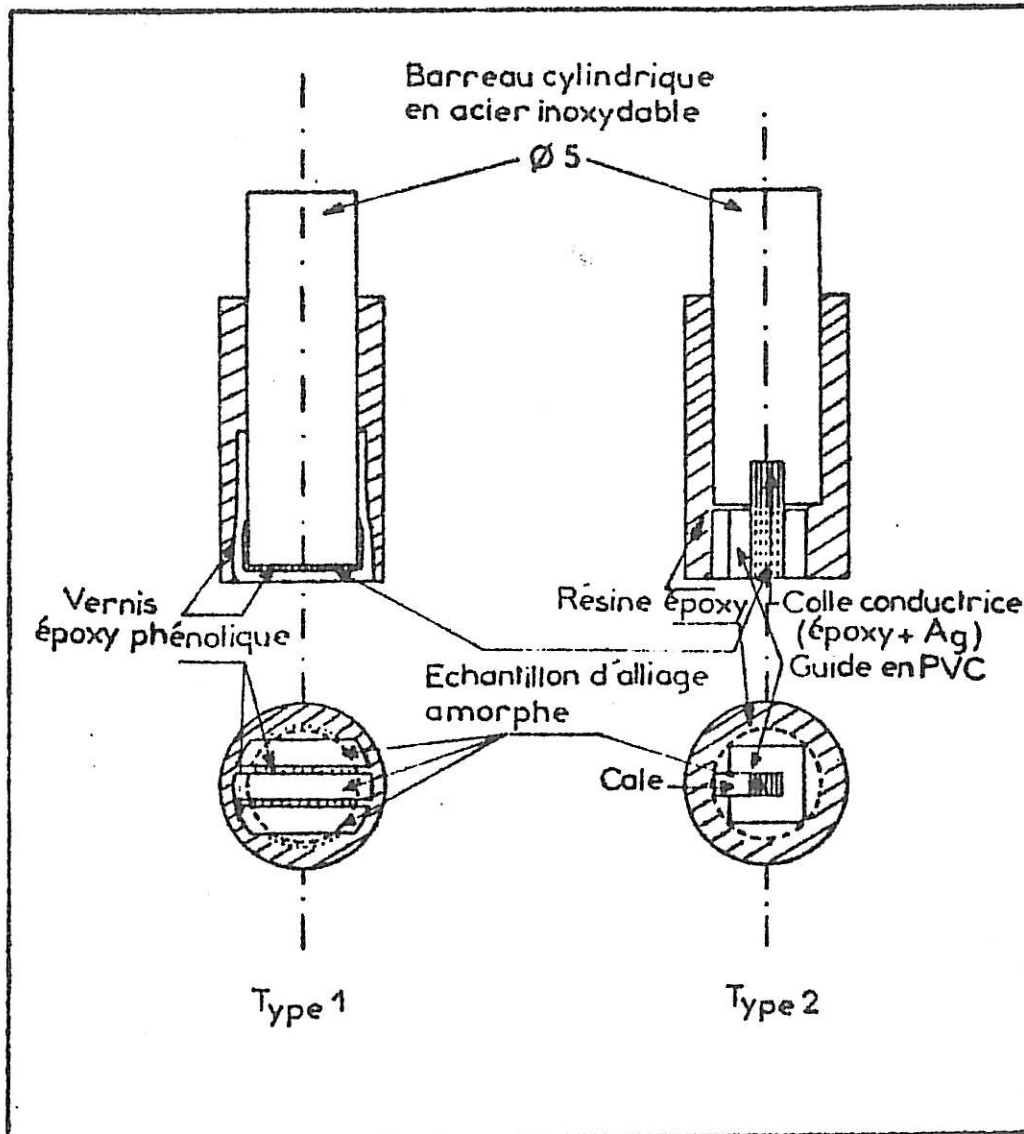


Fig 4 Schéma des électrodes tournantes.

sine époxy. La tranche des 50 rubans définit une surface d'électrode de travail de 52.10^{-4} cm^2 . La mise en rotation de l'électrode est semblable au cas précédent.

Bien que la préparation de ce type d'électrode soit longue et difficile, elle présente un certain nombre d'avantages par rapport aux deux précédentes préparations. C'est une électrode tournante dont les conditions hydrodynamiques sont mieux contrôlées. L'épaisseur du matériau définissant la longévité de l'électrode est dans cette configuration la longueur du ruban (plus d'un centimètre), donc nous ne sommes plus limités par une quantité d'électricité maximale. On peut utiliser la même électrode plusieurs fois, il suffit de polir la surface avec des papiers abrasifs (jusqu'à 1200) alors qu'avec les électrodes précédentes nous étions limités à une seule expérience par électrode. Sauf précision contraire, l'électrode tournante utilisée dans ce mémoire est le type 2 et indiquée par électrode T. Par contre, l'électrode ruban est désignée par électrode R.

II . 3 METHODES EXPERIMENTALES

Les méthodes expérimentales, applicables aux alliages amorphes ne sont pas en principe différentes de celles utilisées pour les matériaux cristallisés. On a fait appel tout autant à des méthodes électrochimiques qu'à d'autres donnant des informations plus chimiques ainsi qu'à des observations microscopiques de surface.

II . 3 . 1 Méthodes électrochimiques

Les caractéristiques cinétiques du comportement des alliages amorphes sont déterminées par plusieurs techniques. Elles peuvent être séparées en deux groupes: les méthodes stationnaires et les méthodes non stationnaires.

II . 3 . 1 . 1 Méthode stationnaire : courbe de polarisation

Les courbes courant-potentiel des systèmes alliage amorphe/électrolyte ont été étudiées dans un large domaine de potentiel sous régulation potentiostatique (Potentiostat-Galvanostat fabriqué au laboratoire ou Interface électrochimique 1186, Solarton Schlumberger). Le potentiel est imposé à l'électrode et le courant est mesuré une fois qu'il ne varie plus avec le temps. Pour nous assurer de l'état stationnaire du courant, nous avons enregistré sur table traçante sa variation.

II . 3. 1. 2 Méthodes non stationnaires

Ces méthodes ont pour principe d'introduire une perturbation soit en potentiel (technique potentiostatique) soit en courant (technique galvanostatique) et de suivre l'évolution avec le temps respectivement du courant ou du potentiel. Donc le temps ou la vitesse devient le paramètre essentiel. Les méthodes non-stationnaires peuvent être séparées en deux groupes : le premier concerne les perturbations de grande amplitude et le deuxième correspond à des amplitudes plus faibles.

a) Perturbation de grande amplitude

Voltamétrie cyclique

Dans cette technique largement exploitée en cinétique électrochimique, on utilise une variation triangulaire du potentiel. Le signal est caractérisé par les potentiels minimal (cathodique) et maximal (anodique) et sa vitesse $v = dE/dt$. Cette dernière varie dans notre étude de quelques mV à plusieurs centaines de mV par seconde. Si la vitesse de balayage est suffisamment faible les courbes obtenues s'identifient aux tracés stationnaires : différents paramètres caractérisant la surface (par exemple : recouvrement) ou son voisinage immédiat (par exemple : concentration volumique) s'écartent très peu de leur état stationnaire. Par contre, les grandes vitesses de balayage sont utilisées pour mettre en évidence la vitesse finie des processus de relaxation et leurs interactions. En général, on procède à plusieurs cycles de balayage successifs de façon à décrire plusieurs fois la courbe, d'où le nom de voltamétrie cyclique. Aux grandes vitesses, les espèces formées lors du balayage "aller" restent à la surface ou à son voisinage immédiat. On observe donc au "retour" la transformation inverse du processus qui s'est déroulé à l'"aller". C'est cet aspect qui donne lieu aux applications les plus nombreuses. En effet, on peut ainsi observer l'oxydation (ou la réduction) de composés très peu de temps après leur formation. Cette méthode permet la mise en évidence d'espèces intermédiaires de réaction et également la mesure du degré de réversibilité d'une telle réaction par la différence de potentiel observée entre les pics des deux tracés de sens opposé.

Chronopotentiométrie

Cette méthode repose sur l'analyse de l'évolution du potentiel sous l'effet d'un courant contrôlé. La transformation électrochimique d'une espèce se manifeste

par un ralentissement ou l'arrêt de cette évolution a une valeur en principe caractéristique de cette espèce. Dans l'étude de la passivité, on impose un courant cathodique constant destiné à réduire le film anodique (expérience dite de charge cathodique).

La figure (5) donne un schéma de montage de cette expérience. A une cellule électrochimique, sont reliés, via un relais R, les deux appareils de régulation : potentiostat et galvanostat. Premièrement, le relais est en position "Repos", la cellule est reliée au potentiostat. L'électrode est passivée à un potentiel E. Au bout d'un temps t, le relais est commuté en position "Travail", le système passe alors sous régulation galvanostatique. La variation du potentiel E-t est alors enregistrée sur une table traçante ou sur un écran d'oscilloscope. A l'aide d'un tel dispositif nous pouvons faire varier à gré, le potentiel de passivation E_p , le temps de maintien t ainsi que le courant de réduction I_{cath} .

La variation du potentiel pendant la réduction cathodique est illustrée, schématiquement, sur la figure (6). Après une chute rapide de potentiel (\overline{PB}), une lente évolution du potentiel décrivant un palier (\overline{BC}) est observée. Ce palier définit la durée T. Enfin, le potentiel varie de nouveau rapidement vers le potentiel stationnaire à I_{cath} imposé. I_{cath} participe à la réduction du film anodique, le produit $I_{cath} \cdot T$ fournit donc une évaluation de la quantité d'électricité impliquée dans la réduction du film passif. Le même type de courbe est obtenu même en circuit ouvert ($I_{global}=0$). On effectue alors l'expérience dite de Flade. Dans ce cas, c'est le système lui-même qui fournit le courant de réduction de la couche passivante. Par conséquent, l'expérience rend compte de la stabilité de l'état passif.

b) Perturbation de faible amplitude

L'avantage des méthodes à faible perturbation par rapport aux perturbations de grande amplitude réside dans la possibilité d'étudier le processus électrochimique autour d'un point stationnaire (I_0, E_0). Au voisinage de ce point, le système peut être considéré comme linéaire et son analyse devient aisée du point de vue quantitatif par opposition aux méthodes à grande amplitude qui sont

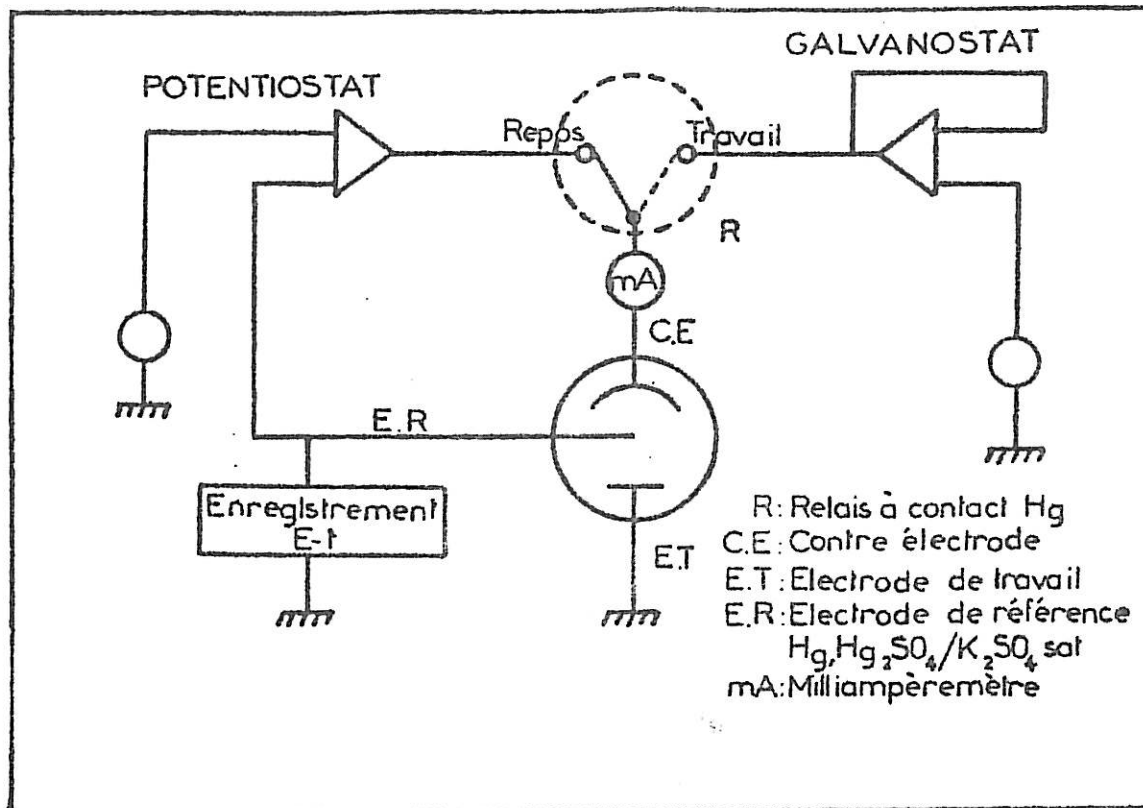


Fig 5 Schéma représentatif du circuit de chronopotentiométrie.

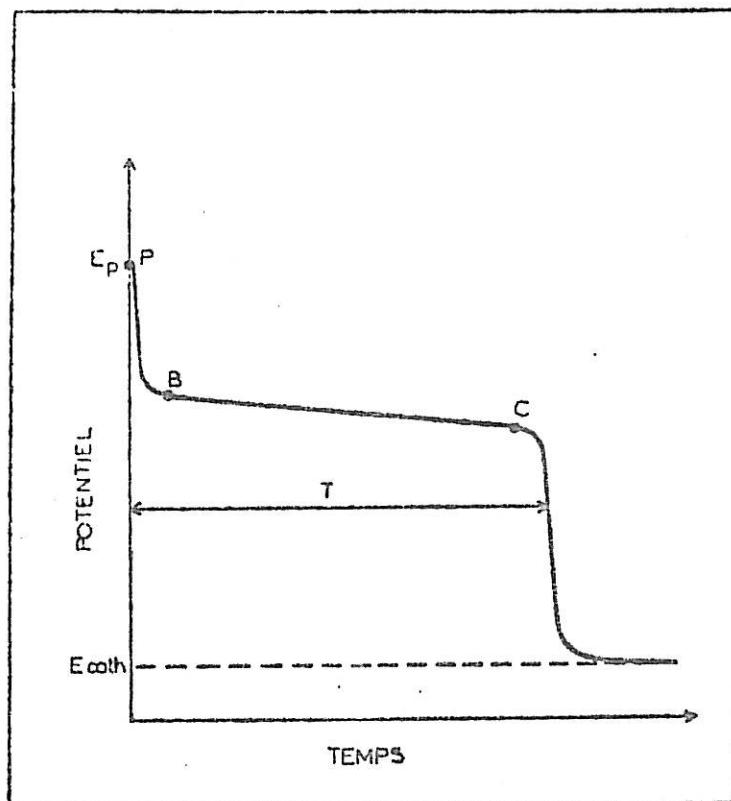


Fig 6 Représentation schématique d'un chronopotentiogramme dans le cas d'une réduction cathodique de film passif.

T : durée de palier

E_p : potentiel de maintien dans la passivité

E_{cath} : Potentiel stationnaire correspondant au courant cathodique de réduction.

d'exploitation quantitative difficile. En effet, souvent l'état du système est décrit sous forme d'équations différentielles ou à dérivées partielles non linéaires, la réponse aux grands signaux nécessite l'intégration de ces équations par des procédés numériques (Baddi). La méthode la plus générale répondant aux critères de linéarité est la mesure de l'impédance électrochimique du système.

Définition et représentation de l'impédance

Etant donné un point de polarisation stationnaire (I_o , E_o) de la courbe de polarisation figure (7a), on superpose un signal sinusoïdal de faible amplitude :

$$\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t) \quad (1)$$

où $j = \sqrt{-1}$.

L'amplitude $|\Delta E|$ est choisie de telle façon que le système puisse être considéré comme étant linéaire autour de (I_o , E_o). Dans ces conditions, la réponse en courant sera :

$$\Delta I = |\Delta I| \exp(j\omega t + \phi) \quad (2)$$

Nous pouvons ainsi définir l'impédance d'électrode au point (I_o , E_o) par :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (3)$$

Cette impédance peut être représentée par son module : $|Z| = \left| \frac{\Delta E}{\Delta I} \right|$ et la différence de phase ϕ figure (7b). La représentation qui sera utilisée tout au long de ce mémoire sera sous la forme :

$$Z = R - jG \quad (4)$$

où $R = |Z| \cos \phi$ et $G = |Z| \sin \phi$.

En faisant varier la fréquence de mesure $f = \omega/2\pi$, il y aura pour chaque fréquence une valeur de $Z_\omega = R_\omega - jG_\omega$. L'ensemble de ces valeurs constitue le diagramme d'impédance. Ce diagramme doit être obtenu en différents points de la courbe de polarisation et dans une très large gamme de fréquences, ceci parce qu'a priori nous ne savons pas dans quelle échelle de temps se trouvent les variations des différents processus associés au système.

IMPEDANCE D'ELECTRODE

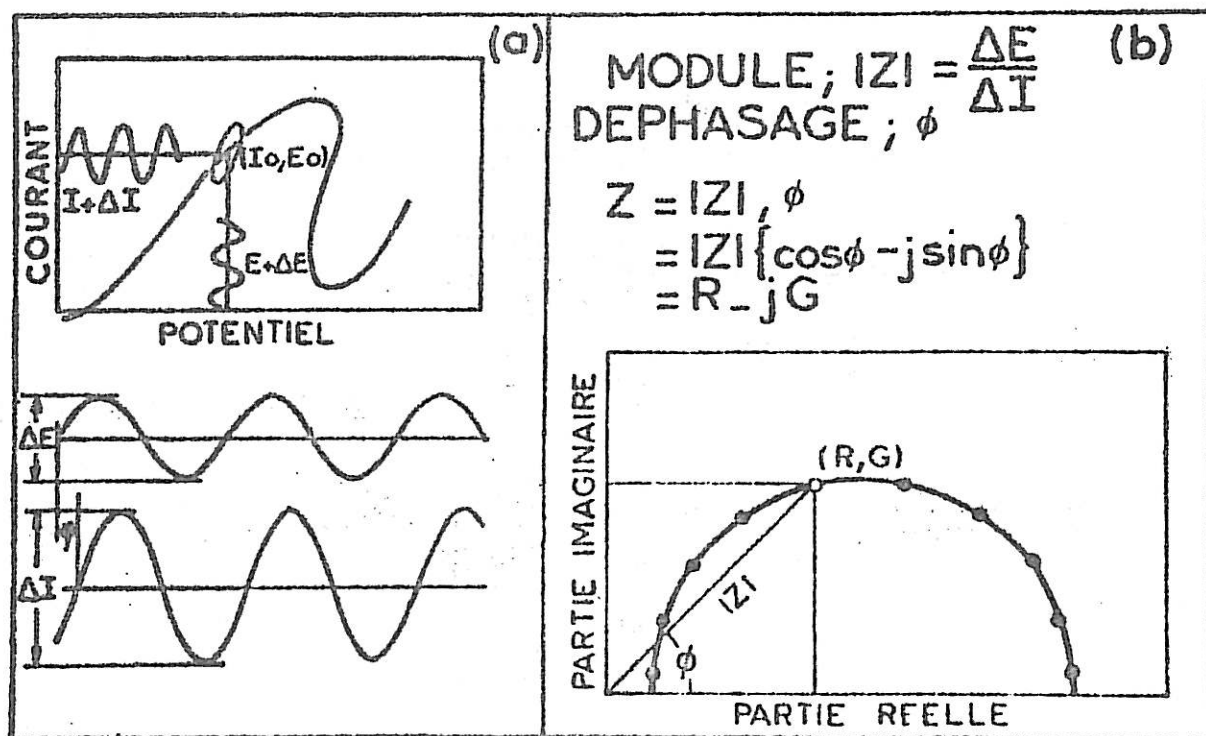


Fig 7 Définition de l'impédance.

MONTAGE EXPERIMENTAL

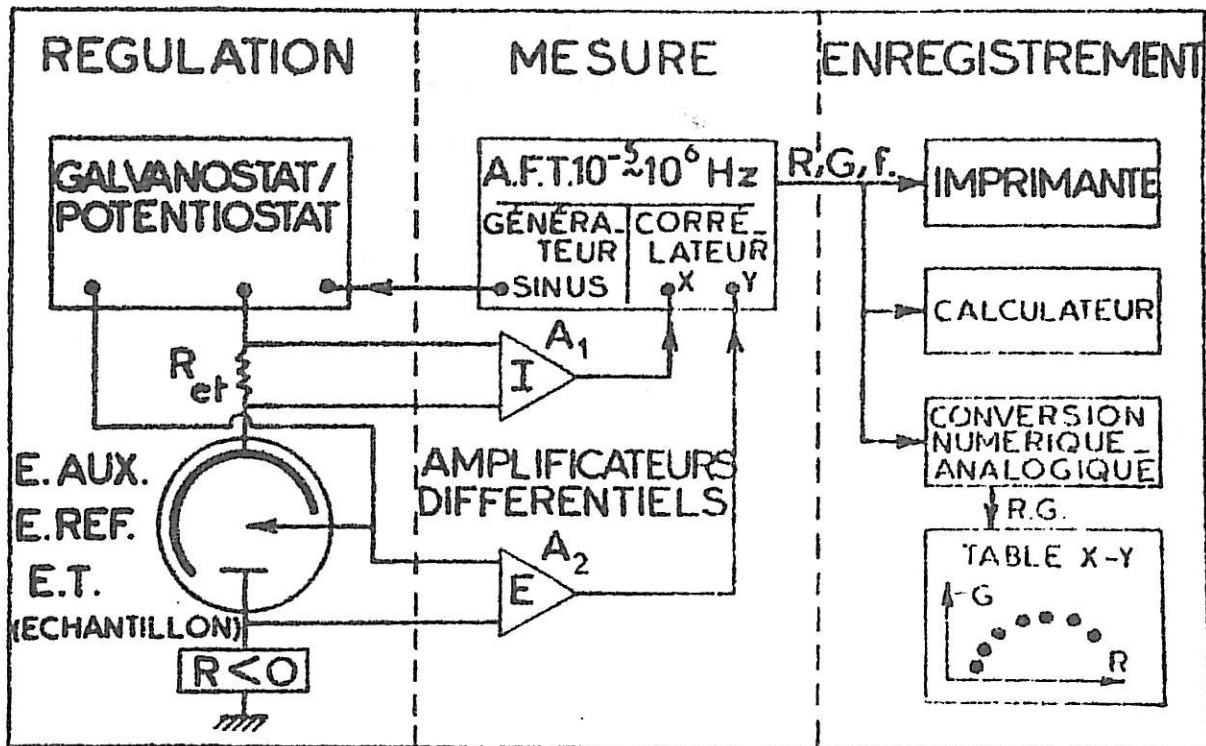


Fig 8 Dispositif de mesure d'impédance.

Mesure de l'impédance

Parmi les différentes méthodes pour mesurer l'impédance, la méthode de corrélation est celle qui permet la meilleure précision (Gabrielli). L'impédance du système est déterminée par une méthode d'analyse harmonique à chaque point de polarisation, fréquence par fréquence. Le principe du dispositif de mesure est représenté sur la figure (8).

Pour effectuer une mesure en mode potentiostatique, on superpose à la tension E_0 une perturbation sinusoïdale de faible amplitude : $\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t)$. La réponse du système est aussi sinusoïdale (si ΔE est suffisamment petit). La pénétration de cette perturbation aussi bien que l'analyse de la réponse du système sont faites à l'aide d'un Analyseur de Fonction de Transfert (A.F.T.) (Solartron, Schlumberger type 1174 ou 1250). Les deux amplificateurs d'instrumentation I (gain A_1) et E (gain A_2) amplifient les deux signaux alternatifs et éliminent également la composante continue (I_0 , E_0). Sur la voie Y du corrélateur est envoyé le signal de potentiel $A_2 |\Delta E| \sin(\omega t + \phi_1)$ où ϕ_1 est le déphasage par rapport au signal de sortie du générateur de l'A.F.T.. La voie X reçoit le signal de courant $A_1 |\Delta I| R_{et} \sin(\omega t + \phi_2)$ où ϕ_2 est l'analogue de ϕ_1 pour le courant.

Le corrélateur calcule alors numériquement :

$$R_E = \frac{1}{T} \int_0^T A_2 |\Delta E| \sin(\omega t + \phi_1) \cdot \sin \omega t \, dt$$

$$G_E = \frac{1}{T} \int_0^T A_2 |\Delta E| \sin(\omega t + \phi_1) \cdot \cos \omega t \, dt \quad (5)$$

où T est le temps correspondant au nombre entier de périodes choisi pour la mesure.

Nous avons donc la mesure :

$$Y(\omega) = A_2 |\Delta E| \exp(j \phi_1)$$

D'une façon analogue, pour la voie X :

$$X(\omega) = R_{et} A_1 |\Delta I| \exp(j \phi_2)$$

Puisque $\phi_2 - \phi_1$ est le déphasage dû au système électrochimique, l'impédance $Z(\omega)$ se calcule immédiatement :

$$\frac{Y(\omega)}{X(\omega)} = \frac{A_2}{A_1} \cdot \frac{1}{R_{et}} \cdot Z(\omega) \quad (6)$$

Les résultats seront affichés sous la forme (R,G et $f = \omega/2\pi$) et peuvent être conservés sur différents supports analogiques et numériques (voir figure (8)).

II . 3 . 2 Aspect chimique

Pour compléter les résultats obtenus par mesure de perte de poids de l'échantillon $Fe_{80}P_{20}$ dans le domaine de dissolution active, les solutions dans lesquelles se sont produites les réactions ont été analysées par dosage colorimétrique par absorption. (Gilford, Modèle 240).

Le dosage colorimétrique du fer a été effectué par la méthode à l'orthophénanthroline (Charlot). C'est une méthode spécifique aux ions ferreux, elle permet par ailleurs le dosage de faibles traces. La coloration est stable. On dose habituellement de 0,1 à 0,6 ppm. avec une précision de 0,2% dans de nombreux cas. Il est nécessaire de réduire au préalable Fe(III) en Fe(II) par addition d'hydroquinone.

Le dosage colorimétrique du phosphore est plus délicat en présence de V(V) et Mo(VI) l'acide phosphorique donne en milieu acide un complexe jaune de phosphovanadomolybdate. La couleur est peu décelable à l'oeil, l'absorbance maximale de la solution est à 400 nm. On dose habituellement de 1 à 20 ppm. La présence de beaucoup de Fe(III) est gênante. Dans notre cas, cet inconvénient n'apparaît pas, les solutions étudiées ne contiennent qu'une très faible quantité de Fe(III).

II . 3 . 3 Observations structurales

La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse X dispersive en énergie (EDAX) a été utilisée afin d'établir une corrélation entre la morphologie et la composition de surface de l'échantillon en fonction de la cour-

be de polarisation de celui-ci. Le faisceau électronique n'analyse qu'un volume d'environ $1 \mu\text{m}^3$. L'analyse peut être effectuée sur les éléments comme le Fe, P et Cr en ce qui concerne nos échantillons, mais ne peuvent être détectés ni B ni O dont la masse atomique est trop faible. Par comparaison à XPS, nous n'avons pas d'informations concernant la structure électronique, c'est-à-dire le degré d'oxydation et les liaisons chimiques des divers éléments, ce qui nous rend difficile la détermination des composés présents à la surface de l'échantillon. De plus la résolution en épaisseur ne peut être mise en balance avec celle des spectroscopies Auger ou à décharge lumineuse.

Les spectres de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre (PHILIPS) utilisant la radiation K_{α} du Cu avec $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ou la radiation K_{α} du Mo avec $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$.

La structure du ruban (avant traitement électrochimique) et celle des produits anodiques formés à sa surface ont été observées par diffraction électronique. Cette méthode peut révéler la présence ou l'absence de microcristallinité.

II . 4 CONDITIONS EXPERIMENTALES

II . 4 . 1 Cellule d'électrolyse

Nous avons utilisé, comme l'illustre la figure (3.b), une cellule d'électrolyse cylindrique à deux parois en verre entre lesquelles circule l'eau thermostatée permettant de réguler la température de la solution à $(25 \pm 0,2)^{\circ}\text{C}$. Le volume utile de la cellule est d'environ 300 ml. La cellule est en outre munie d'un couvercle à cinq ouvertures qui assurent le passage des électrodes et du gaz inerte.

II . 4 . 2 Solution électrolytique

Le principal milieu électrolytique utilisé est une solution aqueuse d'acide sulfurique molaire préparée à partir d'acide concentré (Merck qualité "Suprapur") et d'eau déminéralisée puis filtrée sur du carbone actif. Son pH

est très proche de 0. D'autres solutions de sulfate de différents pH ont été préparées à partir d'un mélange de solutions de sulfate de sodium molaire et d'acide sulfurique molaire. Aussi la force ionique de la solution est-elle maintenue constante. Le pH de la solution varie entre 0 et 3.

Nous avons également utilisé une solution d'acide phosphorique molaire et une solution de tampon phosphate de pH 7,2 (mélange 0,025M Na_2HPO_4 + 0,025M KH_2PO_4).

II . 4 . 3 Electrodes

a) Electrode de référence (E.R)

Nous avons utilisé une électrode de sulfate mercurieux dans une solution de sulfate de potassium saturée (Pt) Hg, Hg_2SO_4 / K_2SO_4 saturé. Le potentiel est donné par rapport à cette électrode (ESS). A titre indicatif, le potentiel de cette électrode par rapport à EHN est de + 0,66 V.

b) Contre-électrode (C.E)

C'est une toile de platine de grande surface (100 cm^2) disposée autour de la paroi intérieure de la cellule d'électrolyse.

c) Electrode de travail

Les électrodes de travail sont décrites dans le § II.2. Les électrodes tournantes ont été polies mécaniquement au papier émeri, rincées à l'eau puis séchées. Les électrodes ruban sont dégraissées par lavage sous ultrasons dans une solution de CCl_4 puis séchées à l'air. Pour la mesure de perte de poids des électrodes ruban, le revêtement organique est enlevé par CCl_4 , on essuie ensuite avec un papier buvard puis de nouveau on l'immerge dans du CCl_4 propre. Deux lavages successifs dans ce solvant sont suffisants pour enlever complètement toute trace de revêtement. Dans d'autres cas, nous avons utilisé la cuve à ultrasons pour enlever les produits de corrosion.

En plus des alliages amorphes, nous avons fait quelques mesures de référence avec un échantillon de fer cristallin d'origine "Johnson Matthey" (pureté 99,96) constitué par la section droite d'un cylindre ϕ 5.

C H A P I T R E I I I

ETUDE COMPARATIVE DU P ET DU B DANS LES ALLIAGES

Fe-Cr-P ET Fe-Cr-B

L'analyse bibliographique de la corrosion des alliages amorphes a révélé une lacune dans l'étude par les méthodes de la cinétique électrochimique de ces nouveaux matériaux. Devant l'immensité du problème, notre contribution est forcément limitée, il nous a semblé important de définir avec soins le système électrochimique à étudier en détail.

Nous avons constaté dans le chapitre I que la présence simultanée de Cr et P est une condition nécessaire pour avoir une résistance à la corrosion accrue pour les alliages à base de fer. Le système le plus simple est donc Fe-Cr-P. Cependant les travaux exposés dans la littérature s'intéressaient à des alliages contenant quatre ou cinq éléments. Aussi, allons-nous vérifier si les systèmes binaire FeP et ternaire FeCrP confirment les données de la littérature. Pour cela, les résultats seront comparés aux échantillons FeB et FeCrB ainsi qu'au Fe cristallin par les courbes courant-potentiel (§ III.1) et par les impédances électrochimiques (§ III.2). Ces résultats seront complétés par l'observation microscopique de l'état de surface et l'analyse du produit de corrosion dans § III.3. Enfin, nous examinerons la réactivité électrochimique du P et B ajoutés dans la matrice métallique comme élément amorphisant.

III . 1 COURBES COURANT-POTENTIEL

La courbe courant-potentiel (courbe de polarisation) est la caractérisation la plus fondamentale de la cinétique électrochimique. Nous comparerons en premier lieu les courbes stationnaires du Fer (cristallin), Fe₈₀B₂₀ et Fe₈₀P₂₀ immergés dans H₂SO₄ 1M. Ces comparaisons illustreront sommairement le comportement électrochimique de chaque matériau et leur situation relative dans l'échelle des dens-

sités de courant. L'influence du pH de la solution sur les deux amorphes sera examinée par contre avec la méthode potentiodynamique. Dans la troisième partie, nous verrons les alliages ternaires comparés aux FeCr cristallins de différentes teneurs en Cr.

III . 1 . 1 Comparaison du Fe, Fe₈₀P₂₀ et Fe₈₀B₂₀ dans H₂SO₄ 1M

Sur la figure (9), nous donnons les courbes de polarisation stationnaires de ces trois interfaces. Le potentiel est corrigé de la chute ohmique due à la résistivité finie de l'électrolyte.

La courbe de polarisation du Fer (courbe a) montre un palier de courant à $1,5 \text{ A.cm}^{-2}$. Ce seuil est le courant limite de diffusion et obéit à la loi de Levitch, c'est-à-dire que le courant est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode à disque (Epelboin et al, 1975). Si la vitesse de diffusion était infiniment rapide, le courant maximal atteindrait une valeur de quelques A.cm^{-2} . Aux potentiels entre $-0,9 \text{ V}$ et $-0,6 \text{ V}$, on trouve le domaine de dissolution active, alors qu'entre $-0,17$ et $+0,24 \text{ V}$, le processus de passivation se manifeste par des états stationnaires multiples : c'est-à-dire plusieurs courants stationnaires apparaissent pour un potentiel donné. (Epelboin et al, 1978). Ces états particuliers sont étroitement liés au processus limité par la diffusion convective (Epelboin et al, 1975). A des densités de courant plus faibles, on observe la diminution du courant conduisant à la passivité. Le courant de passivité est de l'ordre de $10 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Entre le maximum de courant et la passivité, la densité de courant décroît de plus de cinq ordres de grandeur. Les parties en pointillées de cette courbe de polarisation indiquent les domaines où il n'a pas été possible de tracer un état stationnaire (Epelboin et al, 1975).

L'électrode Fe₈₀P₂₀ décrit une courbe de polarisation beaucoup plus simple (courbe b). La passivation se manifeste par la pente négative sur la courbe dans le domaine de potentiel compris entre $-0,2$ et $0,2 \text{ V}$. La valeur maximale du courant, appelé souvent courant critique de passivation, est de l'ordre de 80 mA.cm^{-2} . Ce courant ne dépend pas de la vitesse de rotation de l'électrode, il est en effet au moins deux ordres de grandeur inférieur au courant maximum du Fer. La densité de courant est également cent fois plus faible dans le domaine de dissolution active ($E < -0,2 \text{ V}$). Par contre, le courant de passivité, environ 5 mA.cm^{-2} , est plus de cent fois plus grand que celui du fer.

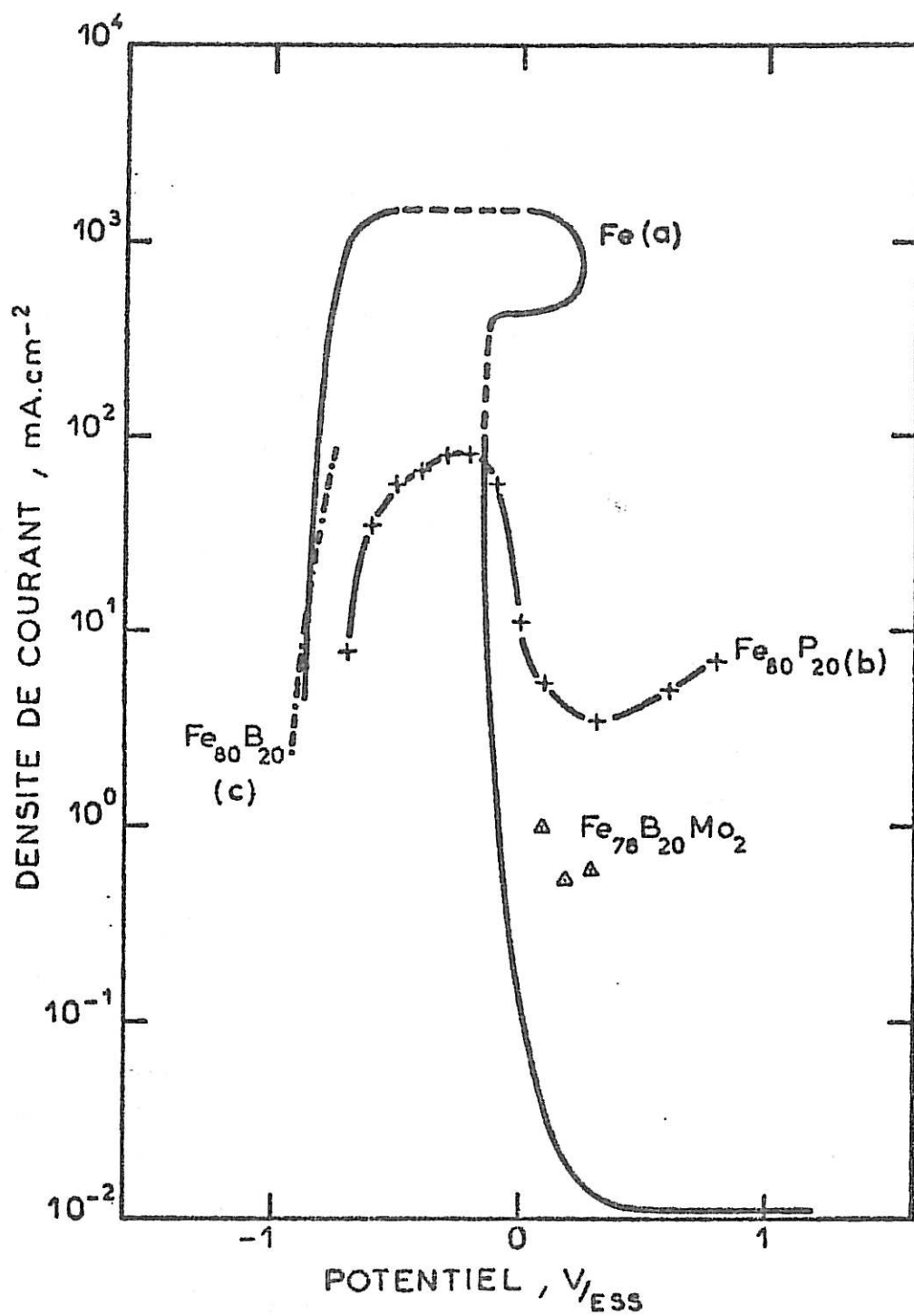


Fig 9 Courbes de polarisation stationnaires dans H₂SO₄ 1M, 25°C.

a. Fe cristallin, 1600 tours.min⁻¹

b. Fe₈₀P₂₀ - R

c. Fe₈₀B₂₀ - R

--- indique le domaine non controlable (I.Epelboin et al, 1975)

Δ indique le courant dans la passivité du Fe₇₈B₂₀Mo₂ (I.Epelboin et al, 1979).

La courbe présentée est obtenue avec l'électrode tournante type 2. Cependant, nous n'avons observé de différence ni avec l'électrode type 1, ni avec l'électrode ruban (R). De même, la densité de courant est indépendante de la face (mate ou brillante) de l'électrode ruban.

Les résultats concernant $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ sont présentés sur la courbe c. Cette courbe est incomplète et ne présente que la partie dissolution active. En effet, l'électrode R ne permet pas d'obtenir le courant stationnaire à des densités de courant élevées, elle casse à la limite du revêtement organique tant la dissolution est intense. Dans le domaine actif, la courbe de polarisation se superpose pratiquement à celle du fer. A titre indicatif, nous donnons pour l'alliage $\text{Fe}_{78}\text{B}_{20}\text{Mo}_2$ quelques points de polarisation dans le domaine de passivité. Avec l'électrode tournante (type 2), le recul de la surface avec la dissolution perturbe la mesure du courant et également la mesure de la résistance de l'électrolyte reste imprécise. Afin de pouvoir tracer la caractéristique courant-potentiel du $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ à des densités de courant plus élevées, nous avons utilisé la méthode potentiodynamique. La courbe de polarisation ainsi obtenue est présentée sur la figure (10). L'allure de cette courbe est identique à celle observée sur le Fe (Calsou et al). Les maxima du courant observés vers $-0,5\text{V}$ pendant le tracé du potentiel croissant ($dE/dt > 0$) et celui vers $-0,15\text{V}$ ont une nature dynamique et dus à une sursaturation du milieu au voisinage immédiat de l'électrode puis à la formation du sel $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Froment et al). Le palier de courant qui suit ces deux pics, d'environ $0,5\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, est le courant limite de diffusion. Cette valeur est quelque peu plus faible que dans le cas du Fe. Cette diminution du courant de palier est due au fait que la surface de l'électrode se rétracte par rapport à l'anneau de garde. Car, à chaque tracé cyclique, le courant de palier tend à décroître.

La comparaison des résultats entre Fe et $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ montre clairement que la présence du B ne modifie pratiquement pas le comportement du Fe. Par contre, le comportement du $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ diffère nettement de celui du Fe. Nous examinons maintenant l'influence du pH sur la cinétique de réaction.

III . 1 . 2 Influence du pH

Sur la figure (11), nous présentons les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ pour différentes valeurs du pH de la solution.

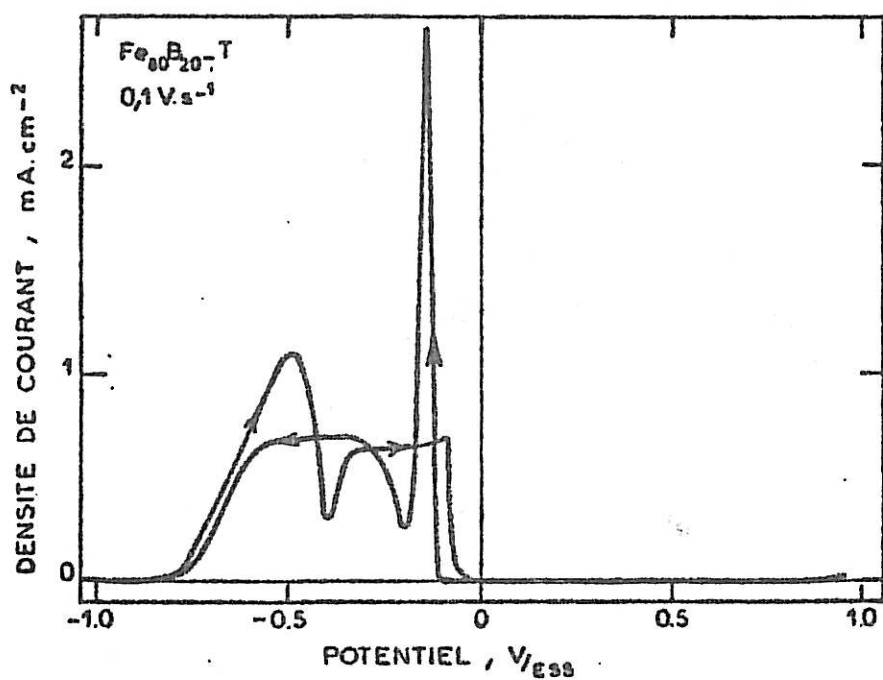


Fig 10 Courbe de polarisation potentiodynamique du $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20} - \text{T}$, 1400 tours.min^{-1} , $v = \pm 0,1 \text{ V.s}^{-1}$, H_2SO_4 1M, 25°C . Les flèches indiquent le sens du balayage.

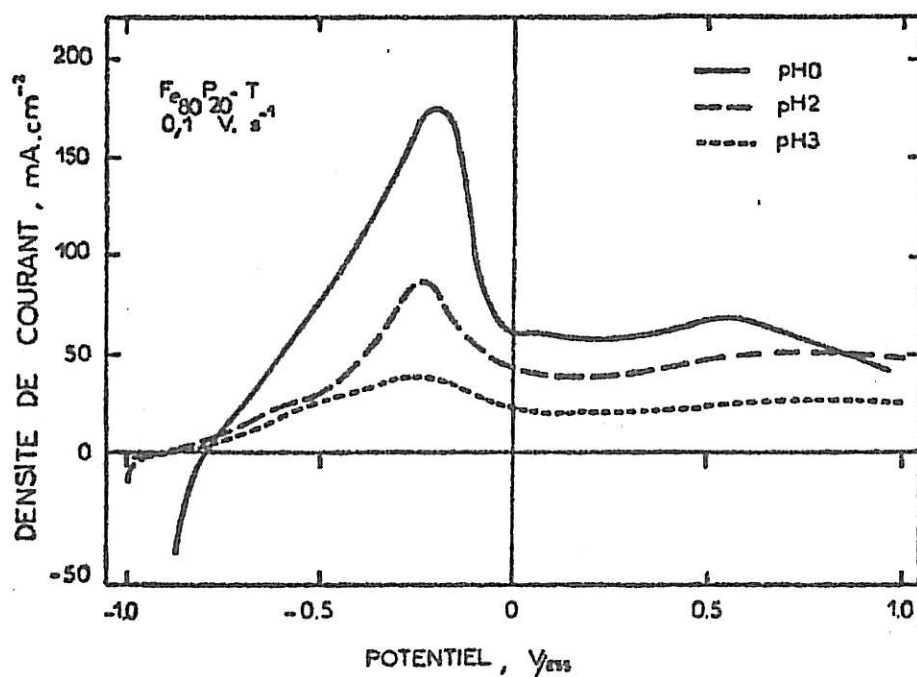


Fig 11 Courbes de polarisation potentiodynamiques du $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20} - \text{T}$, 1400 tours.min^{-1} , $v = + 0,1 \text{ V.s}^{-1}$
Influence du pH (en milieu sulfate molaire).

Les courbes présentent deux maxima de courant : l'un vers $-0,2V$ (le pic I) et l'autre vers $0,6V$ (pic II). Le pic II sera étudié en détail dans le chapitre IV dans le cadre de la cinétique de passivation-passivité. Le pic I qui se trouve dans le domaine de transition activité-passivité ne dépend pratiquement pas de la vitesse de balayage, c'est-à-dire que dès la vitesse de balayage de $0,1V.s^{-1}$ la courbe correspond pratiquement à l'état stationnaire. Sur cette figure, nous pouvons constater que le courant maximum décroît avec l'augmentation du pH et se trouve divisé par un facteur 5 quand le pH passe de la valeur 0 à 3. Par contre, pour l'alliage $Fe_{80}B_{20}$, les densités de courant maximales restent élevées quelque soit le pH et par conséquent on observe encore une limitation du courant par la diffusion. Avec l'échantillon de Fe, le courant maximum est également limité par la diffusion convective jusqu'à pH3 (Gabrielli). Aussi, sur le courant maximal, $Fe_{80}B_{20}$ amorphe se comporte comme le fer alors que $Fe_{80}P_{20}$ s'en distingue clairement même si l'on modifie le pH de la solution. La présence de P semble avoir une plus grande influence sur la vitesse de dissolution du fer. Les comportements de ces électrodes au potentiel de corrosion ainsi qu'au voisinage immédiat de ce potentiel en fonction du pH seront exposés plus loin. (§ III.4). On peut maintenant se demander si cet effet du P est lié à sa présence dans la matrice métallique ou s'il intervient indirectement par le jeu des produits de dissolution.

La figure (12) apporte un élément de réponse à cette question, elle donne la courbe de polarisation du fer dans un milieu phosphate (pH 7,2). Comme sur la figure (11), la courbe présente deux pics. Le milieu est ici neutre, le domaine de potentiel est nettement déplacé vers des valeurs plus cathodiques. On note également que les densités de courant sont faibles, la densité maximum est de $0,5 mA.cm^{-2}$. Cependant, la similitude entre les courbes données sur les figures (11) et (12) montre que le phosphore jouerait un rôle similaire qu'il se trouve dans la matrice $Fe_{80}P_{20}$ ou qu'il se trouve dans l'électrolyte (tampon phosphate). Il a pour effet d'une part de réduire le courant de dissolution du fer et d'autre part de faire apparaître un second pic de nature cinétique sans qu'il soit possible de dire si l'interaction du phosphore se fait par l'intermédiaire d'un effet de pH local.

III . 1 . 3 Courbes courant-potentiel des alliages ternaires

L'addition d'éléments tels que le Cr dans le Fe décroît d'une façon importante la densité du courant critique, c'est-à-dire la densité de courant maxi-

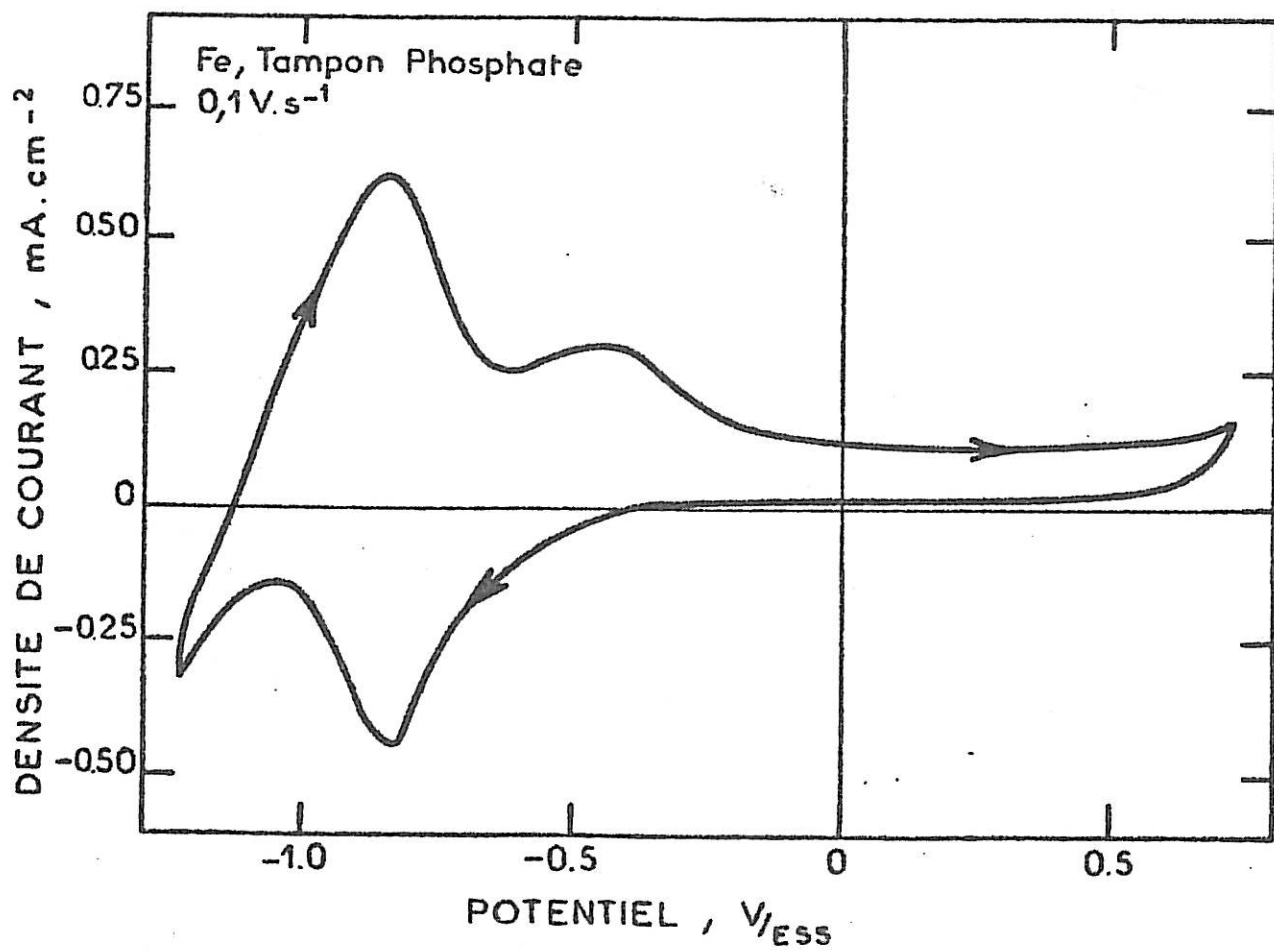


Fig 12 Voltamogramme cyclique du Fe cristallin dans un tampon phosphate pH 7,2 (0,025 M Na₂HPO₄ + 0,025 M KH₂PO₄), 25°C, $v = \pm 0,1 \text{ V.s}^{-1}$.

mun lors de la transition activité passivité. Par conséquent l'alliage devient plus facile à passiver. Nous avons recherché une même corrélation avec les alliages amorphes contenant du P ou B. Avec les alliages ternaires, nous allons continuer de comparer l'effet du P et du B. Cette comparaison permettra de déterminer si la présence du P est encore favorable même dans des systèmes ternaires plus simples que ceux étudiés dans la littérature. De plus, nous nous efforçons de vérifier si le rôle du B est tout aussi négligeable que dans le cas du système binaire $Fe_{80}B_{20}$.

Avec différentes teneurs en Cr, nous pourrions déterminer, pour un milieu donné par exemple H_2SO_4 , la teneur en Cr minimale pour que l'alliage acquiert le caractère de l'acier inoxydable, c'est-à-dire la capacité de se passiver spontanément. Ceci sera possible en comparant les alliages ternaires amorphes avec des Fe Cr cristallins de différentes teneurs en Cr. Pour cela, nous décrirons dans un premier temps la figure (13) représentant les courbes de polarisation stationnaires à différentes teneurs en Cr des Fe Cr cristallins (Mattos). Pour des teneurs en Cr de 0 à 5%, le courant est toujours limité par la diffusion convective et conserve une valeur élevée. Pour des teneurs en Cr plus élevées 7 et 10%, les courbes de polarisation montrent deux maxima de courant, qui ont un caractère parfaitement stationnaire. La densité de courant, sensible à une plus grande teneur en Cr, décroît fortement. Par contre, pour une teneur de 22% Cr, la courbe de polarisation ne présente qu'un seul maximum correspondant à celui observé aux potentiels les moins anodiques sur les échantillons contenant 7 et 10% cr.

a) Fe-Cr-P

Avec une teneur en Cr de 2% atomique, l'alliage amorphe $Fe_{78}Cr_2P_{20}$ conserve un comportement très proche du $Fe_{80}P_{20}$. Sur la figure (14), on note la présence du pic de dissolution active, toutefois son intensité est fortement réduite (10 mA.cm^{-2} , comparé à 150 mA.cm^{-2} pour $Fe_{80}P_{20}$). La présence d'un second pic dans le domaine de passivité persiste. Le tracé stationnaire a montré par contre une très grande irréproductibilité des résultats. L'homogénéité à grande distance d'échantillon semble être particulièrement mauvaise sur cet échantillon.

Sur la figure (15.a), nous donnons la courbe de polarisation du $Fe_{76}Cr_4P_{20}$. La densité de courant est nettement plus faible que celle du $Fe_{80}P_{20}$ dans

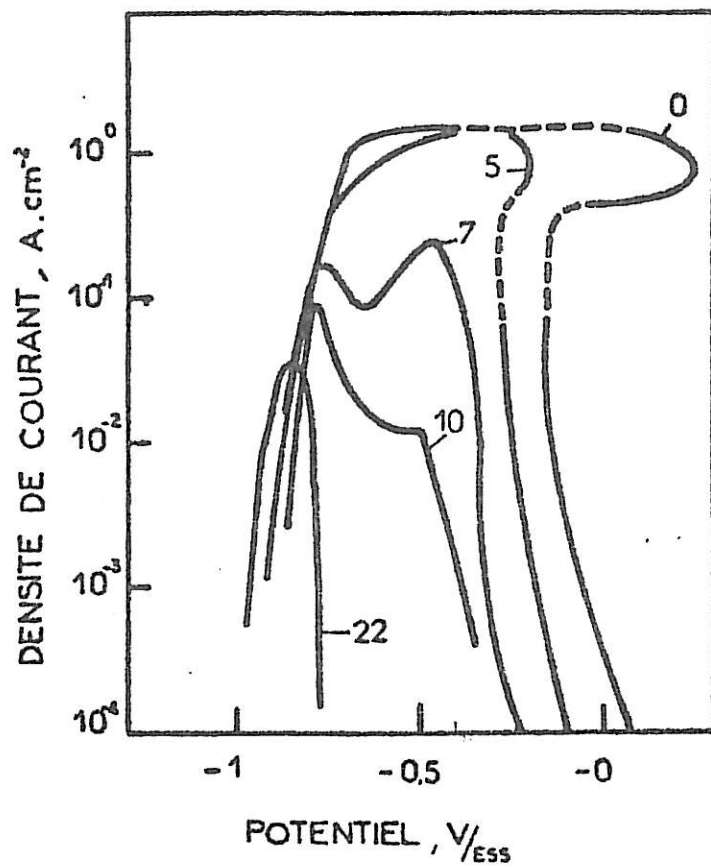


Fig 13 Courbes de polarisation stationnaires des alliages FeCr cristallins dans H_2SO_4 1M, $25^\circ C$. Les chiffres indiquent la teneur en Cr en % pondéral.

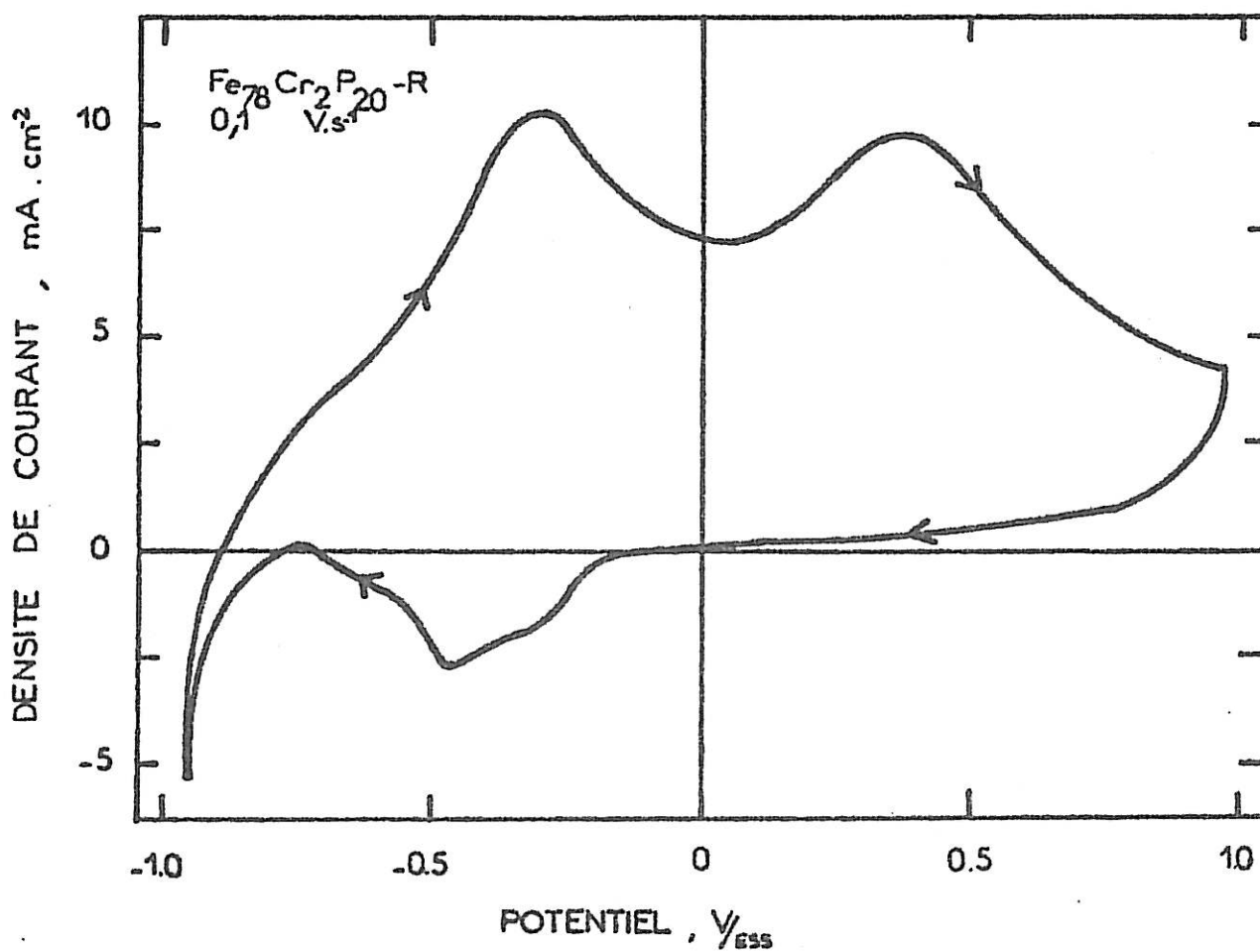


Fig 14 Voltamogramme cyclique du $Fe_{78}Cr_2P_{20} - R$ dans H_2SO_4 1M, $25^\circ C$, $v = \pm 0,1 V.s^{-1}$.

tout le domaine de potentiel. Le tracé ne montre plus le pic de dissolution active, le potentiel de corrosion est environ $-0,1V$. Ainsi dès l'addition de 4% Cr, l'alliage amorphe se passive spontanément dans ce milieu.

L'alliage $Fe_{74}Cr_6P_{20}$ montre un comportement analogue (figure(15.b)). L'addition de 6% Cr diminue de façon très nette la dissolution active et en même temps, elle exalte le courant cathodique. Aussi l'alliage se passive de plus en plus facilement alors que pour l'alliage cristallin Fe Cr, il faut au moins 20% Cr pour que la corrosion s'effectue d'une façon stable dans le domaine passif (Uligh et King). Le rôle du P est donc clairement démontré par ces expériences.

b) Fe-Cr-B

Sur la figure (16), nous présentons les courbes de polarisation stationnaires obtenues à différentes teneurs en Cr. Le potentiel est corrigé de la chute ohmique due à la résistance d'électrolyte. L'alliage $Fe_{76}Cr_4B_{20}$ présente deux maxima de courant légèrement profilés (courbe a). Le deuxième pic devient plus distinct dans une solution de pH2 (courbe b).

Nous allons distinguer différents domaines pour faciliter la description, nous appellerons dissolution active, le domaine entre le potentiel de corrosion spontanée et le premier maximum de courant. La région entre le premier maximum et le minimum de courant est dite de prépassivation. La remontée de courant est nommée dissolution prépassive. Enfin, la région des potentiels plus anodiques que le deuxième maximum est appelée de passivation. Le $Fe_{76}Cr_4B_{20}$ présente un comportement analogue au $FeCr_7$ cristallin. De même la densité de courant est pratiquement égale à $0,1 A.cm^{-2}$. Nous pouvons constater que le pH modifie peu la densité de courant dans le domaine actif : entre pH 0 et 2 le courant n'est divisé que par deux.

L'alliage $Fe_{74}Cr_6B_{20}$ (courbe c) présente également deux maxima de courant. Cependant, comme le $FeCr_{10}$, le deuxième maximum est plus faible que le premier.

Dans la dissolution active, pour les alliages Fe Cr cristallins, le courant décroît légèrement quand la teneur en Cr augmente, par contre pour les alliages amorphes FeCrB, la variation est inversée. Toutefois, dans les deux cas, l'influence de la teneur en Cr reste faible dans ce domaine de potentiel. Par

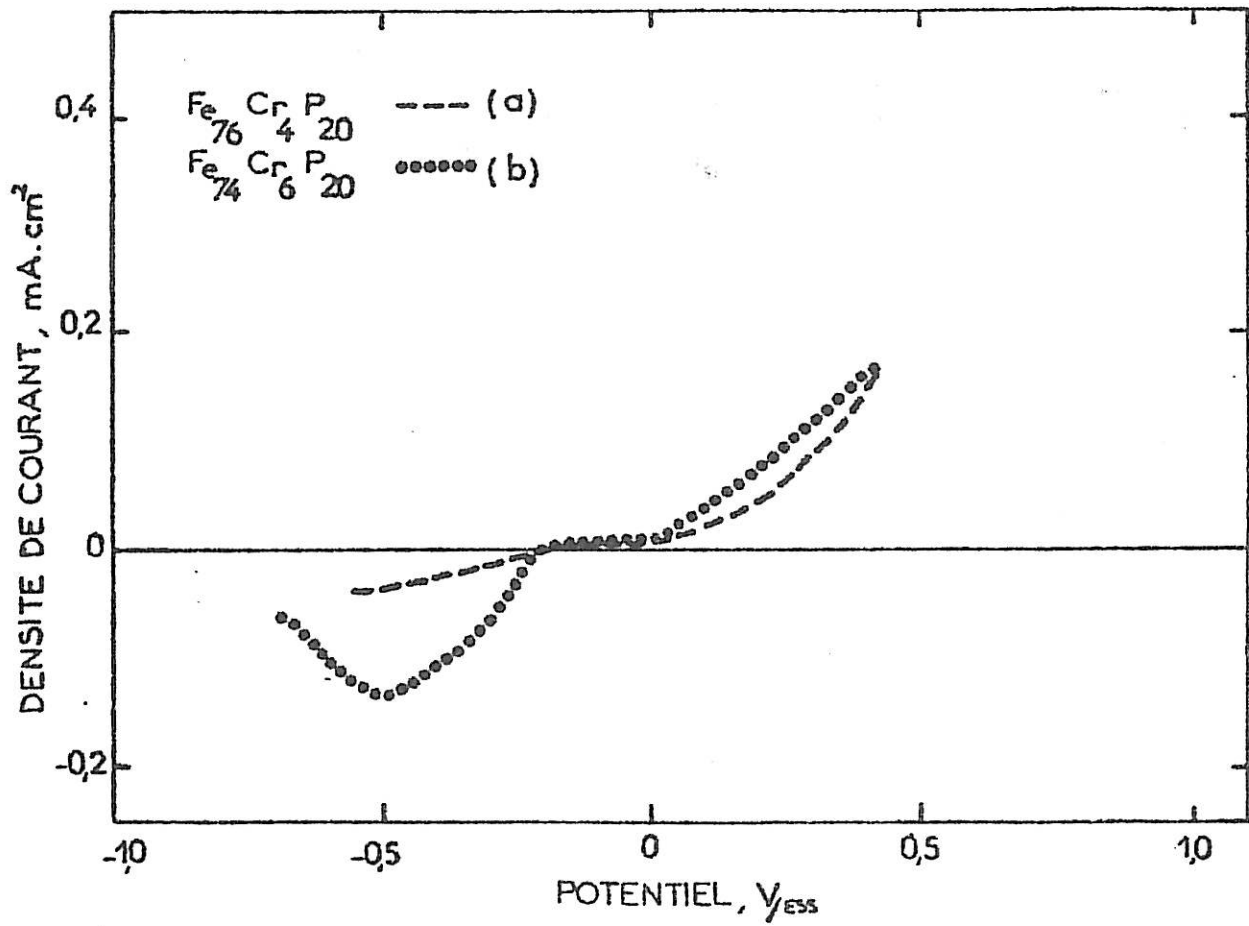


Fig 15 Courbes de polarisation stationnaires dans H_2SO_4 1N, 25°C.

a. Fe₇₆ Cr₄ P₂₀ - R

b. Fe₇₄ Cr₆ P₂₀ - R

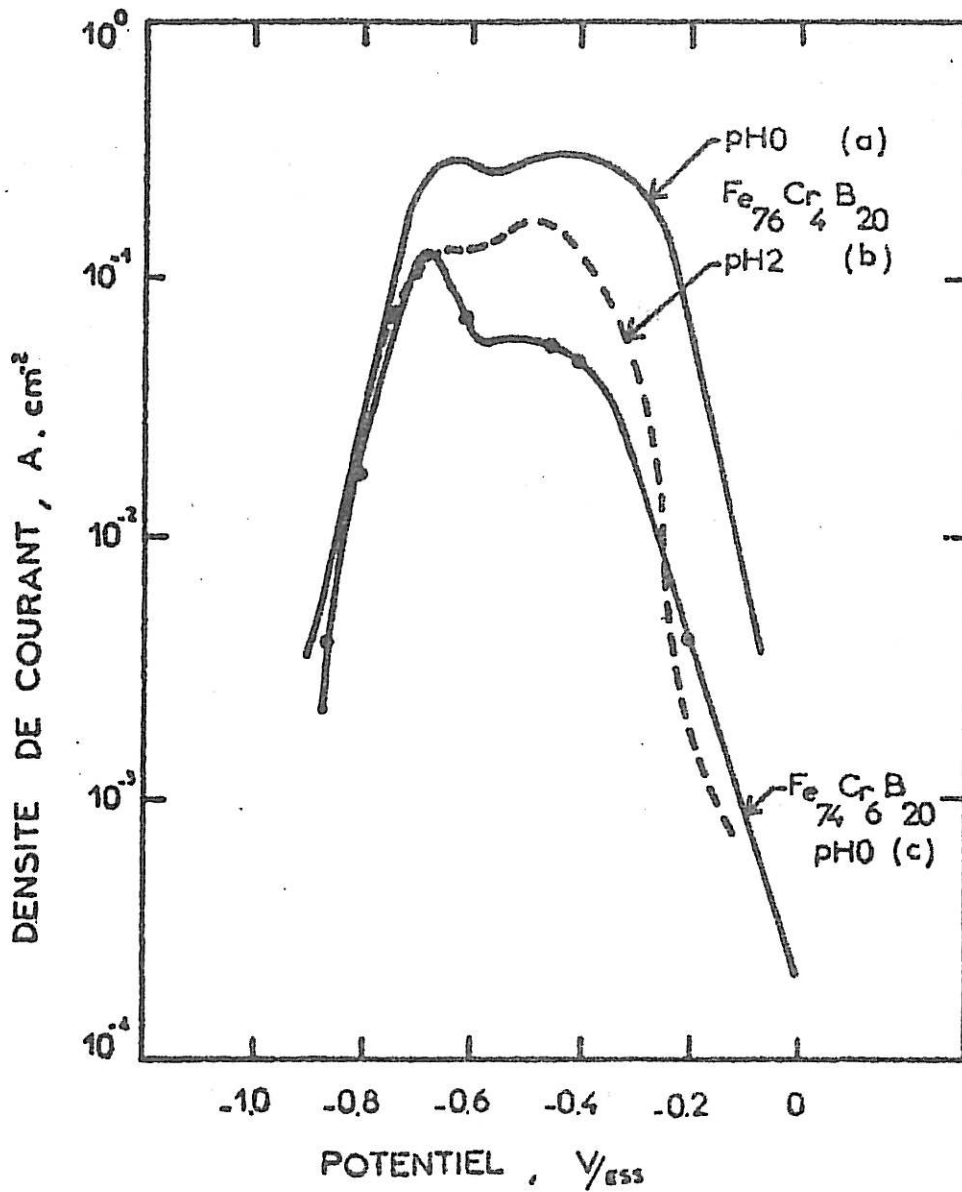


Fig 16 Courbes de polarisation stationnaires :

- a. Fe₇₆ Cr₄ B₂₀ - R, pH0
- b. Fe₇₆ Cr₄ B₂₀ - R, pH2
- c. Fe₇₄ Cr₆ B₂₀ - R, pH0

les points indiquent les potentiels auxquels a été effectuée la mesure d'impédance.

contre, pour des potentiels plus anodiques, la diminution du courant par addition de Cr est nettement plus marquée.

Nous constatons que la présence de P se fait largement ressentir sur les alliages amorphes $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ et FeCrP . Le P semble jouer un rôle analogue à celui du Cr dans les alliages FeCrP en favorisant la passivation spontanée. Par contre, la présence du B n'est pas aussi bénéfique que celle du P. On observe presque la même courbe de polarisation que FeCr cristallin bien qu'avec une teneur en Cr de 2 à 3% plus faible. En effet, les courbes de polarisation du $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_4\text{B}_{20}$ et $\text{Fe}_{74}\text{Cr}_6\text{B}_{20}$ donnent des formes caractéristiques des courbes obtenues respectivement avec les alliages cristallins FeCr_7 et FeCr_{10} .

III . 2 IMPEDANCE

La méthode d'impédance électrochimique permet de caractériser d'une manière plus fine la cinétique électrochimique. Nous avons mesuré l'impédance des deux électrodes $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ et $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ polarisées dans divers domaines de potentiel, c'est-à-dire le dégagement d'hydrogène, la dissolution active, la passivation et la passivité. La comparaison de ces diagrammes avec ceux relevés avec l'échantillon Fe cristallin précisera en un premier temps le rôle joué par le phosphore. Dans la deuxième partie, nous appliquerons la même méthode aux alliages ternaires comparés aux Fe Cr cristallins de teneur différente en Cr.

III . 2 . 1 Alliages binaires

Dissolution active

Le diagramme d'impédance du $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ à -0,7V (figure 17.a) ne montre aucune des caractéristiques connues du fer. Le diagramme ne donne qu'un seul arc capacitif. Cependant cet arc a une forme très aplatie, bien plus aplatie que la forme habituellement rencontrée avec le Fe cristallin. En outre, avec ce dernier nous observons une boucle inductive vers des fréquences de 10 à 100 Hz et une autre dans le domaine de fréquences beaucoup plus basses. Pour des densités de courant comparables, la différence des deux diagrammes montre que les processus électrochimiques qui se déroulent à l'interface sont différents pour les deux électrodes. La forme aplatie du diagramme peut être rattachée à la distribution du

courant alternatif. La résistance électrique du ruban étant assez importante ($1,5\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$), à hautes fréquences où l'impédance est faible, le signal alternatif est atténué de façon appréciable avant d'atteindre l'autre extrémité de l'électrode. La distribution du potentiel est similaire à celle traitée pour une électrode poreuse (De Levie; Candy et al, 1981 et 1982), puis étendue à une cellule de corrosion occluse (Fiaud et al). La longueur de ruban, partie en contact avec l'électrolyte, étant de 2,5 cm, la résistance de l'électrode entre les deux extrémités de l'électrode est de $3,75\Omega$. La distribution de potentiel apparaît sur une zone de $1,25\Omega$ (pour une électrode de $0,2 \text{ cm}^2$). Cette partie ne représente toutefois qu'une faible partie de l'arc capacitif observé.

L'aplatissement du diagramme observé doit donc être attribué à d'autres origines. La couche noire formée par le produit de dissolution peut également participer à la distribution du potentiel car elle est poreuse. En effet, la capacité C déterminée par le diamètre de l'arc capacitif R et la fréquence f_M au maximum de la partie imaginaire ($C = 1/2\pi f_M R S$) donne une valeur de $0,086 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$, valeur mille fois supérieure à la capacité de double couche électrochimique. (Cadet, 1981.a).

Par contre, pour le $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, son comportement très proche du Fe est confirmé par l'impédance électrochimique. L'impédance du $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ (figure (17,d)) est similaire à celle du fer. Outre l'arc capacitif à 150 Hz, un arc inductif est clairement observable (4Hz). Cet arc capacitif donne une capacité de $159,8\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, valeur raisonnable pour la capacité de double couche.

A $-0,5\text{V}$, figure (17,b), le $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ présente une branche capacitive à des fréquences inférieures à 0,1 Hz. Cette branche indique une grande résistance de polarisation pratiquement indépendante du potentiel autour de $-0,5\text{V}$. Le diagramme s'approche de la forme caractéristique d'un contrôle diffusionnel. Le rôle de P semble donc passer entre autre par la formation d'un film en surface introduisant une limitation du courant par le transport.

Transition Activité - Passivité

A 0V, figure (17,c), on remarque une branche capacitive incurvée vers la gauche de l'axe imaginaire. La résistance de polarisation, impédance limite à fréquence nulle, négative est en accord avec la pente négative de la courbe

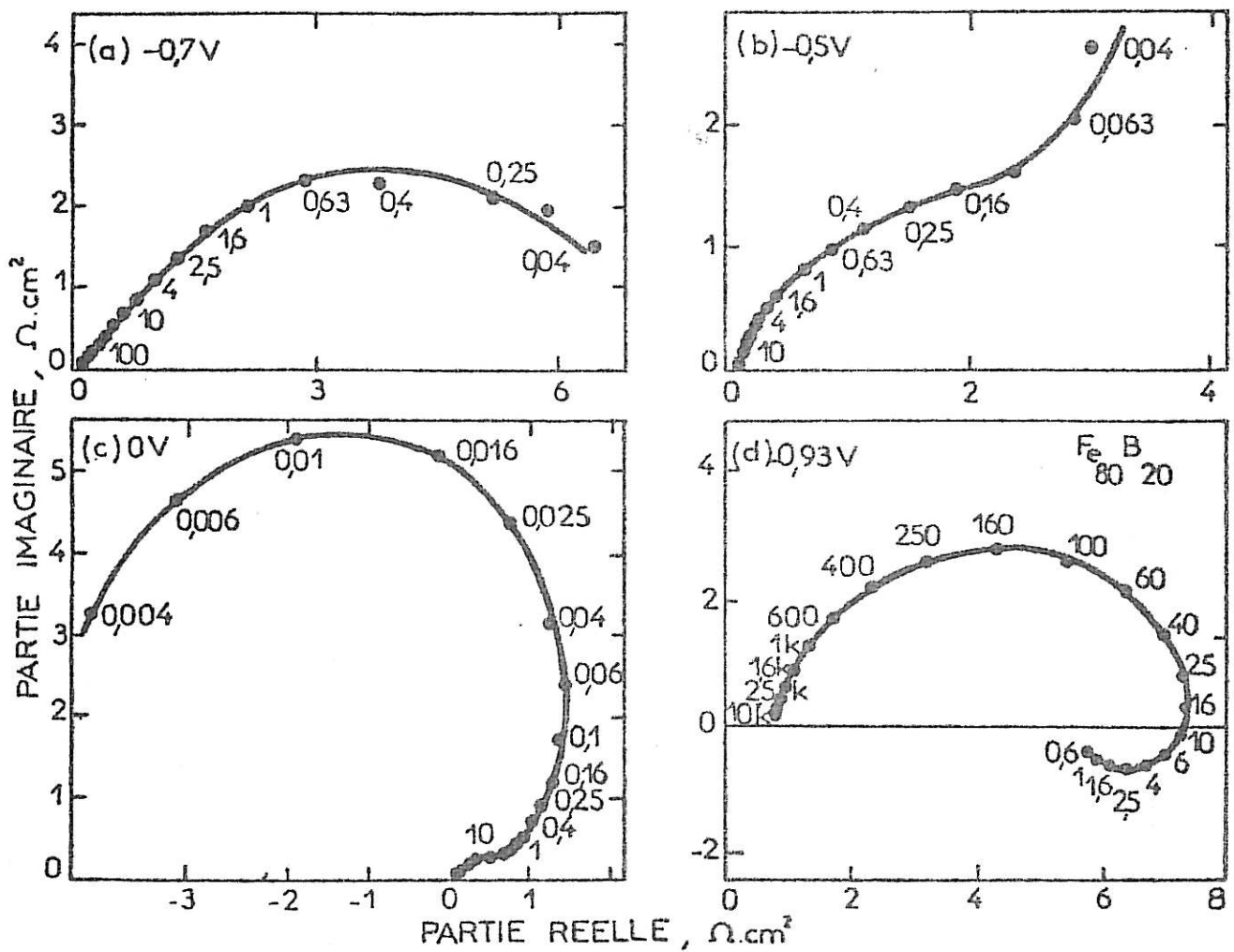


Fig 17 Diagrammes d'impédance dans H₂SO₄ IM, 25°C.

a.b.c Fe₈₀P₂₀ - T

d. Fe₈₀B₂₀ - T

le potentiel de mesure est indiqué sur chaque diagramme, les fréquences sont mentionnées en Hz.

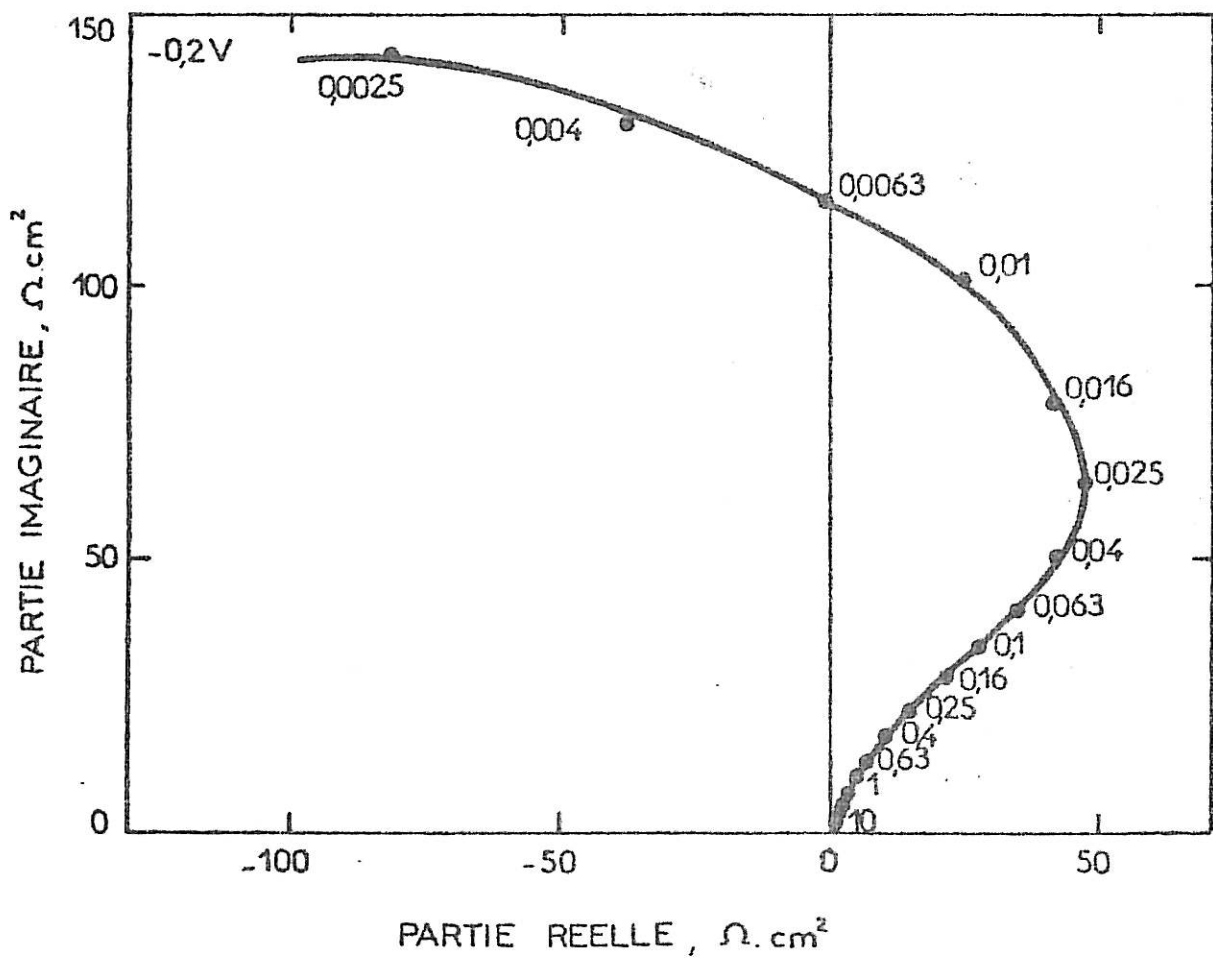


Fig 18 Diagramme d'impédance du $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_2\text{P}_{20}$ - R à $-0,2V$ dans H_2SO_4 IM, 25°C .

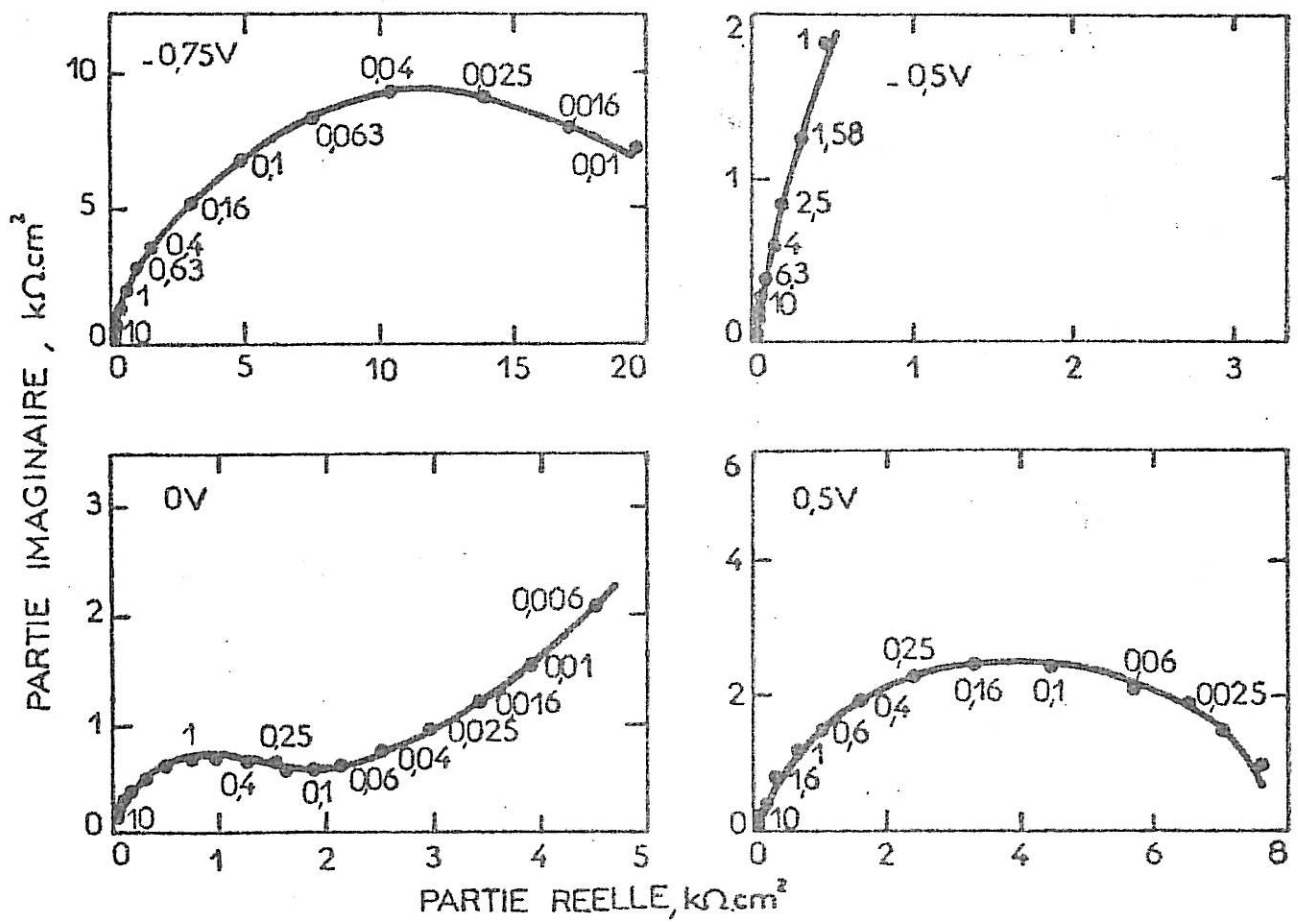


Fig 19 Diagrammes d'impédance du $Fe_{74}Cr_6P_{20} - R$, H_2SO_4 1M, $25^\circ C$.
Le potentiel est indiqué sur chaque diagramme.

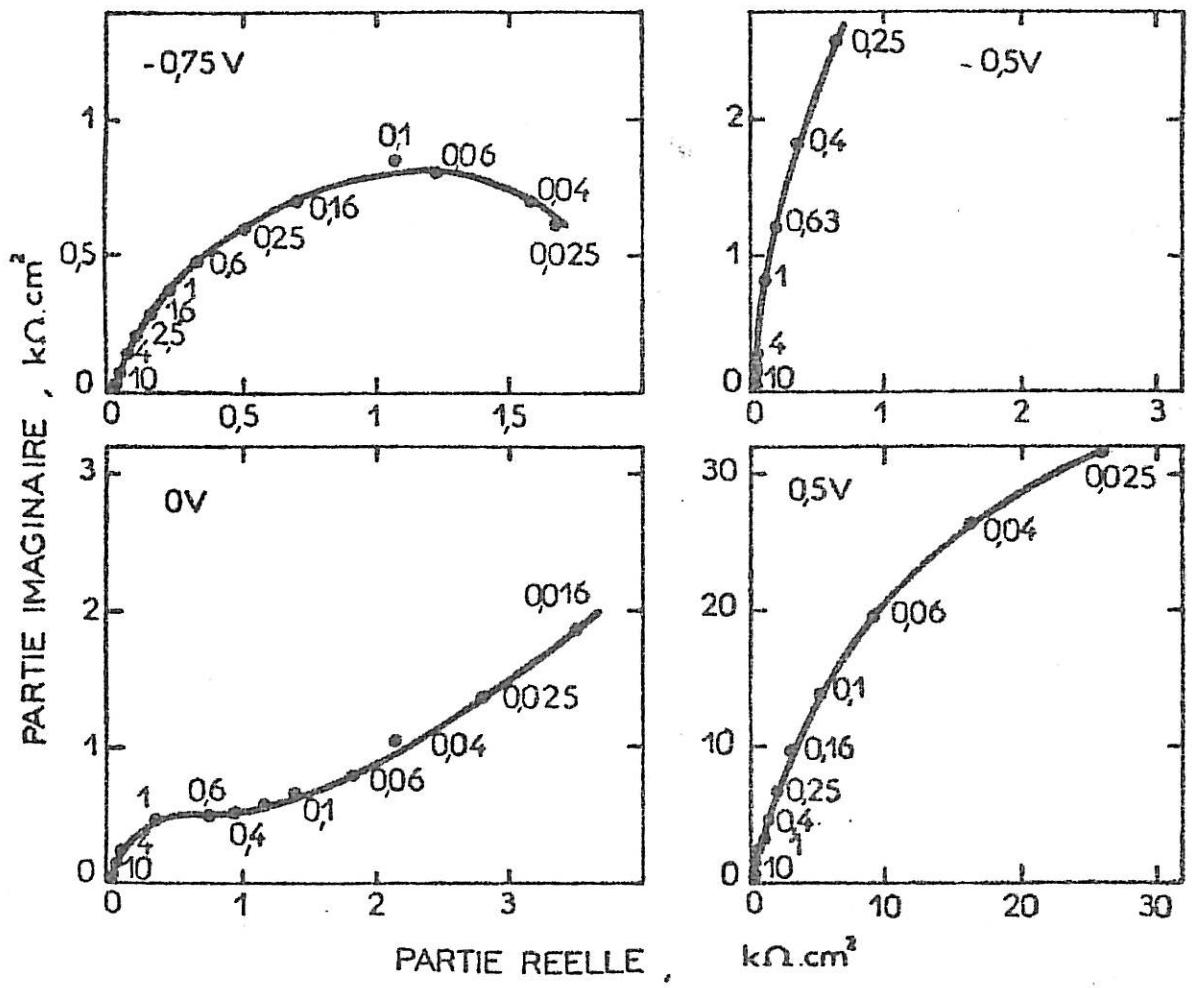


Fig 20 Diagrammes d'impédance du $Fe_{72}Cr_8P_{20} - R$, H_2SO_4 1M, $25^\circ C$.
 Le potentiel est indiqué sur chaque diagramme.

courant-potentiel stationnaire. C'est la mise en évidence du processus de passivation par le diagramme d'impédance. L'impédance révèle un processus de passivation dont la fréquence caractéristique est voisine de celle du fer (10MHz). Les mesures d'impédance rendent compte de l'existence d'un processus essentiellement contrôlé par le potentiel. La passivation se produit comme dans le cas du fer. C'est-à-dire : une partie de la surface de l'électrode est recouverte de l'espèce passivante dont le taux de recouvrement θ croît avec le potentiel. Donc la surface où se déroule le processus de dissolution diminue avec le potentiel.

Les diagrammes d'impédance dans le domaine passif seront commentés plus amplement dans le chapitre IV avec la cinétique de passivation.

III . 2 . 2 Alliages ternaires

a) Fe-Cr-P

Malgré une faible reproductibilité des résultats avec l'alliage $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_2\text{P}_{20}$, l'allure du diagramme (figure (18)), relevé à $-0,2\text{V}$, indique clairement l'existence d'un processus de passivation. Ainsi, en présence de 2% Cr, le domaine de potentiel où se déroule le processus de passivation est déplacé d'environ $0,2\text{V}$ vers les potentiels cathodiques par rapport au $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$. Avec les alliages cristallins, le même déplacement de potentiel nécessite une addition de 5 à 6% Cr. Aussi, peut-on affirmer que l'effet du Cr sur le processus de passivation est fortement exalté dans les alliages amorphes FeCrP. La similitude de cet alliage avec $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ déjà notée dans le cas de la courbe de polarisation se confirme avec ce diagramme d'impédance.

Sur les figures (19) et (20), nous donnons les diagrammes d'impédance obtenus respectivement avec les électrodes R de 6 et 8% Cr. En accord avec une faible densité de courant, les diagrammes montrent une grande valeur résistive. Les vitesses des diverses réactions sont donc fortement ralenties. Les alliages amorphes se trouvent en passivité dans tout le domaine de potentiel étudié, la forme caractéristique du processus de passivation sur les diagrammes d'impédance n'apparaît plus.

b) Fe-Cr-B

Sur la figure (21), nous avons regroupé les résultats obtenus avec l'alliage $\text{Fe}_{74}\text{Cr}_6\text{B}_{20}$. Par le diagramme (A), nous pouvons constater qu'aux faibles

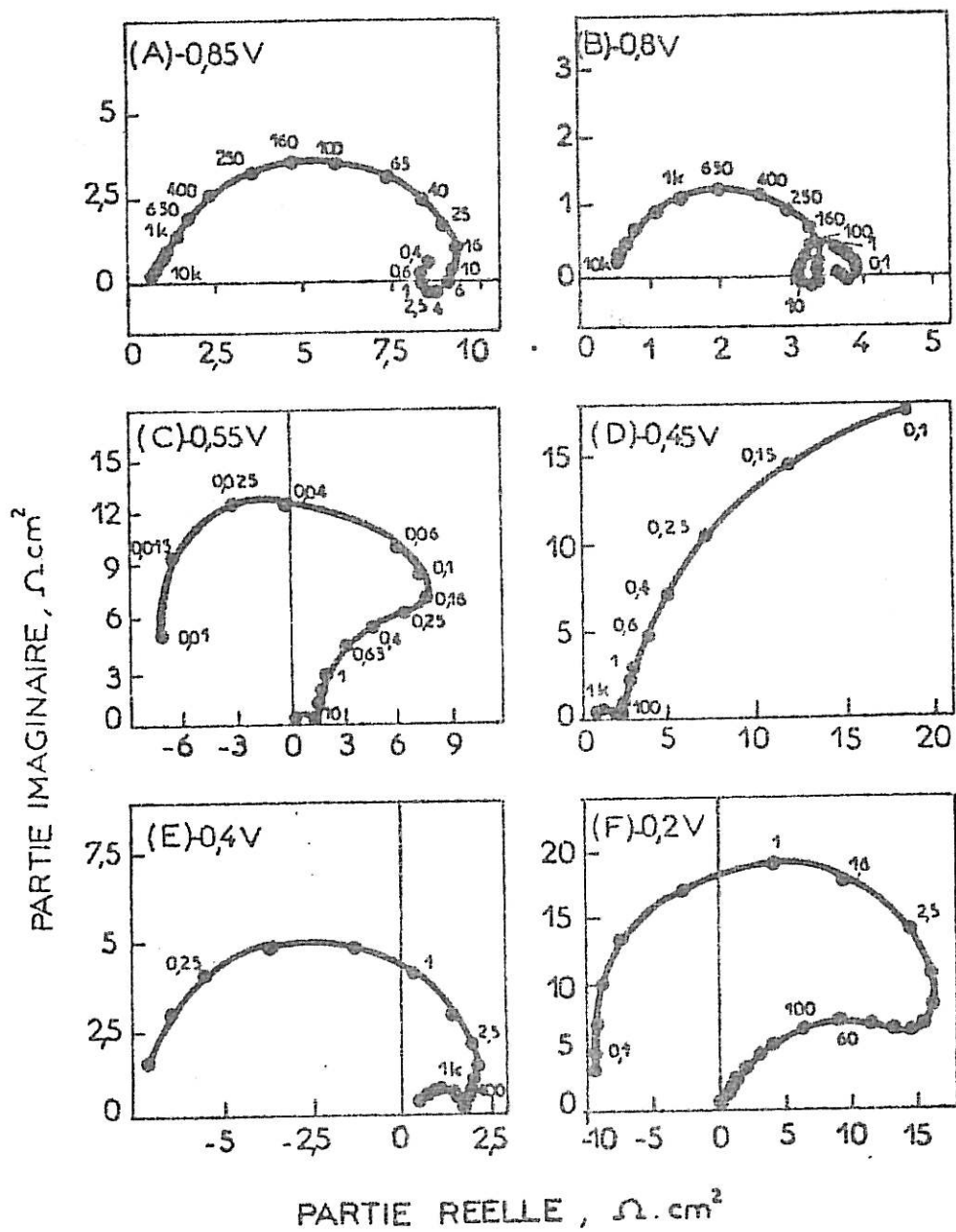


Fig 21 Diagrammes d'impédance du $\text{Fe}_{74}\text{Cr}_6\text{B}_{20} - \text{R}$, H_2SO_4 IM, 25°C .
Le potentiel est précisé sur chaque diagramme.

surtensions anodiques, l'alliage se comporte comme le Fe ou le Fe Cr₇ cristallin avec un arc inductif. A des potentiels plus anodiques, cet arc inductif se trouve prolongé par un arc capacitif à plus basses fréquences. Sur le diagramme (B), on voit illustrée l'influence du Cr par deux arcs capacitifs de fréquence caractéristique 650 Hz et 1 Hz respectivement et deux arcs inductifs. Le premier arc capacitif est dû à la capacité de double couche et la résistance de transfert.

Sur le diagramme (C), obtenu dans le domaine de prépassivation, ce phénomène est caractérisé par un arc capacitif de très basse fréquence (fréquence caractéristique : 0,04 Hz). Ce processus n'a pas pu être mis en évidence expérimentalement sur le diagramme (B). Par contre, l'arc capacitif vers 1 Hz sur le diagramme (B) se trouve aussi bien sur les diagrammes (E) que (F). L'espèce conduisant à la passivation est présente dès le domaine de dissolution active. Cette constatation expérimentale est identique à celle du Fe Cr₇ cristallin. C'est-à-dire le processus électrochimique se déroulant sur le Fe₇₄Cr₆B₂₀ est le même que celui de l'alliage cristallin de teneur en Cr comparable (Mattos).

Nous avons constaté que la présence du P modifie complètement la cinétique réactionnelle du Fe tant du point de vue des courbes de polarisation que de celui des diagrammes d'impédance. Par contre, le B n'a pas d'effet significatif sur le comportement anodique. Cette constatation est également confirmée pour les alliages ternaires contenant ces éléments. Il apparaît à la vue de ces résultats que le comportement particulier des alliages amorphes par rapport aux alliages cristallins ne vient pas d'un effet structural, mais plutôt d'un effet chimique dû à la présence des amorphisants tels que P et B. P modifie profondément le comportement électrochimique du Fe alors que le rôle du B reste pratiquement à celui de stabilisant de l'état amorphe du Fe. Le comportement vis-à-vis de la corrosion est bien amélioré par la présence de P et Cr, et non par la présence simultanée d'autres éléments tels que C souvent ajoutés en même temps. Nous pouvons, dès maintenant, conclure que l'étude sur les alliages binaires Fe₈₀P₂₀ et Fe₈₀B₂₀ ou ternaires FeCrP et FeCrB est représentative de l'ensemble des alliages amorphes à base de fer vis-à-vis de la corrosion.

III . 3 ASPECTS MORPHOLOGIQUES ET PRODUITS DE CORROSION

L'aspect de l'échantillon amorphe est différent d'une face à l'autre. L'analyse par spectroscopie à décharge lumineuse (S.D.L.) de la composition

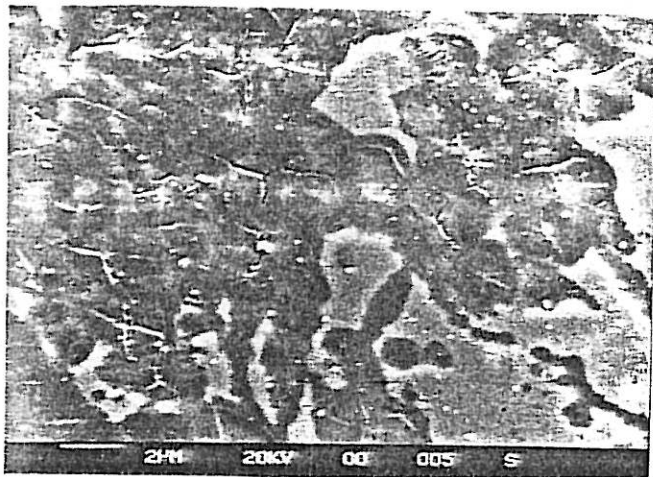
chimique de ces rubans montre en outre une différence significative de la teneur de chaque élément (Ben Salah). Par contre, nous avons constaté que le comportement électrochimique est peu différent d'une face à l'autre. Il nous a donc paru utile de regarder la morphologie de la surface de l'électrode avant et après le passage de courant ainsi que d'analyser les produits de corrosion formant un épais film en particulier dans le cas du $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$.

III . 3 . 1 Morphologie d'attaque

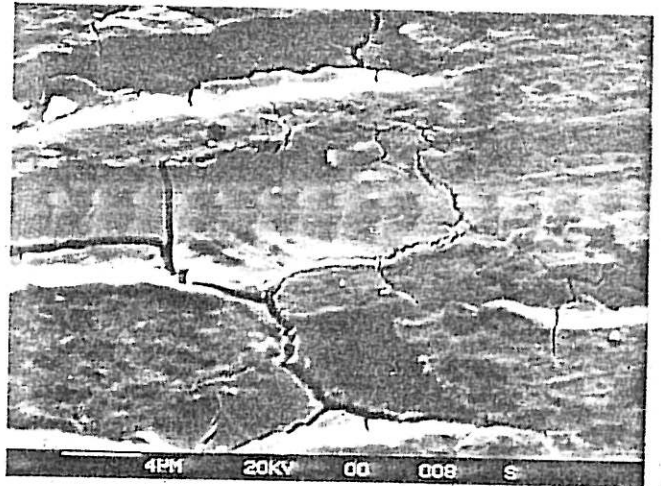
Nous avons observé la morphologie d'attaque des échantillons $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ et $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ à différents stades de la dissolution en changeant la quantité d'électricité traversant l'interface. Cette observation s'est limitée au domaine de la dissolution active. A chaque polarisation, nous avons observé les deux faces. Pour une faible quantité d'électricité (1 C.cm^{-2}), la surface du $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ présente de légères craquelures qui commencent à se profiler, elles atteignent aussi les "sillons" de la face mate (micrographie (4)). En augmentant la quantité d'électricité (8 C.cm^{-2}), les craquelures se généralisent et s'étendent sur toute la surface (micrographie (5)). En appliquant une quantité d'électricité encore plus élevée (17 C.cm^{-2}), l'échantillon présente une surface beaucoup plus attaquée. Les craquelures de la surface se sont accentuées et délimitent des fractions de surface plus petites. Sur la micrographie (6), on constate que les "pavés" ainsi apparus à la surface peuvent être de différentes tailles. Nous pouvons estimer que ces craquelures atteignent toute l'épaisseur d'échantillon ($13\mu\text{m}$). Comme le montre la micrographie (7) qui présente une des tranches du ruban, le ruban paraît être un assemblage de blocs emboîtés les uns dans les autres.

Après une dissolution poussée de l'alliage, l'aspect du ruban est dans tous les cas celui que l'on peut observer sur la micrographie (8). On constate clairement que les bords du ruban sont peu attaqués comparés à l'intérieur du ruban. Des analyses par transmission électronique ont révélé que les bords ont une structure micro-cristalline. En effet, les diagrammes de diffraction électronique présentent des anneaux fins, caractéristiques d'une présence de cristallinité (micrographie (9)).

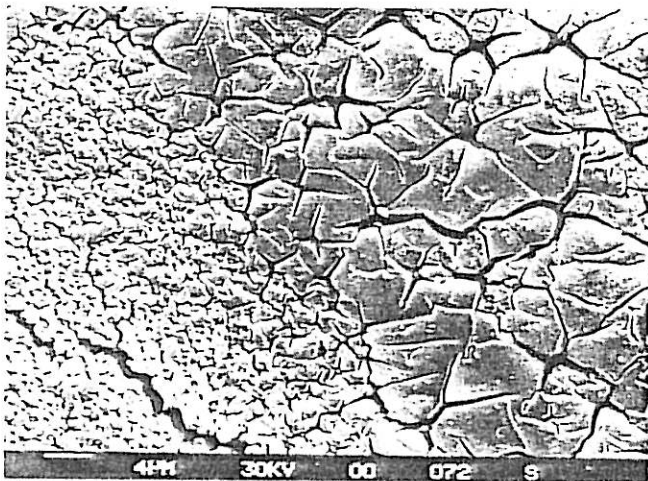
Pour l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, nous avons imposé une polarisation jusqu'à 20 C.cm^{-2} . Même dans ce cas, la surface n'est pas craquelée, elle présente des cra-



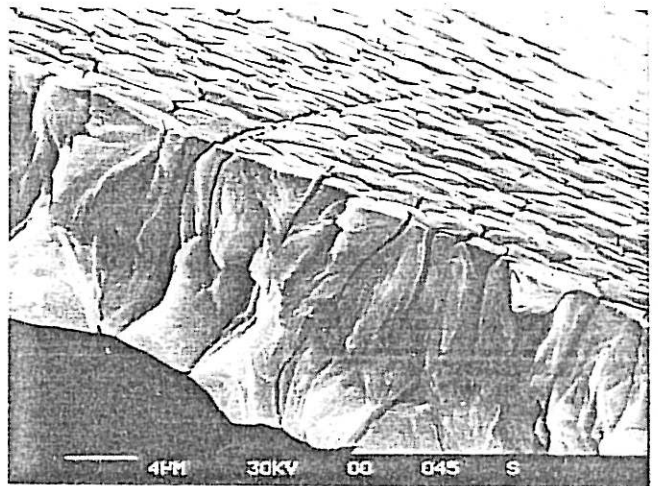
Microg 4 $Q = 1 \text{ C.cm}^{-2}$



Microg 5 $Q = 8 \text{ C.cm}^{-2}$

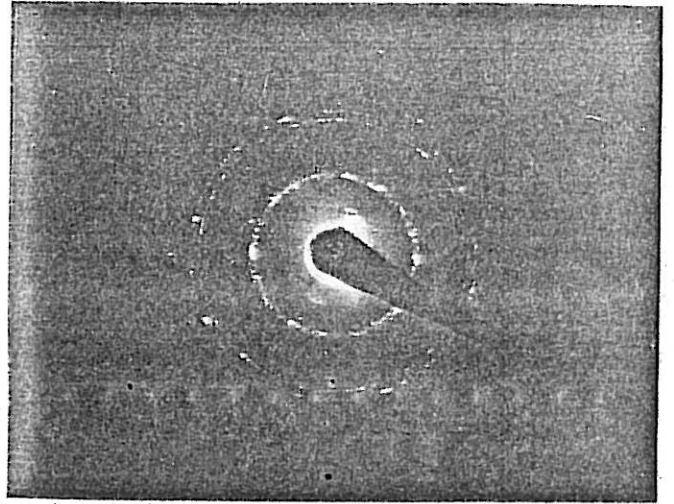
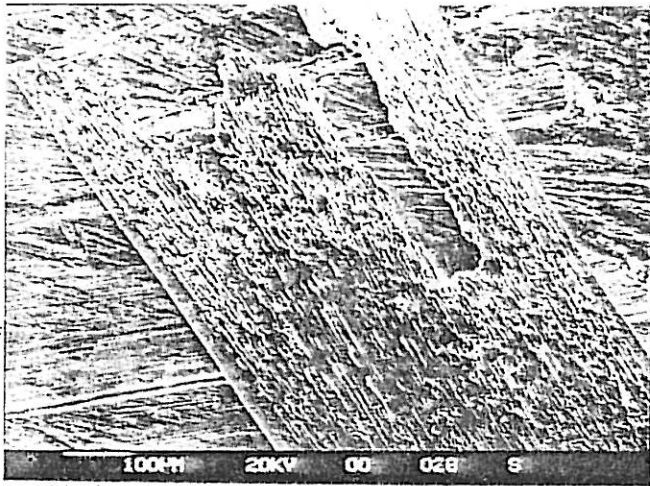


Microg 6 $Q = 17 \text{ C.cm}^{-2}$



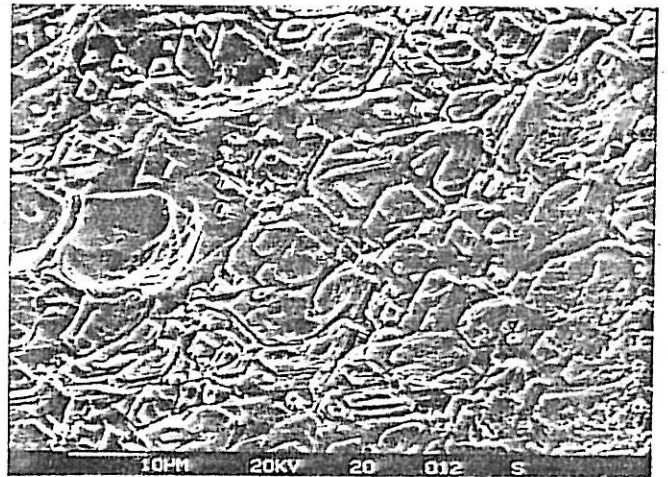
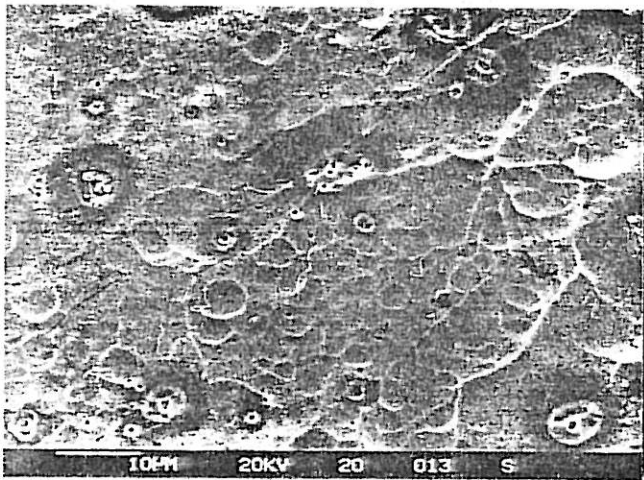
Microg 7 La tranche, $Q = 17 \text{ C.cm}^{-2}$

Microg 4-5-6-7 Etat de surface du $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ après dissolution pour différentes valeurs de Q .

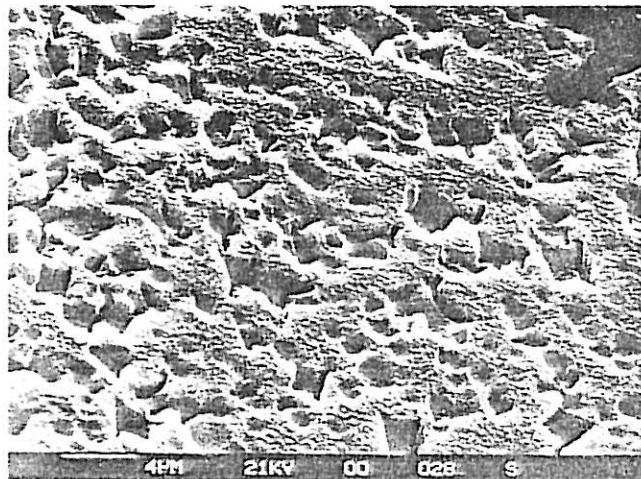


Microg. 8 Vue générale du ruban. Microg. 9 Diagramme de diffraction par réflexion

$\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ après 10 cycles de balayage.



Microg 10-11 Etat de surface du $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ à différents endroits pour $Q = 20 \text{ C.cm}^{-2}$.



Microg 12 Etat de surface du $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ après 10 cycles de balayage.

tères (micrographie (10)). Par contre, certaines zones montrent une morphologie d'attaque plus particulière (micrographie (11)). On observe des configurations orientées de forme hexagonale.

La morphologie d'attaque du $Fe_{80}P_{20}$ est surprenante. Les bords des craquelures sont anguleux et ne semblent pas avoir subi une dissolution suffisante pour expliquer la largeur et la profondeur des crevasses. De tels phénomènes créent en général sur les matériaux cristallins de fortes perturbations sur la densité de courant dues à des problèmes de diffusion de matière. Dans notre cas, rien de tel ne se produit, ces craquelures ne contribuent pas à une variation de la distribution du potentiel. Par contre, le fait que les crevasses n'évoluent plus au-delà d'une certaine quantité d'électricité semble indiquer que leur vitesse de dissolution soit affaiblie par des phénomènes électrochimiques différents de ceux de la surface. On peut envisager une accumulation de produit de corrosion qui créerait en ces lieux une augmentation du pH de l'électrolyte et diminuerait ainsi la vitesse de dissolution de la matrice comme nous l'avons vu dans § III.1.2 ou par protection de la surface par dépôt de phosphate de fer (§ III.3.2).

Nous pouvons envisager que la formation de telles craquelures est due à un effet de relaxation des contraintes dues à l'hypertrempe. Janot et al ont observé que les alliages $(Fe-Cr)_{\sim 80} (P,C,Si)_{\sim 20}$ deviennent fragiles bien en-dessous de la température de cristallisation. Cette fragilité serait due à l'apparition d'une double couche précristalline ou microcristalline sur les faces du ruban. Si tel est le cas, la dissolution anodique provoquerait une relaxation soudaine des contraintes mécaniques internes et la disparition de cette couche. Mais à l'état actuel des connaissances, son mécanisme n'est pas encore élucidé.

Par contre, pour l'alliage $Fe_{80}B_{20}$ la formation de craquelures n'est pas observée, la contrainte interne devrait être plus faible. Ce serait également la raison pour laquelle la fabrication de ce matériau est plus aisée que celle du $Fe_{80}P_{20}$.

III . 3 . 2 Analyse X (EDAX)

Après dissolution, la surface des échantillons est recouverte d'un produit noir peu adhérent. A chacune des observations microscopiques précédentes, nous avons procédé à une analyse X de ce produit. Cette analyse est restée limi-

tée au cas du $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$. Une analyse significative est hors de question avec le $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, puisque l'EDAX n'est pas sensible au B, élément très léger.

La figure (22) donne les spectres d'analyse du $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ avant et après dissolution. Chaque pic correspond à une raie d'émission spécifique de l'élément. Ainsi pour le P on a la raie K_{α} d'énergie : 2,015 keV; le Fe en compte deux : la raie K_{α} (la plus importante): 6,40 keV et la raie K_{β} d'énergie:7,057 keV. L'intégration de la surface sous chaque pic est proportionnelle à la concentration pondérale de l'élément considéré. Dans notre cas, nous avons utilisé les raies K_{α} du P et du Fe. Pour effectuer le dosage du FeP, nous avons utilisé une référence de Fer pur. Après étalonnage, il est ainsi possible de déterminer le % pondéral du Fe dans l'échantillon, à partir des intégrations. Par contre, le % P est donné par différence par rapport à 1. En multipliant par un facteur correctif, les % pondéraux sont transformés en % atomiques. Il devient alors aisé de calculer la fraction atomique (P/P + Fe).

Bien que cette évaluation reste peu précise, la comparaison des valeurs pour les échantillons avant et après dissolution donne des résultats satisfaisants. Pour une faible dissolution (1C.cm^{-2}) la fraction atomique (P/P + Fe) devient égale à 0,4 alors que celle de l'échantillon à l'état initial est de 0,2. On observe ainsi un enrichissement en P à la surface. Cet enrichissement est identique quelle que soit la face exposée à la dissolution. Pour des dissolutions plus importantes (supérieures à 8C.cm^{-2}), la fraction atomique tend vers une valeur limite de 0,55. Cet enrichissement de P peut se produire par deux voies : soit la dissolution sélective du Fe : le P reste dans la matrice, soit la dissolution homogène puis la formation d'un film riche en P. Comme nous allons le montrer dans le § III.5, P est électrochimiquement actif, ce qui semble plutôt aller dans le sens de la formation du film riche en P. Le volume impliqué par l'analyse X est de l'ordre du μm^3 , l'enrichissement en P pour être décelé par cette technique doit s'établir sur une épaisseur d'au moins quelques dixièmes de μm . Notons que le passage de 1C.cm^{-2} d'électricité provoque la dissolution de $0,4\mu\text{m}$ d'échantillon. Aussi, une grande partie de P semble rester au voisinage immédiat de la surface.

Nous avons également effectué des analyses X sur des échantillons de $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ ayant subi plusieurs cycles de balayage successifs entre -1 V et + 1 V. Avec la vitesse de balayage utilisée, $0,04\text{V.s}^{-1}$, la surface de l'électrode gar-

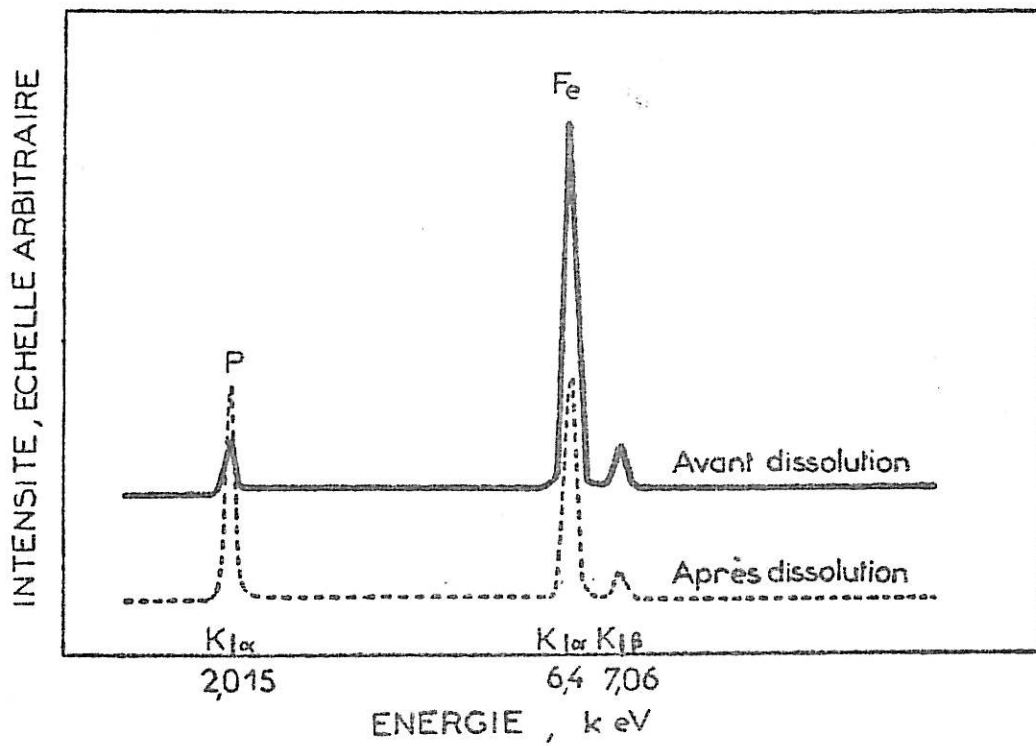


Fig 22 Spectres d'analyse EDAX de l'échantillon $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ avant et après dissolution dans H_2SO_4 IM à 25°C , ils indiquent l'enrichissement en P après dissolution.

de en mémoire les différentes étapes électrochimiques ou chimiques dont elle est le siège, on peut ainsi observer les différentes espèces chimiques restant dans des sites particuliers de la surface. On trouve alors des régions dans lesquelles la fraction atomique (P/P + Fe) est supérieure à la valeur initiale mais aussi des films où on ne détecte que du fer ne pouvant correspondre qu'à la présence d'un oxyde de fer (l'oxygène n'est pas détectable par la méthode). La morphologie de la surface est très complexe, elle est le résultat d'une succession d'oxydations et de réductions provoquant un état chaotique (micrographie (12)).

Nous avons également effectué quelques observations microscopiques de l'état de surface ainsi que l'analyse du produit de corrosion des alliages FeCrP. L'observation est en accord avec une bonne tenue de ces matériaux à la corrosion, c'est-à-dire l'absence de craquelures et l'absence de variation de composition chimique due à la dissolution. Toutefois, la surface du $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_2\text{P}_{20}$ (comportement électrochimique assez semblable au FeP) est entachée de quelques piqûres (10 cm^{-2}). L'absence de variation de composition chimique sur les alliages FeCrP est une contradiction apparente avec la littérature, mais il faut rappeler que le volume impliqué par l'EDAX est beaucoup plus important que celui analysé par XPS ou Auger. Ces derniers détectent en effet un enrichissement en Cr localisé sur quelques couches atomiques.

Nous avons constaté que l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ présente une morphologie d'attaque spécifique, c'est-à-dire l'apparition de craquelures alors que le $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ne manifeste pas ce type de morphologie. Cette différence de comportement semble être liée à la contrainte mécanique interne des alliages amorphes, c'est-à-dire que les propriétés physiques seraient déterminantes par rapport au rôle chimique des éléments amorphisants. Ceci est un rare exemple où les propriétés physiques du matériau sont apparues nettement dans notre étude.

III . 4 CORROSION SPONTANEE DU $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ ET $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$

Nous avons examiné les comportements anodiques des alliages amorphes. En accord avec les données de la littérature, la présence simultanée de P et Cr améliore considérablement la résistance du matériau vis-à-vis de la corrosion. Nous examinons maintenant la vitesse de corrosion spontanée des alliages binaires $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ et $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$.

III . 4 . 1 Mesure de la vitesse de corrosion spontanée

Nous avons déterminé la vitesse de corrosion de ces échantillons par leur perte de poids. Dans un milieu agressif de pH variant de 0 à 3, l'échantillon est immergé pendant une heure. La pesée de l'échantillon avant et après l'expérience donne donc la vitesse de corrosion. Les résultats sont regroupés sur la figure (23). Les deux échantillons présentent une vitesse de perte de poids sensiblement identique. On constate également que quand le pH croît la vitesse de corrosion diminue selon une loi identique pour les deux échantillons. On constate également que cette vitesse de corrosion est 10 fois supérieure à celle du fer cristallin.

Par contre, on peut voir sur la figure (24) que le potentiel de corrosion est très différent pour les deux échantillons. Le potentiel de corrosion du $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ est très proche de celui du fer cristallin alors que celui du $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ est 150 mV plus anodique. Or, dans le § III.1.1., nous avons observé que la vitesse de dissolution anodique du $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ est 100 fois inférieure à celle du fer cristallin. Aussi, avons-nous décidé d'étudier les caractéristiques courant-potentiel de ces deux échantillons au voisinage du potentiel de corrosion spontanée.

III . 4 . 2 Courbes de polarisation stationnaires proches du E_{corr}

Le tracé des courbes courant-potentiel est délicat, le courant stationnaire est assez lent à s'établir. Pour cette raison, on effectue le tracé point par point en maintenant pour chaque position le potentiel fixe pendant trois minutes de façon à obtenir un courant quasi-stationnaire. Les courbes sont dans un premier temps tracées dans le sens des potentiels de plus en plus cathodiques à partir du potentiel libre de corrosion auquel on a préalablement laissé l'échantillon pendant une heure. Ce temps de maintien permet d'obtenir une stabilisation suffisante du potentiel. Ensuite, l'échantillon est replacé au potentiel libre de corrosion pour s'assurer qu'il ne s'est pas trop profondément modifié. On effectue alors la même procédure mais en augmentant le potentiel vers des valeurs plus anodiques pour tracer la branche anodique.

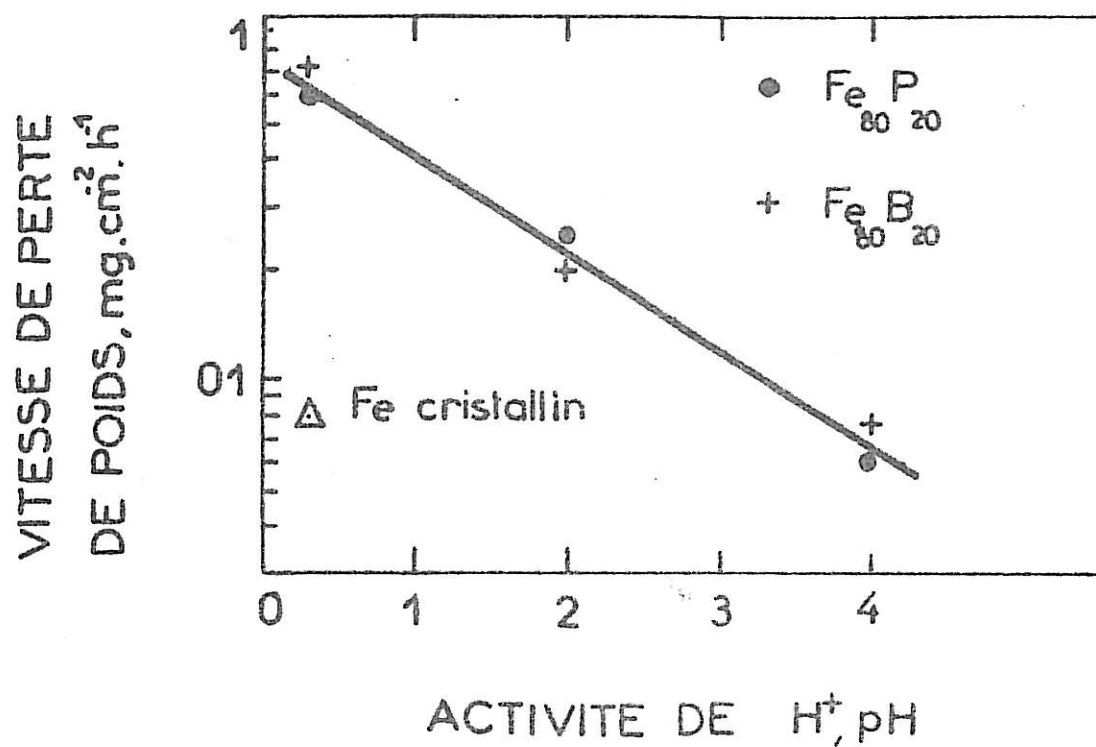


Fig 23 Influence du pH sur la vitesse de perte de poids du $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ et $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$.

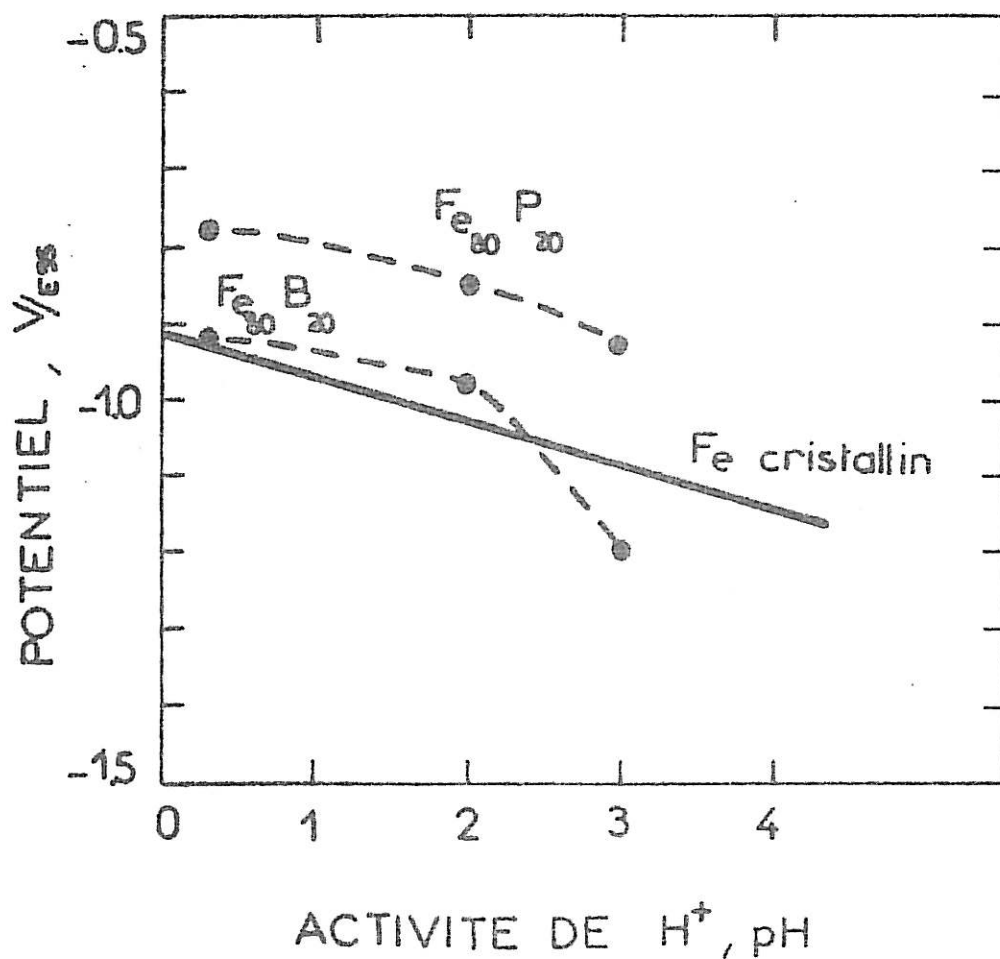


Fig 24 Influence du pH sur le potentiel spontané de corrosion du $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ et $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$.

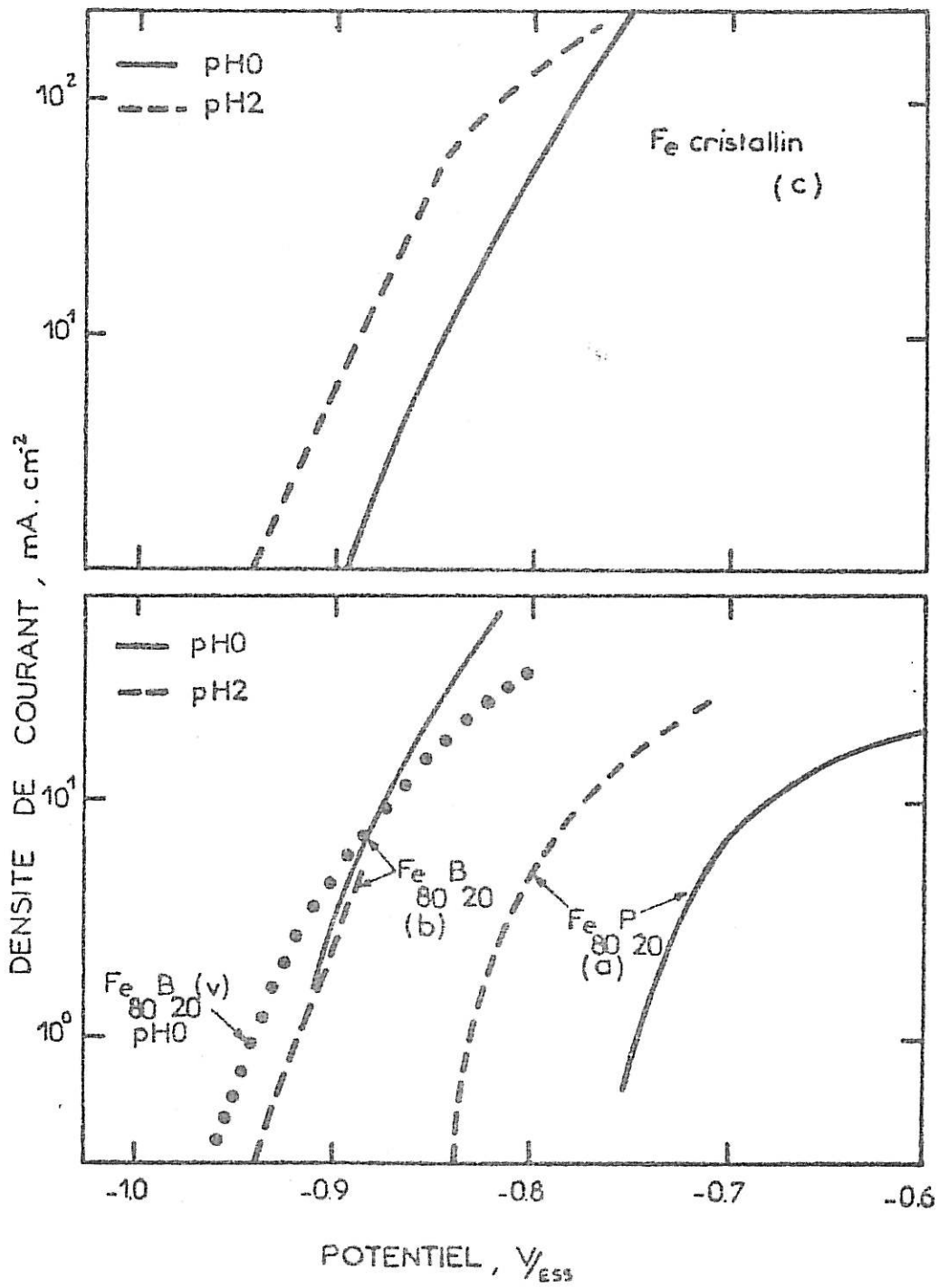


Fig 25 Courbes de polarisation anodique de différentes interfaces à 25°C.

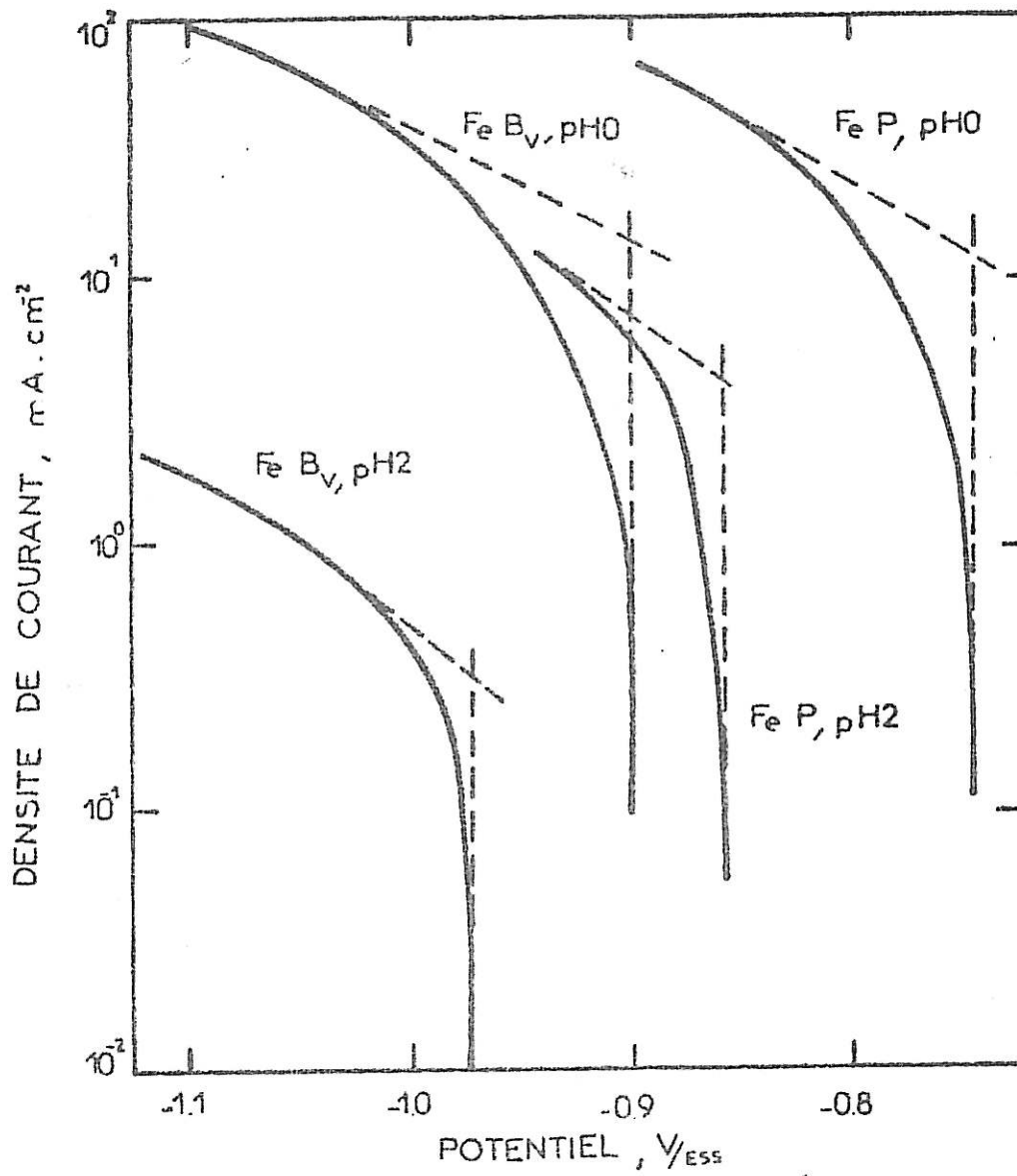


Fig 26 Courbes de polarisation cathodiques de différentes interfaces à 25°C.

a) Courbes de polarisation anodiques

Sur la figure (25.a.b.c), nous avons porté respectivement les courbes relatives au $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ et Fe cristallin pour des solutions de pH0 et pH2. Pour les trois matériaux l'augmentation du pH se traduit par un déplacement des courbes de polarisation vers des potentiels plus cathodiques.

Ainsi pour le $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$, le potentiel de corrosion se trouve déplacé de 60 mV. Les courbes de polarisation montrent un fléchissement pour de fortes densités de courant, pour de fortes tensions anodiques, le courant tend même à devenir indépendant du potentiel (cf. §III.1.2). Ce phénomène est aussi observé pour le Fe cristallin.

Pour le $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, nous avons utilisé des alliages de différentes origines. Ainsi nous pouvons comparer le FeB_V et le FeB_J en solution pH0. Le comportement de ces deux alliages est peu différent. De plus, le $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ est peu sensible à la variation de pH, les courbes relevées en pH0 et pH2 se chevauchent. En outre, les courbes se trouvent très près de celles du Fe cristallin. Par contre, le potentiel de corrosion est dépendant du pH, ce qui indique que le processus cathodique dépend fortement du pH.

b) Courbes de polarisation cathodiques

Sur la figure (26), nous donnons les courbes du $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ et $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ pour des solutions de pH0 et pH2.

Quand le potentiel est suffisamment cathodique, les courbes I-E tendent vers une droite obéissant ainsi à la loi de Tafel. La pente observée est approximativement 140 mV/décade, valeur proche de celle connue dans beaucoup de système (120 mV/décade).

Pour un potentiel donné, le courant cathodique devient plus faible quand le pH croît. Avec $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, le courant est pratiquement divisé par 100 quand le pH varie de 0 à 2 pour un potentiel donné, c'est-à-dire que l'ordre de réaction vis-à-vis de H^+ est pratiquement l'unité. Par contre avec $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$, la variation du courant n'est que de 10 pour la même variation de pH.

Ainsi, l'influence du pH sur le dégagement d' H_2 est plus forte sur le $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ alors que le processus de dissolution en est pratiquement indépendant;

par contre, sur le $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ les deux processus en dépendent. Globalement, la vitesse globale de la corrosion suit une variation identique vis-à-vis du pH.

Comme nous pourrions le voir plus loin, une vitesse de corrosion de $0,8 \text{ mg.cm}^{-2}$ correspond à un courant de corrosion de 1 mA.cm^{-2} [équation (17)]. La première méthode de Stern pour l'évaluation de la vitesse de corrosion (Stern et Geary) c'est-à-dire comme l'indiquent les pointillés de la figure (26) pour PHO , l'extrapolation de la partie droite de la courbe $\lg I-E$ jusqu'au E_{corr} donne une valeur de l'ordre de 10 mA.cm^{-2} pour $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$, 10 fois supérieure à la densité de courant estimée par l'équation (17). Ce qui correspond à un taux de recouvrement de surface par l'hydrogène égal à 90% au E_{corr} (Morel; Takenouti). Sur le fer de haute pureté, le recouvrement de surface par hydrogène qui joue un rôle bloquant à la fois sur le processus du dégagement d'hydrogène et de la réduction d'oxygène (Epelboin et al, (1971); Caprani et al) diminue considérablement la vitesse de réaction. La densité de courant élevée sur les alliages amorphes peut être alors reliée à l'absence d'un tel absorbant bloquant. En effet, on sait que la présence de S et As empêche la formation d'hydrogène fortement lié à l'atome de fer (Latanision). Le phosphore peut jouer un rôle similaire.

III . 5 REACTIVITE DU P ET DU B

Le phosphore représentant une fraction appréciable en poids du matériau amorphe considéré, il a paru intéressant d'établir le bilan électrochimique de cet élément. L'environnement dans lequel se trouve l'échantillon est trop spécifique pour utiliser la thermodynamique à la détermination de son état d'oxydation. Afin de déterminer la réaction globale de la transformation du P, nous avons utilisé la loi de Faraday. La quantité d'électricité qui traverse l'interface métal/électrolyte et la perte de poids de l'échantillon due au passage du courant permet de déterminer le degré d'oxydation du P. (Cadet et al, 1981.b et 1982).

III . 5 . 1 Résultats expérimentaux

L'expérience a été effectuée sous régulation de courant, c'est-à-dire que l'électrode est polarisée par un courant I pendant une durée t . La quantité d'électricité Q qui traverse la cellule est de l'ordre de $2C$. L'échantillon d'une

longueur d'environ 3 cm pèse 2,8 mg alors que la perte de poids ΔP_{exp} varie entre 0,2 et 0,4 mg. Après électrolyse, où les deux faces sont soumises à la dissolution anodique, l'électrode est rincée à l'eau déminéralisée, séchée puis pesée. Cette mesure donne la perte de poids $\Delta P_{\text{exp},1}$. Après cette mesure, l'électrode est lavée complètement dans une cuve de CCl_4 sous ultrasons. Les produits de corrosion non solubles sont alors enlevés. On procède à une nouvelle pesée qui donne la perte de poids $\Delta P_{\text{exp},2}$. Cette opération est répétée pour différentes densités de courant.

Les résultats de ces mesures sont regroupés sur la figure (27) en fonction de I ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Les pertes de poids sont ici représentées par la vitesse de corrosion exprimée en $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Une légère perte de poids additionnelle est observée entre les deux pesées successives.

III . 5 . 2 Discussion des résultats

Les points expérimentaux se placent avec une bonne précision sur une droite passant par l'origine. La perte de poids à courant global nul, corrosion spontanée, est faible par rapport à celle mesurée sous courant, donc il n'y a pas d'apport de courant par le processus cathodique. Les pertes de poids mesurées pour des courants plus élevés ne seront pas gênées par un tel phénomène et par conséquent elles rendent bien compte d'une dissolution obéissant à la loi de Faraday. Dans ce domaine de potentiel exploité, le Fer cristallin se dissout à la valence deux. En supposant que ceci reste vrai et qu'en outre les vitesses de passage en solution du Fe et du P sont proportionnelles à leurs concentrations atomiques dans le matériau (dissolution uniforme), il est possible de calculer le rapport entre la perte de poids et la densité de courant pour différentes valences d'oxydation du phosphore. Il faut rappeler que le lavage sous ultrasons enlève le produit de corrosion noir emmagasiné à la surface et qui a fait l'objet d'analyse par EDAX (§ III.3.2). Pour expliquer ces résultats, trois hypothèses ont été envisagées sur la réactivité du phosphore.

- (1) P est électrochimiquement inerte. Il quitte le matériau sans transformation.
- (2) P se réduit à l'état trivalent : $3\text{H}^+ + \text{P} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{PH}_3$.
- (3) P est oxydé électrochimiquement à l'état pentavalent. Une partie du courant anodique est utilisée pour ce processus, et doit être soustraite du courant global pour estimer la dissolution du fer.

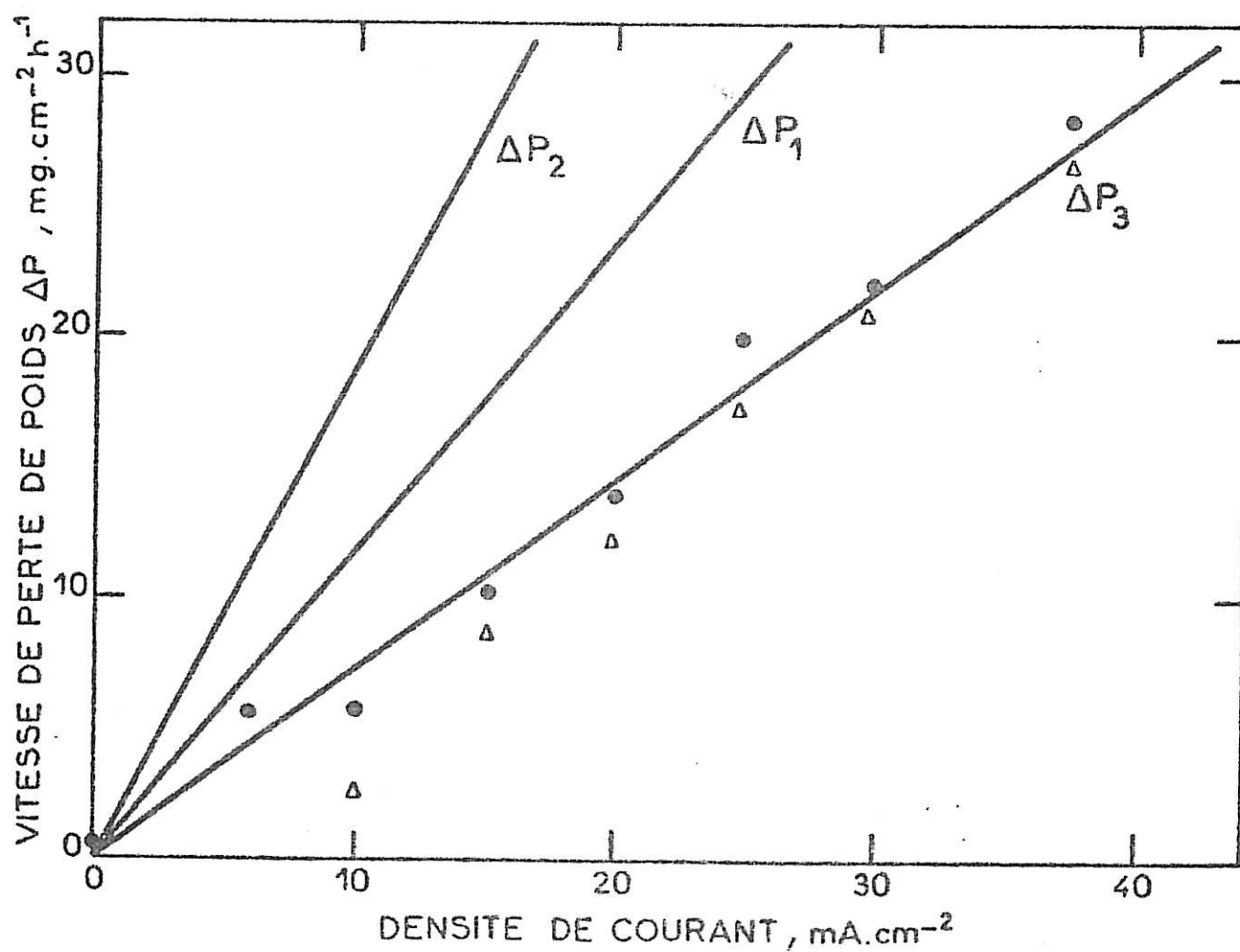


Fig 27 Vitesse de perte de poids de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$, H_2SO_4 1M, 25°C

Δ Première mesure

\bullet Mesure après lavage sous ultrasons.

Une fois que la réaction électrochimique du P sera déterminée, nous pourrons évaluer correctement le courant de dissolution du Fe qui sera par la suite comparé à celui mesuré sur les matériaux classiques.

III . 5 . 2 . 1 La loi de Faraday pour l'échantillon Fe₈₀P₂₀

L'échantillon utilisé est Fe₈₀P₂₀, les poids atomiques du Fe et du P sont respectivement 55,8 et 31 g. Le poids atomique apparent de l'échantillon est donc :

$$M_{ap} = 0,8.55,8 + 0,2.31 = 50,8 \text{ g} \quad (7)$$

alors

$$\frac{M_{ap}}{M_{Fe}} = \frac{50,8}{0,8.55,8} = 1,14 \quad (8)$$

(a) Fe → Fe(II) et P → P

Examinons maintenant le cas le plus simple, c'est-à-dire P électrochimiquement inerte. La dissolution du Fe en Fe (II) produit 2 électrons. La loi de Faraday donne alors :

$$\Delta P = \frac{Q \cdot M_{Fe}}{2F} \quad (9)$$

Utilisant la relation (8), on peut établir la perte de poids survenue dans le cas (a)

$$\Delta P_1 = \frac{1,14 \cdot Q \cdot M_{Fe}}{2F} = \frac{1,14 \cdot M_{Fe} \cdot I \cdot t}{2F} \quad (10)$$

On peut ainsi trouver une relation entre la densité de courant I et la perte de poids par cm² et par heure, t étant égal à 3600 s.

$$\Delta P_1 = \frac{1,14 \cdot 55,8 \cdot 3600 \cdot I}{2 \cdot 96500}$$

$$\Delta P_1 = 1,186 I \quad (11)$$

(b) $Fe \rightarrow Fe(II)$ et $P \rightarrow P(-III)$

La dissolution du Fe produit 2 électrons alors que le P en consomme 3. Tenant compte de la composition de l'alliage, le nombre apparent de charges transférées est :

$$n_{ap} = 0,8 \cdot 2 - 0,2 \cdot 3 = 1 \quad (12)$$

Soient $\frac{Q_{Fe}}{Q_{tot}} = 1,6$ et $\frac{Q_P}{Q_{tot}} = 0,6$

où Q_{tot} est la quantité d'électricité qui a traversé l'interface.

La perte de poids en Fe sera :

$$\Delta P_{Fe} = \frac{M_{Fe} \cdot Q_{Fe}}{2F} = \frac{M_{Fe} \cdot 1,6 Q_{tot}}{2F}$$

et celle du P :

$$\Delta P_P = \frac{M_P \cdot Q_P}{3F} = \frac{M_P \cdot 0,6 Q_{tot}}{3F}$$

La perte totale en poids :

$$\Delta P_2 = \left[\frac{M_{Fe} \cdot 1,6}{2} + \frac{M_P \cdot 0,6}{3} \right] \cdot \frac{Q_{tot}}{F}$$

$$\Delta P_2 = \left[\frac{M_{Fe} \cdot 1,6}{2} + \frac{M_P \cdot 0,6}{3} \right] \cdot \frac{I \cdot t}{F}$$

Soit par unité de surface et par heure

$$\Delta P_2 = 1,896 I \quad (13)$$

(c) $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe(II)}$ et $\text{P} \rightarrow \text{P(V)}$

Pour la composition de l'alliage, le nombre apparent de charges transférées est :

$$n_{\text{ap}} = 0,8 \cdot 2 + 0,2 \cdot 5 = 2,6$$

Soient

$$\frac{Q_{\text{Fe}}}{Q_{\text{tot}}} = \frac{1,6}{2,6} \quad \text{et} \quad \frac{Q_{\text{P}}}{Q_{\text{tot}}} = \frac{1}{2,6} \quad (14)$$

La perte de poids totale est :

$$\Delta P_3 = \left[\frac{M_{\text{Fe}} \cdot 1,6}{2 \cdot 2,6} + \frac{M_{\text{P}} \cdot 1}{5 \cdot 2,6} \right] \cdot \frac{Q_{\text{tot}}}{F}$$

Soit $\Delta P_3 = 0,729 I$ (15)

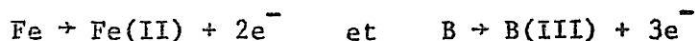
ΔP_1 , ΔP_2 , ΔP_3 sont représentés sur la figure (27) avec les résultats expérimentaux. Les données expérimentales confirment alors l'hypothèse (3); c'est-à-dire :



Par analyse de la couche passive formée sur les alliages FeCrP Hashimoto (1980.d) avait trouvé la présence de PO_4^{3-} , c'est-à-dire du P à l'état pentavalent. Nos résultats montrent que la formation de cette espèce sur l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ apparaît dès les potentiels proches de la corrosion spontanée.

III . 5 . 2 . 2 La loi de Faraday pour l'échantillon $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$

Pour déterminer la réaction électrochimique du B, nous avons également établi le bilan faradique de la dissolution de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$. Plusieurs scénarios réactionnels analogues à ceux du P ont été considérés. Le mécanisme retenu, pour lequel les résultats expérimentaux s'ajustent le mieux, est le suivant :



Comme précédemment, nous avons établi la relation linéaire entre la perte de poids et la densité de courant.

La proportion de la quantité d'électricité utilisée pour la dissolution du fer est :

$$\frac{Q_{\text{Fe}}}{Q_{\text{tot}}} = \frac{0,8 \cdot 2}{0,8 \cdot 2 + 0,2 \cdot 3} = \frac{1,6}{2,2} \quad (16)$$

La perte de poids totale de l'échantillon s'évalue pour une densité de courant I.

$$\Delta P = \left[\frac{55,8 \cdot 1,6}{2,2 \cdot 2} + \frac{10,8 \cdot 0,6}{2,2 \cdot 3} \right] \frac{3600}{96500} \cdot I$$

Soit $\Delta P = 0,793 \cdot I$ (17)

Nous constatons ainsi l'existence de Bore à l'état B(III) à des potentiels proches du potentiel de corrosion. Des analyses effectuées par ESCA sur des alliages Fe-Ni-Cr-P-B (Baer et Thomas) détectent plutôt du B à l'état atomique à leur surface. Cette apparente contradiction peut être expliquée puisqu'il n'y a pas formation de film dans l'activité. L'analyse par ESCA ne concerne que des surfaces à l'échelle atomique et ne peut par conséquent détecter les ions B(III) passés en solution.

Dans cette étude, nous avons considéré a priori que Fe passe en solution à l'état ferreux. Pour confirmer ces résultats, nous avons entrepris un dosage colorimétrique des solutions ayant servi à l'électrolyse. Le dosage par l'orthophénanthroline a confirmé la présence d'ions Fe(II) en solution, par conséquent le fait d'avoir considéré le fer oxydé en Fe(II) est justifié. En effet, l'addition d'hydroquinone qui réduit Fe(III) en Fe(II) modifie peu la coloration de la solution. Le dosage du phosphore révèle la présence d'ions P(V) en solution. Les dosages colorimétriques fournissent des données proportionnelles à la perte de poids. On note toutefois un déficit important de P(V) par rapport à la valeur prévue par perte de poids. Ce qui indique qu'une partie des produits d'oxydation

du Fe et du P se dispersent à l'état solide sans se dissoudre dans le milieu. Le rinçage dans l'eau déminéralisée puis sous ultrasons enlève en effet les produits de corrosion sous forme solide.

Pour les solutions ayant servi à la dissolution du $Fe_{80}B_{20}$, nous avons vérifié de nouveau la présence d'ions Fe(II). Le dosage des ions B(III) n'a pas été entrepris. Ceci nécessite des méthodes autres que la colorimétrie et demanderait plutôt une pyrohydrolyse de la solution.

Nous constatons donc pour des potentiels proches de la corrosion spontanée que le phosphore et le bore sont électrochimiquement actifs, ils se transforment respectivement en P(V) et B(III). Par conséquent une partie du courant anodique est utilisée par ce processus et le courant de dissolution du fer est inférieur au courant global observé expérimentalement. Dans la partie suivante, nous allons évaluer la part du courant correspondant à la dissolution vraie du fer.

III . 5 . 3 Courant de dissolution du Fe

Nous avons observé selon l'équation (14) que d'une part 62% du courant global correspond à la dissolution du Fe et d'autre part $\Delta P_3 = 0,729 I$ selon l'équation (15). Aussi la densité de courant de dissolution du Fe peut se calculer à partir de ΔP_{exp} .

$$I_{Fe} = 0,62 I = \frac{0,62}{0,729} \Delta P_{exp}$$
$$I_{Fe} = 0,85 \Delta P_{exp} \text{ (A.cm}^{-2}\text{)} \quad (18)$$

Avec un raisonnement analogue avec le $Fe_{80}B_{20}$, on peut calculer la densité de courant du Fe sachant qu'il représente 72,7% du courant global, équation (16) et que $\Delta P_{exp} = 0,793 I$ (équation (17)).

$$I_{Fe} = \frac{0,727}{0,793} \Delta P_{exp} = 0,916 \Delta P_{exp} \text{ (A.cm}^{-2}\text{)} \quad (19)$$

Nous donnons sur la figure (28), la variation de I_{Fe} , la densité de courant de dissolution du Fe mesurée par perte de poids, en fonction du potentiel

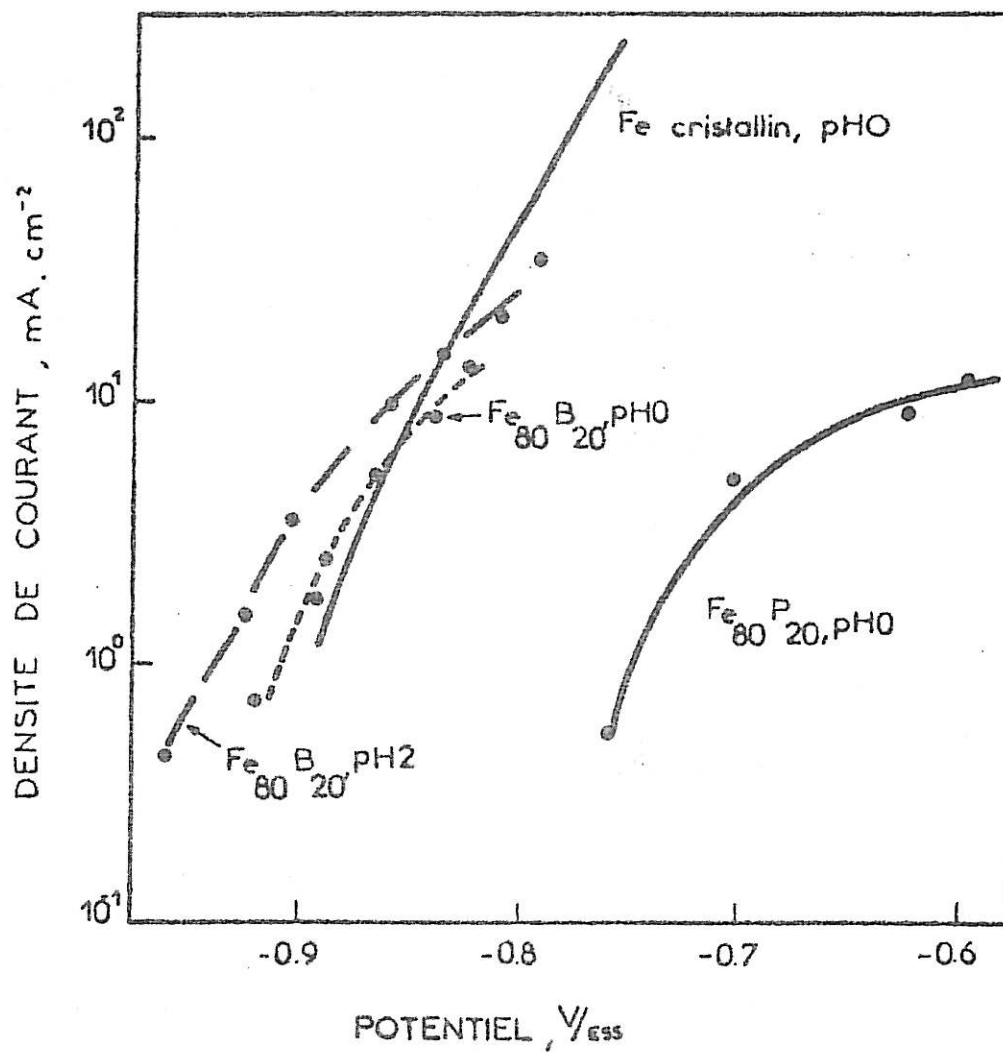


Fig 28 Courant de dissolution du Fe de différentes interfaces à 25°C.

de l'électrode relative aux alliages $Fe_{80}P_{20}$ et $Fe_{80}B_{20}$ en solution d'acide sulfurique molaire. Pour comparaison, on a porté également la courbe courant-potentiel du fer cristallin déterminée par ailleurs (Keddam et al. 1981). On constate que le courant de dissolution de l'alliage $Fe_{80}P_{20}$ est de deux ordres de grandeur plus faible que celui du Fe cristallin. Quand le courant augmente, la courbe s'infléchit plus vite dans le cas de l'alliage amorphe que dans celui du Fe cristallin. Ces résultats confirment donc ceux présentés dans le § III.1.

Par contre, l'alliage $Fe_{80}B_{20}$ présente moins de différence avec le Fe cristallin. L'intensité du courant est du même ordre de grandeur. L'inclinaison de la courbe est moins notable. Nous avons aussi porté sur la figure (28), le courant de dissolution du $Fe_{80}B_{20}$ dans une solution de pH2, la courbe est légèrement décalée vers les potentiels plus cathodiques mais reste parallèle à celle obtenue à pH0.

Pour expliquer les comportements observés de ces deux alliages, sur la base de ce qui est généralement admis pour les alliages binaires homogènes, tel que FeCr, on peut envisager différentes interactions entre les éléments constituants :

- Enrichissement de la surface en l'un des éléments (élément le moins actif) pour remplir les conditions de la dissolution non sélective. (Mueller - Steigerwald et Greene).
- Effet d'alliage : modification de la structure électronique de chaque élément conduisant à une variation de la réactivité électrochimique (Uhlig et King).
- Formation de composés de surface participant à la passivation.

Pour $Fe_{80}B_{20}$, la présence de B ne modifie pratiquement pas la vitesse de dissolution du fer (pH0). Cela peut être interprété, à la lumière de notre connaissance des alliages binaires homogènes et cristallins, comme étant dû au fait que le B ne modifie pas la réactivité électrochimique du Fe et au B(III) qui quitte rapidement la surface de l'électrode (ce qui est en accord avec le résultat de Baer et Thomas); ou bien encore, explication moins satisfaisante, que la modification électronique du Fer, donc de la dissolution du Fer, soit compensée par la vitesse de dissolution du B de sorte que la courbe globale ne change pas.

Nous avons constaté que les éléments P et B sont électrochimiquement actifs. Pour le $Fe_{80}P_{20}$, la présence du P n'est pas limitée à son rôle de stabili-

sateur de l'état amorphe. Il diminue la dissolution anodique du fer et joue un rôle similaire à celui de l'addition de Cr, c'est-à-dire qu'il existerait un effet d'alliage dû au P. D'autre part un enrichissement de P à la surface de l'échantillon correspond aux conditions requises pour une dissolution homogène. Cependant faute de données cinétiques sur l'électrochimie du P et du B, l'interprétation de ces résultats reste difficile et demeure au stade d'hypothèse.

Au cours de la dissolution de l'alliage $Fe_{80}P_{20}$, plusieurs réactions simultanées se produisent :

- dégagement d'hydrogène important.
- réaction électrochimique du P qui nécessite 38% du courant global.
- dissolution du fer.

Nous avons de même identifié que le B réagit électrochimiquement, mais cette réactivité ne semble pas influée sur le comportement global de l'alliage. Aussi, avons-nous mis en évidence que l'absence d'ordre à longue distance et donc de cristallinité a peu d'effet sur le comportement du fer. (Keddam et al, 1981 ; Schweickert et al).

La présence de P ou de B dans les alliages ternaires FeCrP et FeCrB nous a conduits à remarquer que les alliages ternaires présentaient une bonne résistance à la corrosion et qu'il n'est pas forcément nécessaire d'ajouter un grand nombre d'éléments dans la composition d'un alliage amorphe pour obtenir un tel résultat. Nous avons vérifié que le bon comportement vis-à-vis de la corrosion des alliages amorphes n'est pas dû de façon spécifique à l'effet structural mais plutôt à la nature chimique de l'amorphisant utilisé.

Bien que le B s'oxyde électrochimiquement, il ne semble pas apporter aux alliages $Fe_{80}B_{20}$ et FeCrB de grandes différences par rapport au Fe cristallin et aux alliages FeCr cristallins. Par contre, le P joue un rôle prédominant sur les alliages $Fe_{80}P_{20}$ et FeCrP. Il diminue le courant de dissolution du fer et accélère la passivation spontanée des alliages FeCr amorphes. Il nous a donc paru plus intéressant de limiter la suite de ce travail uniquement au cas du $Fe_{80}P_{20}$. Le chapitre suivant traite plus particulièrement du rôle du Phosphore dans la cinétique de passivation et la stabilité de l'état passif.

CHAPITRE IV

ROLE DU PHOSPHORE DANS LA CINÉTIQUE DE PASSIVATION ET LA STABILITÉ DE L'ÉTAT PASSIF

La grande résistance à la corrosion d'alliages amorphes Fe-Cr-P est liée d'une part à sa facilité de se passiver et d'autre part à la stabilité de son film passif. Dans le chapitre précédent, nous avons constaté que la présence de phosphore renforce le rôle passivant du chrome. Il apparaît alors judicieux d'examiner avec plus de détail l'influence du phosphore sur la cinétique de la passivation du fer en absence de chrome. Notre étude sera donc limitée au processus de passivation (§ IV.1) et à la stabilité de l'état passif (§ IV.2) de l'alliage $Fe_{80}P_{20}$. (Cadet et al, 1983).

IV . 1 CINÉTIQUE DE PASSIVATION DU $Fe_{80}P_{20}$

La courbe de polarisation globale du $Fe_{80}P_{20}$ a montré sur la figure (9), d'une part la réduction notable du courant de dissolution active et d'autre part un courant de passivité beaucoup plus important par rapport au Fe cristallin. Cette courbe décrit uniquement l'état stationnaire du système, nous examinons maintenant l'aspect non-stationnaire du processus de passivation. L'objectif du présent paragraphe est de définir comment l'addition de P dans le Fe modifie la cinétique de passivation. Pour cela, nous utiliserons en particulier la méthode de voltammétrie cyclique.

IV . 1 . 1 Voltammétrie cyclique

IV . 1 . 1 . 1 Résultats expérimentaux

Nous avons relevé les courbes de voltammétrie cyclique avec l'électrode tournante (type 2). Sur la figure (29) nous avons présenté les courbes courant-

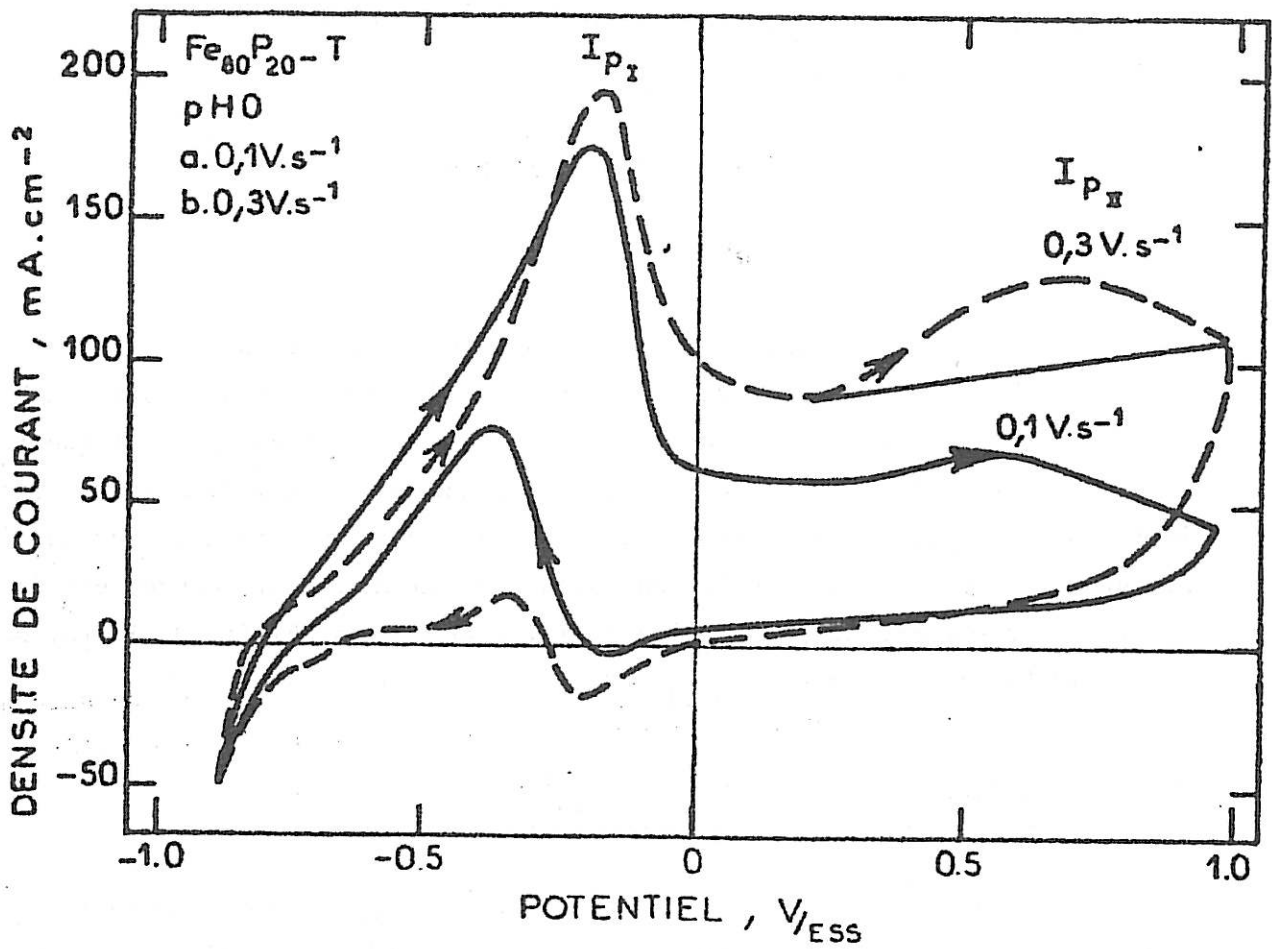


Fig 29 Voltammogrammes cycliques du $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}\text{-T}$, $1400\text{ tours.min}^{-1}$ dans H_2SO_4 1M, 25°C , la vitesse de balayage ainsi que sa direction sont indiquées sur les courbes.

potentiel potentiodynamique obtenues en solution pH0. Les courbes a et b correspondent respectivement à des vitesses de balayage de potentiel de 0,1 et 0,3 V.s⁻¹. Nous constatons sur cette figure que la courbe "aller", c'est-à-dire celle obtenue lors du tracé vers les potentiels les plus anodiques, présente deux pics de courant. Nous désignerons par pic I, le pic qui se trouve à des potentiels plus cathodiques; alors que l'autre, plus anodique, est noté pic II.

L'allure de la courbe "retour" est plus complexe, elle recoupe trois fois l'axe du potentiel dans un large domaine de vitesse de balayage. Pour une vitesse de balayage rapide, le courant devient cathodique vers 0V et le reste jusqu'au potentiel correspondant au dégagement d'hydrogène. Par contre, pour une vitesse de balayage très lente, le courant reste anodique jusqu'à établissement du processus de dégagement d'hydrogène vers - 0,8 V. La courbe "retour" indique clairement une compétition entre la réduction du film passif et la dissolution active de l'alliage.

IV . 1 . 1 . 2 Discussion des résultats

Dans le voltammogramme cyclique, le courant dû à la charge et la décharge de capacité de double couche n'est, dans certaines conditions expérimentales et en particulier aux vitesses de balayage rapides, pas négligeable. Nous avons évalué la valeur de la capacité d'interface par la mesure d'impédance effectuée à 0,4 V (cf. § IV.2.3). A ce potentiel, le diagramme d'impédance ne montre qu'un seul arc capacitif, la valeur de capacité calculée, à partir de la fréquence caractéristique f_M et le diamètre de l'arc, est de 70 μ F.cm⁻². Le courant de charge de capacité est exprimé par :

$$i_c = C \cdot v \quad (20) \quad \text{où } v \text{ est la vitesse de balayage : } dE/dt.$$

Avec $v = 0,3 \text{ V.s}^{-1}$, nous avons un courant de 21 μ A.cm⁻². Cette valeur est nettement inférieure au courant mesuré sur la figure (29). La contribution de charge et décharge de capacité est donc négligeable.

Entre les tracés "aller" et "retour", nous observons un large cycle d'hystérésis. Il n'est pas dû à la charge et décharge de capacité. D'autre part,

les voltammogrammes tracés à différentes vitesses ne se superposent pas, excepté le pic I. Ces constatations expérimentales indiquent que les processus se produisant à l'interface sont lents. Avec $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, le système ne peut atteindre son état stationnaire. De même, sur ces voltammogrammes, les pics observés sur le tracé "aller" n'ont pas leur homologue sur le tracé "retour" au voisinage du potentiel correspondant. Les processus se déroulant sous chaque pic sont donc fortement irréversibles.

Nous avons tracé les voltammogrammes tels que ceux présentés sur la figure (29) dans une large gamme de vitesse de balayage entre 6.10^{-4} et $3.10^{-1} \text{ V.s}^{-1}$. Nous avons pu alors déterminer l'influence de v sur les deux pics. Nous avons relevé les densités de courant I_{pI} et I_{pII} , valeur correspondant au courant maximum des pics I et II. La figure (30.a-b) représente les variations respectives de I_{pI} et I_{pII} en fonction de v dans un plan logarithmique. Nous constatons que I_{pI} dépend peu de la vitesse de balayage. Pour la gamme de vitesse de balayage examinée, la faible influence de la v indique un état quasi stationnaire, c'est-à-dire que la variation du potentiel, v , est suffisamment lente pour que le processus de passivation ait le temps d'atteindre son état stationnaire. Puisque nous avons examiné amplement le processus de dissolution active et le pic I dans le chapitre précédent, nous nous intéressons plus particulièrement au pic II.

La courbe (30) montre que pour des vitesses de balayage supérieures à 10^{-2} V.s^{-1} I_{pII} croît rapidement avec v alors que pour $v < 10^{-2} \text{ V.s}^{-1}$, celui-ci reste pratiquement inchangé. Si l'on représente la variation de I_{pII} en fonction de v dans un plan linéaire, comme le montre la figure (31), nous trouvons une variation telle que :

$$I_{pII} = 0,0258 + 0,371 v \quad (\text{A.cm}^{-2}) \quad (21)$$

par le calcul de régression linéaire. La corrélation est de 0,997. Dans ce calcul, nous avons écarté le point expérimental correspondant à $0,018 \text{ V.s}^{-1}$ qui se trouve nettement au-dessus de l'ensemble des points expérimentaux.

Nous avons donc mis en évidence deux composantes dans le courant I_{pII} : l'une est la valeur limite I_{lim} pour $v = 0$ et l'autre est proportionnelle à v . Sur la figure (30.b), nous donnons en coordonnées logarithmiques la variation de $(I_{pII} - I_{lim})$ en fonction de v . La pente est pratiquement égale à l'unité; (1,05) en accord avec l'équation (35).

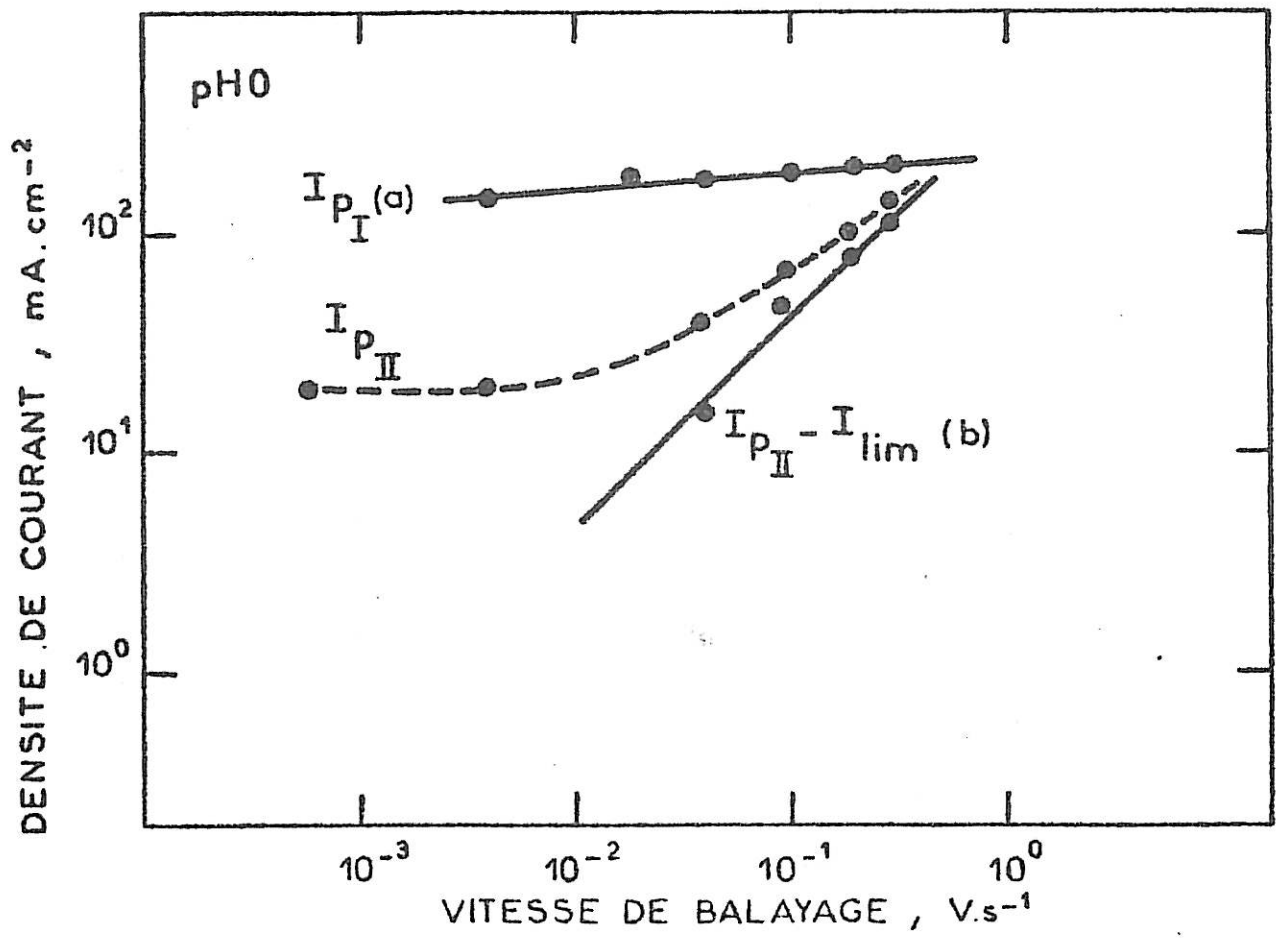


Fig 30 Variation du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage
 a. I_{pI} , b. $I_{pII} - I_{lim}$; conditions expérimentales cf. Fig 29.

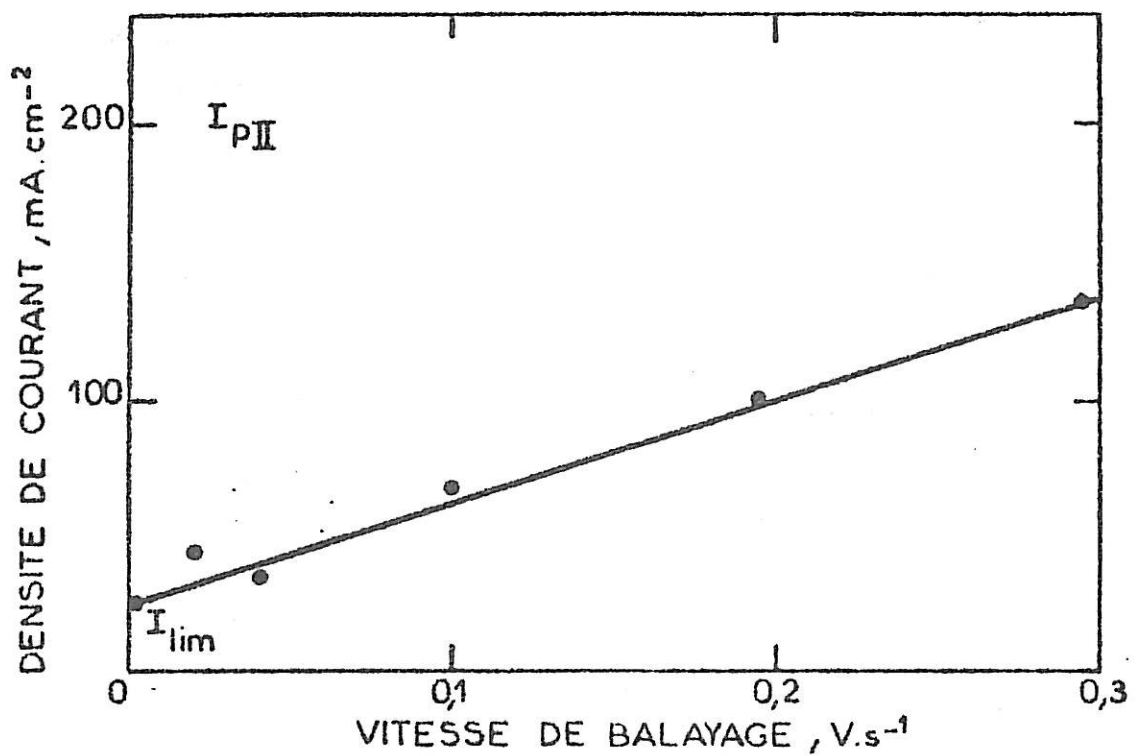


Fig 31 Variation de I_{pII} en fonction de la vitesse de balayage.
 Conditions expérimentales cf. Fig 29.

Nous avons également déterminé la variation du potentiel de pic : E_{pII} , correspondant au courant I_{pII} en fonction de v . Sur la figure (32), nous pouvons observer que E_{pII} croît avec la vitesse de balayage. Après correction de chute ohmique, on établit :

$$\left(\frac{\partial E_{pII}}{\partial \log v} \right)_{pH_0} = 0,21 \text{ V/décade} \quad (22)$$

Nous avons entrepris également le tracé des courbes de voltammétrie cyclique pour des solutions de pH différent. Nous avons pu ainsi noter l'influence du pH sur le courant I_{pII} et le potentiel E_{pII} . Nous observons toujours une pente voisine de 1 pour la variation de $\log (I_{pII} - I_{lim})$ en fonction de $\log v$ quelque soit le pH. La figure (32) illustre de même l'influence du pH sur la variation de E_{pII} avec v . En effet, on peut noter que :

$$\left(\frac{\partial E_{pII}}{\partial \log v} \right)_{pH_2} = 0,20 \text{ V/décade}$$

$$\left(\frac{\partial E_{pII}}{\partial \log v} \right)_{pH_3} = 0,15 \text{ V/décade} \quad (23)$$

Le comportement de l'alliage $Fe_{80}P_{20}$ paraît donc identique quelque soit le pH dans le domaine de passivité. Toutefois, il faut noter que les densités de courant I_{pII} décroissent avec le pH comme nous l'avons remarqué dans §III.1.2 sur le pic I.

Par ces résultats, nous constatons que les deux pics anodiques (pic I et pic II) observés lors du tracé "aller" sont de nature différente. Si le premier montre un état quasi stationnaire, le second est dynamique. Ce pic disparaît si la vitesse de balayage est très lente. Nous allons caractériser cet aspect transitoire du courant d'une manière plus précise dans le paragraphe suivant.

IV . 1 . 2 Variation du courant de pic avec le temps

IV . 1 . 2 . 1 Résultats expérimentaux

La figure (33) montre la variation de $\log (I_{pII} - I_p)$ en fonction du temps, où I_p est le courant de passivité déterminé à $t \rightarrow \infty$. Le courant décroît

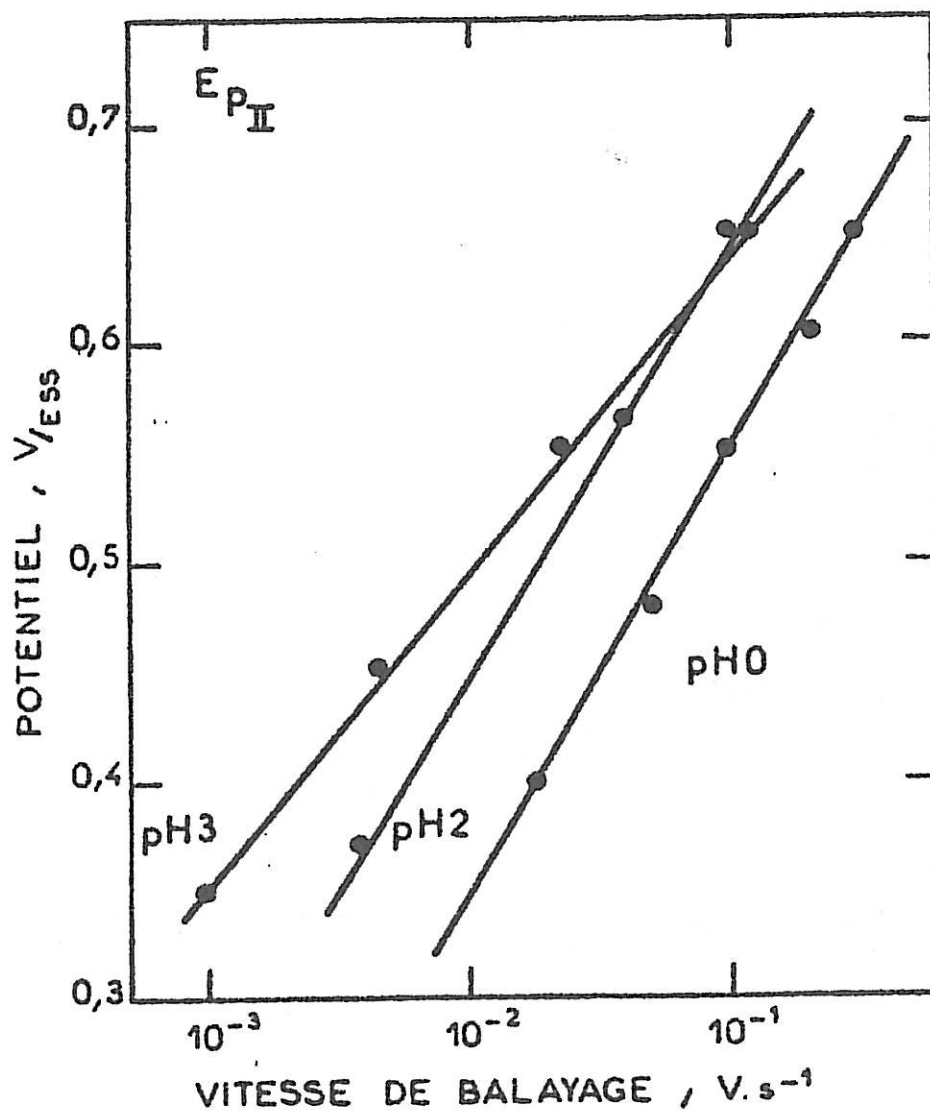


Fig 32 Variations de E_{pII} en fonction de la vitesse de balayage pour différents pH (milieu sulfate molaire à 25°C).

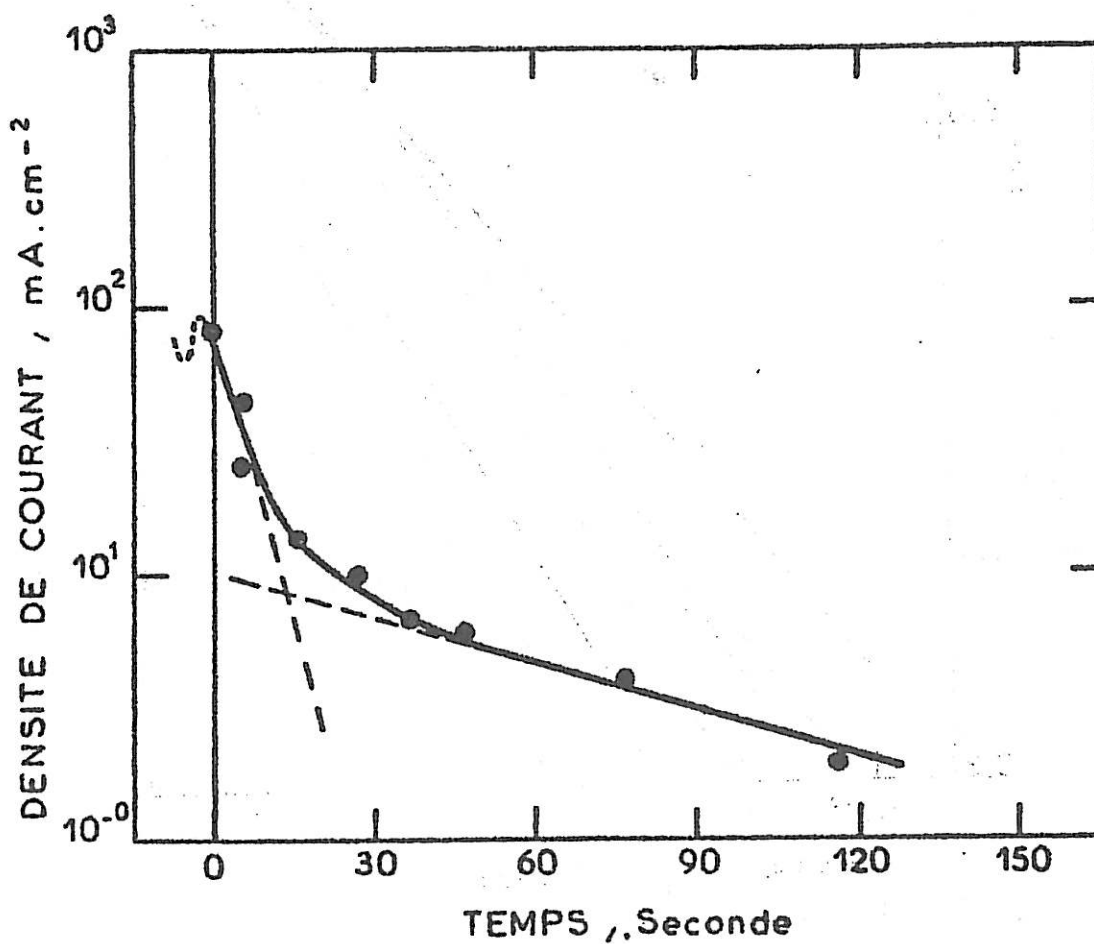


Fig 33 Variation de I_{pII} , après l'arrêt de balayage, en fonction du temps. Balayage initial $v = + 0,04 \text{ V.s}^{-1}$, potentiel de maintien $E = 0,75 \text{ V}$. Conditions expérimentales cf. Fig 29.

d'une façon monotone, cependant la courbe indique clairement l'existence de deux constantes de temps: l'une d'environ 5s (τ_1) et l'autre de 75s (τ_2). La diminution de courant lente ($\tau_2 = 75s$) est également observée sur une électrode de Fe cristallin (Baddi et al) et est reliée au changement structural du film passif vers un état plus stable (ageing process). La diminution rapide du courant ($\tau_1 = 5s$) est liée au pic II, donc typique à l'alliage $Fe_{80}P_{20}$, elle correspond à un courant supplémentaire d'oxydation.

La quantité d'électricité impliquée dans le pic II est difficile à déterminer avec précision, étant donné que I_{lim} dépend du potentiel. Avec le courant initial de 80 mA.cm^{-2} et la constante de temps $\tau_1 = 5s$, d'après la figure (33), la quantité d'électricité Q_{II} relative au pic II s'évalue environ à $0,4 \text{ C.cm}^{-2}$. La surface décrite par la figure (29) par le pic II délimitée entre le courant minimum (vers 0,2 V) et le courant à $E = 1,0 \text{ V}$ indiquée par trait fin sur la figure (29) donne $Q_{II} = 0,3 \text{ C.cm}^{-2}$. La quantité d'électricité impliquée dans le pic II est donc trois ordres de grandeur supérieure à celle correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire ($0,28 \text{ mC.cm}^{-2}$ pour la formation d'un film d'hydrogène atomique sur Pt).

Nous avons constaté au cours des tracés successifs des courbes de voltammétrie cyclique que l'intensité des pics I et II augmentait à chaque cycle et qu'elle n'atteignait leur valeur stationnaire qu'au bout d'une dizaine de cycles. Le rapport Q_I/Q_{II} des charges mises en jeu sous ces deux pics décroît pour chaque cycle et tend vers une valeur de 3. Rappelons que dans l'activité 38% du courant servent à l'oxydation du $P \rightarrow P(V)$, le reste servant à l'oxydation $Fe \rightarrow Fe(II)$. Si on envisage l'oxydation ultérieure de tous les ions $Fe(II)$ formés au passage du pic I en $Fe(III)$ dans le domaine de potentiel correspondant au pic II, le rapport Q_I/Q_{II} doit être de 3,25. La relation entre le courant de dissolution active et le pic II a été confirmée également en procédant à un arrêt de balayage dans le domaine actif et suivi d'une reprise du balayage. L'intensité du pic II se trouve alors augmentée de façon notable.

Il apparaît que le pic II est fortement lié au pic I. Pour consolider l'existence de cette corrélation, a contrario, nous avons effectué des balayages de potentiel ne recouvrant que le domaine de potentiel de 0 à 1V, c'est-à-dire en évitant la dissolution active du Fe. Sur la figure (34), nous pouvons

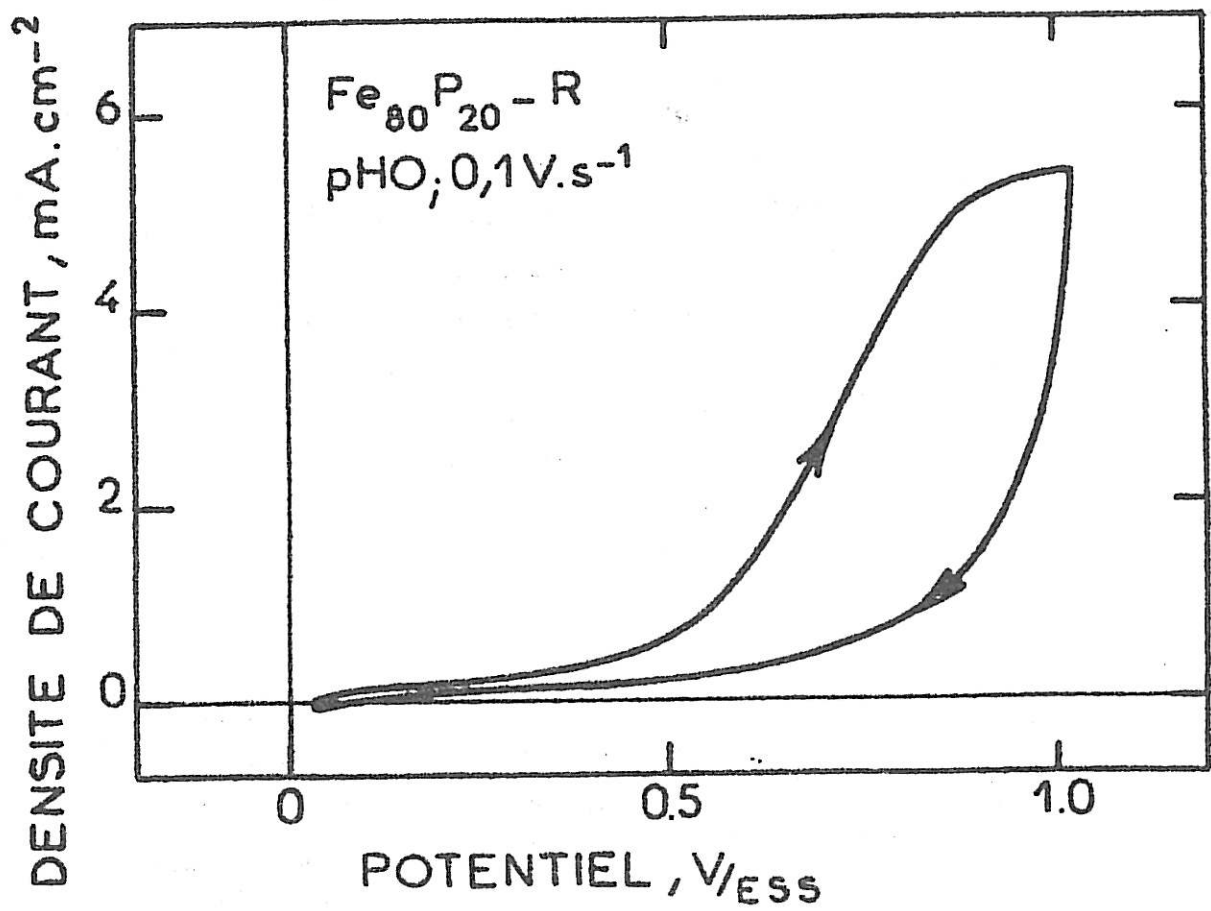


Fig 34 Voltammogramme cyclique du Fe₈₀P₂₀ - R limité dans le domaine de passivité, $v = \pm 0,1 \text{ V.s}^{-1}$. Conditions expérimentales cf. Fig 29.

constater dans ce cas que le courant mesuré est faible, on n'observe plus le pic II. Ces résultats sont en accord avec ceux du Fe cristallin. Toutefois, nous pouvons remarquer deux régions de potentiel. Pour des potentiels inférieurs à 0,5 V, le courant est faible, indépendant du sens de balayage du potentiel. Par contre, pour des potentiels supérieurs à 0,5 V, le courant décrit un cycle d'hystérésis entre le tracé "aller" et le tracé "retour" et croît quand le potentiel devient plus anodique. L'hystérésis ainsi décrite correspond au comportement capacitif de l'interface (Keddam et al, 1981). La frontière de ces deux comportements, c'est-à-dire 0,5 V, est assez proche du potentiel de pic E_{pII} . Nous reviendrons sur l'origine de cette réponse capacitive à la fin de ce chapitre.

La densité de charge superficielle impliquée dans le pic II, de l'ordre de $0,3 \text{ C. cm}^{-2}$, pour une solution de pH0, correspond à une épaisseur de l'ordre de 2 à 3 μm . Si on postule une formation d'oxyde de fer Fe_2O_3 , cette épaisseur est très supérieure au film passif formé dans ce milieu sur les matériaux cristallins (fer ou acier inoxydable) dont l'épaisseur n'excéderait pas quelques nm. La relation du pic II avec le pic I, en particulier le rapport Q_I/Q_{II} , nous permet de postuler que l'espèce Fe(II) est confinée dans un produit de corrosion poreux, puis oxydée à des potentiels plus anodiques. Mais cette oxydation ne semble pas participer directement au processus de passivation. La passivité est établie vers $E = -0,1 \text{ V}$, potentiel nettement plus cathodique que le pic II.

IV . 1 . 2 . 2 Discussion des résultats

Avec les lois de variation observées pour $\partial I_{pII}/\partial v$ et $\partial E_{pII}/\partial \log v$, nous allons examiner la nature réactionnelle de cette oxydation. Nous allons alors analyser à l'aide de modèle simple appliqué à divers types de processus, le comportement de ces paramètres dans les voltammogrammes cycliques.

a) Processus contrôlé par la diffusion

Supposons un cas simple tel que :



La première étape est le transport de matière par diffusion de l'espèce réagissante vers la surface de l'électrode. A^- est transformé, avec un transfert de charge en A et adsorbé sur la surface de l'électrode. Lorsque le taux de recouvrement de surface atteint l'unité, la réaction cesse de se dérouler (Milazzo). Si le processus est irréversible, le courant maximum I_p est alors proportionnel à la racine carrée de v (Mac Donald).

$$I_p = 0,496 \sqrt{\alpha} n F S C \sqrt{\frac{n F D}{RT}} \sqrt{v} \quad (25)$$

Même si le processus est réversible, I_p est également proportionnel à \sqrt{v} , mais c'est le terme constant de la partie gauche de l'équation qui change.

Damianacos et al ont vérifié une telle relation lors de l'adsorption d'O sur le graphite dans un sel fondu liée à la fabrication d'alumine en milieu chloruré. Par contre nos résultats expérimentaux montrent que I_p est proportionnel à v , le processus ne semble donc pas être limité par la diffusion convective.

b) Processus contrôlé par le transfert de charge

Pour le même processus que celui considéré en a), si la vitesse globale de la réaction est limitée par le transfert de charge et non par le transport de matière, on peut écrire l'expression suivante :

$$I = n F S \left[k_1^0 [A^-] (1-\theta) \exp [\alpha n F (E_i + vt) / RT] - k_{-1}^0 \theta \exp [-(1-\alpha) n F (E_i + vt) / RT] \right] \quad (26)$$

$[A^-]$: concentration de A^- à la surface

θ : taux de recouvrement de surface par A_{ads} .

k_1^0 et k_{-1}^0 : constantes de vitesse des réactions à un potentiel E^0 par rapport à une référence donnée.

α : coefficient de transfert de charge

E_i : potentiel initial, v : vitesse de balayage.

n, F, R, T : leur signification habituelle

Nous remarquons que ce calcul postule une loi d'adsorption du type Langmuir, c'est-à-dire la variation de θ ne modifie pas la vitesse de réaction k_1^0 . Si le taux de recouvrement est égal à sa valeur stationnaire

$$\theta = q / [q + \exp(-nFE/RT)] \quad (27)$$

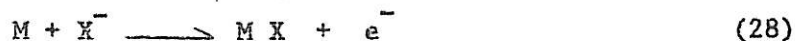
où $q = k_1^0 [A^-] / k_{-1}^0$ et $E = E_i + vt$.

le courant maximum en fonction du temps est défini par $dI/dt = 0$. Ce qui permet de définir I_p et E_p . I_p est alors proportionnel à la vitesse de balayage et E_p en est indépendant.

Par contre, si la réaction d'adsorption est irréversible, le courant I_p dépend toujours linéairement de v mais E_p suit une loi logarithmique en v . Les variations de I_p et E_p observées expérimentalement sont en accord avec ce modèle. Cependant, comme ce modèle n'implique qu'un recouvrement monomoléculaire, la quantité d'électricité mise en jeu ne peut pas être expliquée convenablement.

c) Processus de passivation par un film poreux :

La voltammétrie cyclique a aussi été utilisée dans l'étude de la passivation de surface métallique en solution aqueuse. Müller a proposé un cas simple où la passivation se caractérise par la formation d'un film insoluble et d'épaisseur δ à la surface du métal.



Il considère que le film se forme d'abord en certains sites puis s'étend sur la surface jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une petite fraction de la surface non recouverte formant alors des pores. La vitesse de dissolution est limitée par la résistance d'électrolyte à travers le pore : R_p .

$$R_p = \delta / \kappa S(1 - \theta) \quad \text{et} \quad I = E / (R_p + R_e) \quad (29)$$

κ : conductivité spécifique de la solution.

S : surface initiale

θ : taux de recouvrement par le film

R_e : résistance de la solution (électrolyte)

L'analyse théorique de ce phénomène aboutit alors à une variation linéaire de I_p et E_p avec la racine carrée de la vitesse de balayage.

Aucun des modèles issus de la littérature et présentés ci-dessus ne permet d'expliquer nos résultats expérimentaux et en particulier les variations de I_p et E_p en fonction de v ainsi que l'ordre de grandeur de Q_{II} . Aussi, avons-nous élaboré un modèle mieux adapté à nos résultats. Il suppose que l'espèce réagissante est emmagasinée dans un milieu confiné et au voisinage immédiat de l'électrode puis oxydée sur l'électrode à des potentiels plus anodiques.

d) Oxydation dans un milieu confiné

Soient le volume du milieu confiné V , la concentration initiale de l'espèce réagissante C_0 , le potentiel de l'électrode $E = vt$ ($E_i = 0V$) et la constante de vitesse de réaction $K = k \exp(bE)$. Si la surface de l'électrode est S , le flux ϕ peut être décrit pour l'instant t et la concentration C par un processus irréversible :

Initialement, $\phi = 0$ pour $t < 0$. Pour $t \geq 0$

$$\phi = \frac{dM}{dt} = -kSC \exp(bvt) = \frac{VdC}{dt} \quad (30)$$

où M : quantité de l'espèce réagissante et $b = \frac{\alpha n F}{RT}$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{-kSC}{V} \exp(bvt) \quad (31)$$

$$\text{Soit } C = C_0 \exp \left[\frac{kS}{Vbv} (1 - \exp(bvt)) \right] \quad (32)$$

Le courant est égal au flux, on a donc :

$$I = - \frac{dM}{dt} = F k S C \exp(bvt)$$

$$\text{Soit } I = F k S C_0 \exp(bvt) \exp \left[\frac{kS}{Vbv} (1 - \exp(bvt)) \right] \quad (33)$$

La variation de I en fonction du potentiel se calcule alors :

$$\frac{dI}{dE} = F k S C_0 \exp(b E) \exp \left[\frac{kS}{Vbv} (1 - \exp(b E)) \right] \cdot \left[1 - \frac{kS}{Vbv} \exp(b E) \right]$$

Au maximum du courant, $dI/dE = 0$, on a donc :

$$E_{\max} = \frac{1}{b} \ln \frac{Vbv}{kS} \quad (34)$$

On en déduit alors :

$$I_{\max} = F C_0 Vbv \exp \left[\frac{kS}{Vbv} - 1 \right]$$

$$\text{Si } \frac{kS}{Vbv} \ll 1 \quad I_{\max} = 0,368 F C_0 Vbv \quad (35)$$

On constate d'après l'équation (34) que le potentiel de pic suit une loi logarithmique de la vitesse de balayage v dont la pente est égale à $\frac{1}{b}$

$$\frac{\partial E_{\max}}{\partial \log v} = \frac{2,3}{b} \quad (36)$$

Par contre, le courant de pic est proportionnel à v .

Les équations (35) et (36) vérifient bien les résultats expérimentaux présentés sur les figures (30) et (32). Expérimentalement, nous avons trouvé

$\frac{\partial E_{\max}}{\partial \log v} = 0,21 \text{ V}$. On en déduit alors $b = 11,2 \text{ V}^{-1}$. Comme la réaction d'oxydation ne produit qu'un seul électron, nous pouvons calculer le coefficient de transfert de charge pour $n = 1$.

$$\alpha = \frac{bRT}{F} = \frac{11,2 \cdot 8,3 \cdot 298}{96500} = 0,3 \quad (37)$$

Le calcul effectué pour les solutions pH2 et pH3 donnent respectivement :

$$\alpha_{(\text{pH}2)} = 0,3 \quad \text{et} \quad \alpha_{(\text{pH}3)} = 0,4 \quad (38)$$

On peut aussi calculer la concentration C de l'espèce réagissante au potentiel de pic .

$$C(E_{\max}) = C_0 \exp \left[\frac{kS}{Vbv} - 1 \right]$$

avec la condition précédente : $\frac{kS}{Vbv} \ll 1$ on a

$$C(E_{\max}) = 0,368 C_0 \quad (39)$$

On constate donc que 63% de l'espèce réagissante est oxydée au potentiel de pic .

Sur la figure (35), nous donnons les résultats du calcul de simulation. Les valeurs des constantes cinétiques utilisées sont $C_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Mole.cm}^{-3}$, $b = 11,2 \text{ V}^{-1}$, $V = 10^{-4} \text{ cm}^3$, $k = 1 \cdot 10^{-7} \text{ Mole.s}^{-1}$, $S = 1 \text{ cm}^2$, $F = 10^5 \text{ C}$ pour deux vitesses de balayage $v = 0,1$ et $0,3 \text{ V.s}^{-1}$.

Nous avons constaté que la position des maxima est très sensible à k , la vitesse à laquelle l'espèce réagissante est consommée. Comme la vitesse de l'oxydation croît exponentiellement, l'espèce réagissante s'épuise très rapidement après le maximum, on observe donc une chute brutale du courant. Expérimentalement, la décroissance du courant après le maximum semble être nettement moins rapide. Toutefois, due à la présence de I_{lim} non négligeable sur le tracé expérimental, la comparaison quantitative entre le modèle et l'expérience est difficile à effectuer. Cependant, l'allure générale ainsi que le courant maximum sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Ces résultats ont été présentés sur l'électrode tournante, nous avons obtenu des résultats analogues en employant l'électrode ruban.

La présence de phosphore apparaît dans le domaine passif d'une manière indirecte. Elle provoque la formation de produits de corrosion poreux. Les ions Fe(II) formés par la dissolution active sont confinés dans les pores. Ceux-ci se trouvent oxydés en Fe(III) à des potentiels plus anodiques comme il l'a été observé par la présence du pic II. Nous allons dans les paragraphes suivants déterminer comment cette deuxième espèce passivante contribue à la stabilité du film passif.

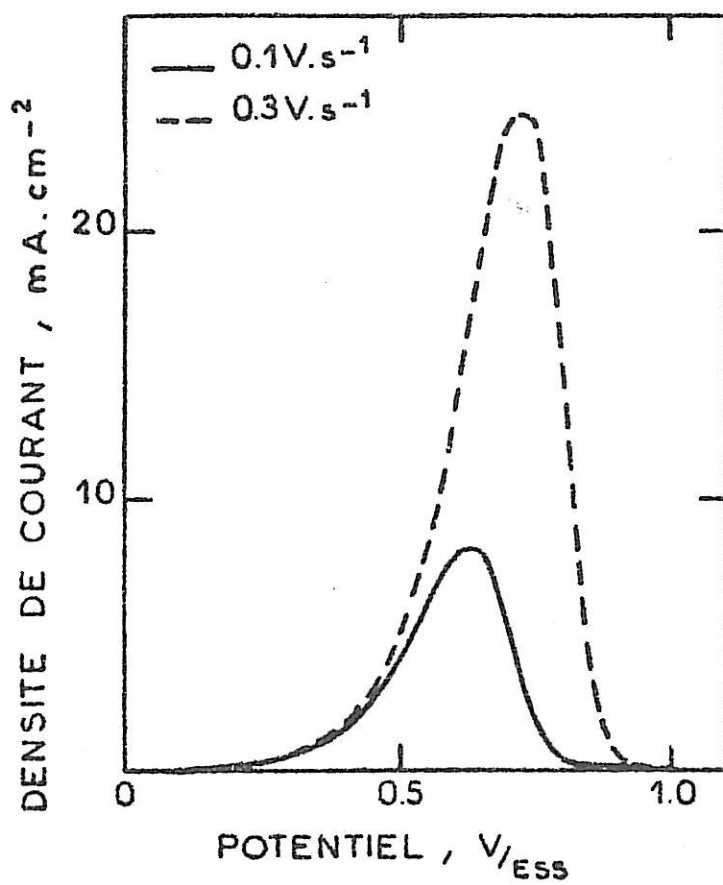


Fig 35 Courbe courant-potentiel du pic II calculée à partir de l'équation (33). Les constantes cinétiques sont données dans le texte.

IV . 2 STABILITE DE L'ETAT PASSIF

La passivité entraîne une baisse considérable de la vitesse de dissolution anodique du métal et donc de la corrosion. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la connaissance de l'état passif et de la cinétique de dépassivation. Pour cela, nous avons effectué des mesures de chronopotentiométrie. Cette technique longtemps utilisée pour des matériaux cristallins (expérience de Flade) est cependant peu appliquée dans le cas des alliages amorphes.

Okorie et Nowak ont étudié la formation de films d'oxyde passif sur des alliages Fe Cr en milieu NaCl par chronoampérométrie en appliquant un échelon de potentiel anodique. Ils ont comparé les résultats obtenus avec différents matériaux : cristallins, amorphes et des films déposés électrochimiquement. En s'appuyant sur les résultats expérimentaux, ils ont élaboré un modèle de formation du film passif et évalué son épaisseur de l'ordre de 1 nm par l'estimation de la quantité d'électricité mesurée.

Avec l'alliage $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$, Ben Salah a comparé le comportement des films passifs, préalablement formés en milieu sulfurique IN, dans une solution agressive en l'occurrence une solution d'acide sulfurique 18 N. Il est apparu, par mesure à circuit ouvert, que la stabilité du film de passivation formé sur l'alliage amorphe est nettement supérieure à celle de l'état passif d'alliages binaires Fe Cr (10 et 26%Cr). Sous l'action d'un courant de réduction faible ($80 \mu A \cdot cm^{-2}$), elle observe que le film passif est stable. Toutefois, son étude s'est limitée à de faibles densités de courant cathodique. En outre, elle ne donne pas une estimation de la quantité d'électricité impliquée dans la réduction du film passif.

Après examen des données bibliographiques, il nous a paru nécessaire d'étudier de façon plus complète la cinétique de dépassivation de l'alliage $Fe_{80}P_{20}$.

IV . 2 . 1 Chronopotentiométrie à circuit ouvert

IV . 2 . 1 . 1 Résultats expérimentaux

Nous avons relevé les courbes chronopotentiométriques d'une électrode ruban préalablement polarisée dans le domaine passif (0 V - 1 V). Pour chaque

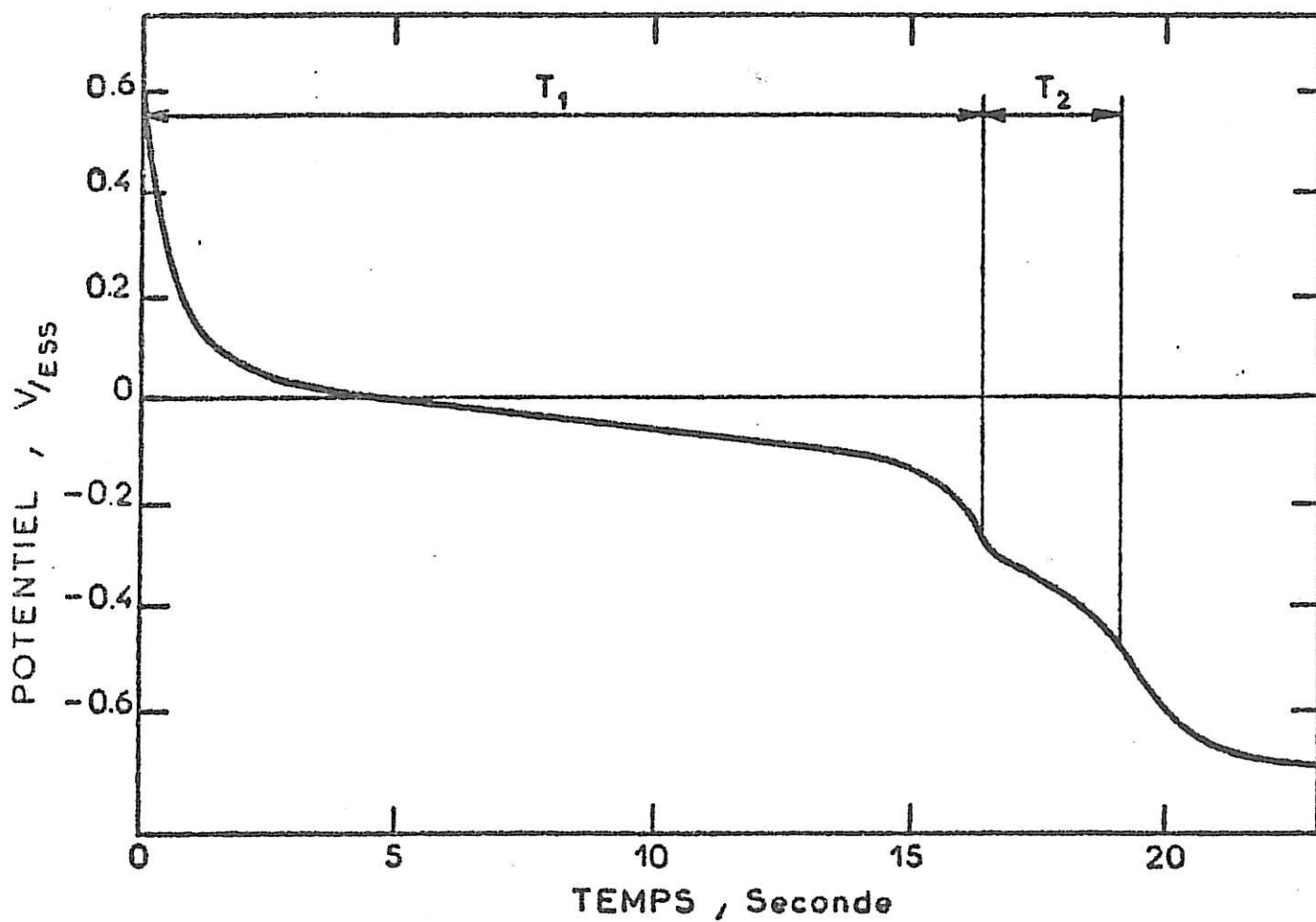


Fig 36 Représentation du chronopotentiogramme du Fe₂₀P₂₀ - R.
 Passivation préalable à 0,64 V pendant 60 s. Densité de courant de réduction 0,2 mA.cm⁻².

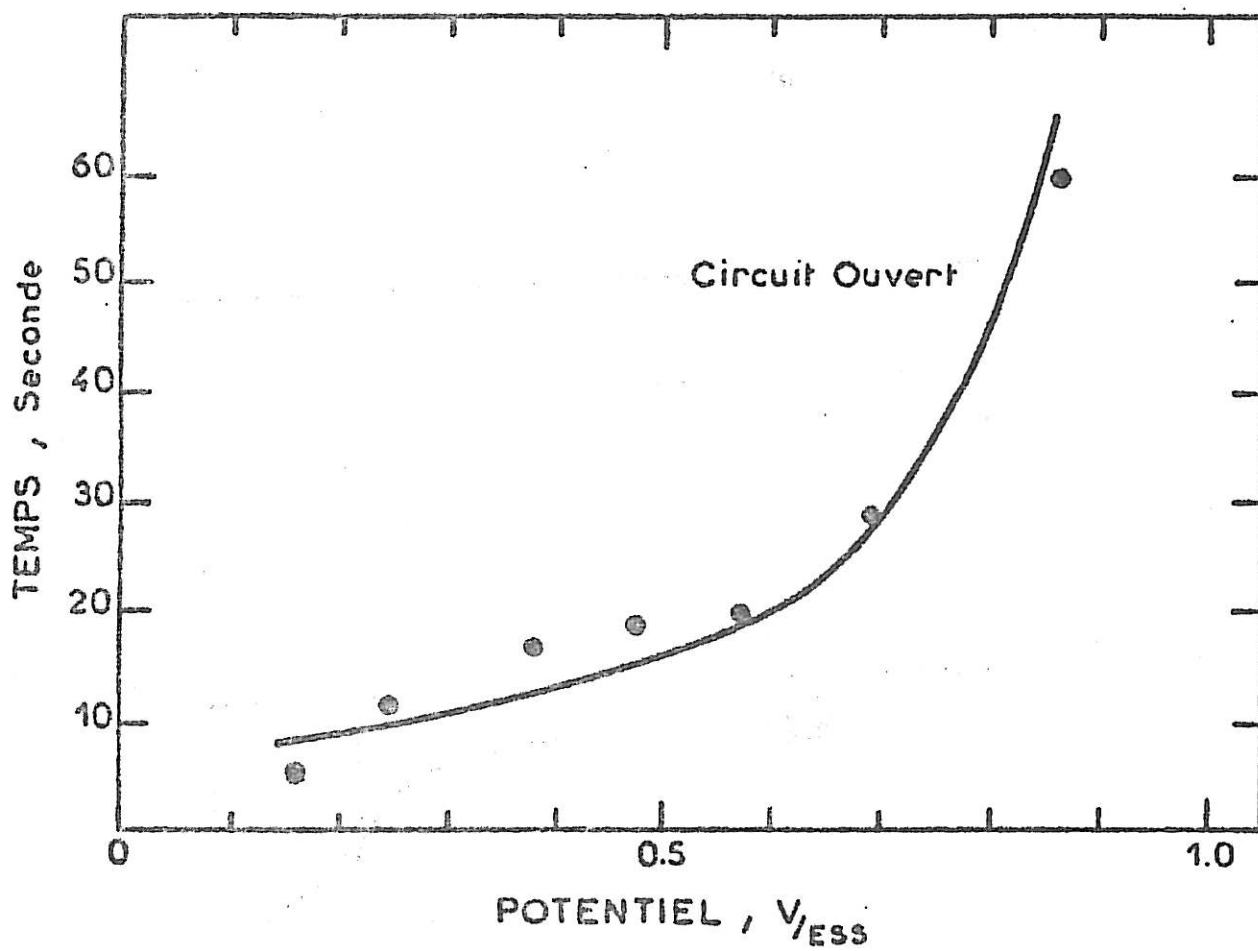


Fig 37 Variation de T_1 en fonction du potentiel de maintien en passivité du $Fe_{80}P_{20}$ - R.

expérience, l'électrode est initialement polarisée à -1 V, puis on augmente le potentiel linéairement ($v = 0,04 \text{ V.s}^{-1}$) jusqu'à un potentiel E dans le domaine passif. Le potentiel est maintenu pendant une minute à ce potentiel avant d'ouvrir le circuit de régulation.

Les courbes de chronopotentiométrie obtenues montrent en général l'allure présentée sur la figure (36). On observe deux paliers de potentiel notés 1 et 2 définis par leur durée T_1 et T_2 . Toutefois, comme le plus souvent avec cette technique, la détermination précise de T_1 et T_2 n'est pas aisée. Nous avons pris pour convention de définir la fin du palier au moment où la courbe (I, t) présente une pente maximum. Ces deux paliers de potentiel traduisent l'existence de deux espèces passivantes P_1 et P_2 . Au cours de l'expérience de Flade, on remarque que $T_2 \ll T_1$. La stabilité de l'état passif est donc évaluée par la mesure de T_1 .

Les résultats obtenus pour différents potentiels initiaux maintenus pendant une minute sont présentés sur la figure (37). Pour les potentiels inférieurs à $0,5$ V, T_1 croît légèrement et est de l'ordre de 15s, par contre pour des potentiels plus anodiques, T_1 croît brusquement avec le potentiel. Ce résultat indique une amélioration notable de la stabilité de l'état passif au-delà de $0,5$ V. On peut remarquer que ce potentiel de seuil est très voisin du potentiel de pic II observé sur les voltammogrammes.

IV. 2 . 1 . 2 Discussion des résultats

Les deux paliers de potentiel observés sur la figure (36) se situent l'un vers $0 \sim -0,1$ V et l'autre : $-0,3 \sim -0,4$ V. Si on reporte ces deux valeurs de potentiel sur le voltammogramme présenté sur la figure (29), on constate qu'elles correspondent approximativement aux potentiels d'intersection du courant avec l'axe de potentiel lors du tracé "retour". Le palier déterminant T_1 est le potentiel de Flade, bien connu, déterminé par la compétition entre la réduction du film et la dissolution dans un état proche de la passivité. Par contre, le palier déterminant T_2 est défini par la réduction de la deuxième espèce passivante et la dissolution active de l'alliage.

Dans les travaux effectués précédemment au Laboratoire (Baddi), il résulte des calculs de simulation que la vitesse de la réaction anodique est pra-

tiquement égale à sa valeur stationnaire observée sur la courbe de polarisation dans le cas du Fe cristallin. Si ceci reste valable dans le cas de l'alliage, on en déduit que la quantité d'espèce impliquée sur le palier T_2 est plus importante que celle du palier T_1 malgré le temps nettement plus court de T_2 . Nous reviendrons sur ce point plus loin.

La nature du processus de passivation, lié au palier défini par T_1 a été examinée dans le chapitre précédent par la mesure d'impédance. Cette réaction est de même nature que celle se déroulant sur le fer. On peut apporter une autre preuve à l'appui de cette conclusion. Si nous examinons la variation du potentiel de Flade, défini par la fin de T_1 , sur la courbe chronopotentiométrique, en fonction du pH, nous trouvons

$$E_F = - 0,23 - 0,067 \text{ pH} \quad (\text{Volt}) \quad (40)$$

La variation du potentiel de Flade en fonction du pH est la même que celle du Fe cristallin (Baddi; Vetter).

L'augmentation de stabilité peut éventuellement être due à l'épaississement du film, mais elle peut également être expliquée par une transformation chimique du film. Pour trancher entre ces deux hypothèses, nous allons évaluer la quantité d'électricité emmagasinée dans le film passif. A cet effet, le film passif est réduit par un courant cathodique constant, c'est la méthode chronopotentiométrique proprement dite. On peut considérer que l'expérience précédente constitue également une expérience de chronopotentiométrie mais le courant nécessaire à la réduction du film est alors fourni par l'interface grâce à la dissolution anodique de l'alliage, on l'appelle courant d'auto-corrosion, il n'est pas contrôlé et difficile à évaluer.

IV . 2 . 2 Chronopotentiométrie à courant cathodique

Pour estimer correctement la quantité d'électricité nécessaire pour réduire le film, le courant cathodique imposé doit être tel que l'auto-corrosion du film soit négligeable devant la réduction forcée. C'est-à-dire que le courant de réduction soit le plus grand possible. Par contre, si le courant de réduction est trop important, la détermination expérimentale de T_1 et T_2 devient

difficile. Ainsi, il faut trouver une densité de courant de réduction convenable avant d'effectuer une étude plus systématique du système.

Pour différents courants de réduction I_{cath} , on détermine la durée du palier T_1 . La quantité d'électricité impliquée par la réduction du film est donc le produit $I_{\text{cath}} \cdot T_1$. Les résultats expérimentaux sont regroupés sur la figure (38). Sur cette figure, nous constatons que la quantité d'électricité ainsi calculée ne dépend plus de I_{cath} si la densité de courant de réduction est supérieure à 5 mA.cm^{-2} . Pour des densités de courant plus faibles, l'auto-corrosion n'est pas négligeable et la méthode estime par défaut la quantité d'électricité mise en jeu.

Sur cette figure, nous avons indiqué, à titre indicatif, la variation de T_1 . Pour $I_{\text{cath}} = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$, T_1 est de l'ordre de 3s et sa détermination devient difficile. En effet le chronopotentiogramme acquiert une forme telle que la détermination de T_1 devient similaire à celle de T_2 sur la figure (36). Nous utiliserons donc un courant de réduction de 5 mA.cm^{-2} dans la suite de notre étude.

Selon Vetter, le courant d'auto-corrosion est du même ordre de grandeur que le courant anodique déterminé potentiostatiquement. D'après le figure (38), on estime le courant d'auto-corrosion à $1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ en moyenne, la valeur est significativement plus faible que le courant de passivité stationnaire. L'origine de cet écart n'est pas élucidée, mais il indique la complexité de la cinétique de passivité-passivation de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ par rapport au Fe cristallin.

IV . 2 . 2 . 1 Résultats expérimentaux

Avec un courant de réduction de 5 mA.cm^{-2} et un temps de maintien d'une minute, nous avons tracé les courbes de chronopotentiométrie pour différents potentiels de la passivité. Nous avons estimé la quantité des espèces P_1 et P_2 participant à la passivité par mesure coulométrique. La figure (39) illustre les variations de T_1 et T_2 et par conséquent Q_1 et Q_2 dans le domaine passif. Nous avons constaté que Q_1 reste constant et est de l'ordre de 24 mC.cm^{-2} . Par contre, on constate que la charge Q_2 croît avec le potentiel et atteint asymptotiquement une valeur de 20 mC.cm^{-2} .

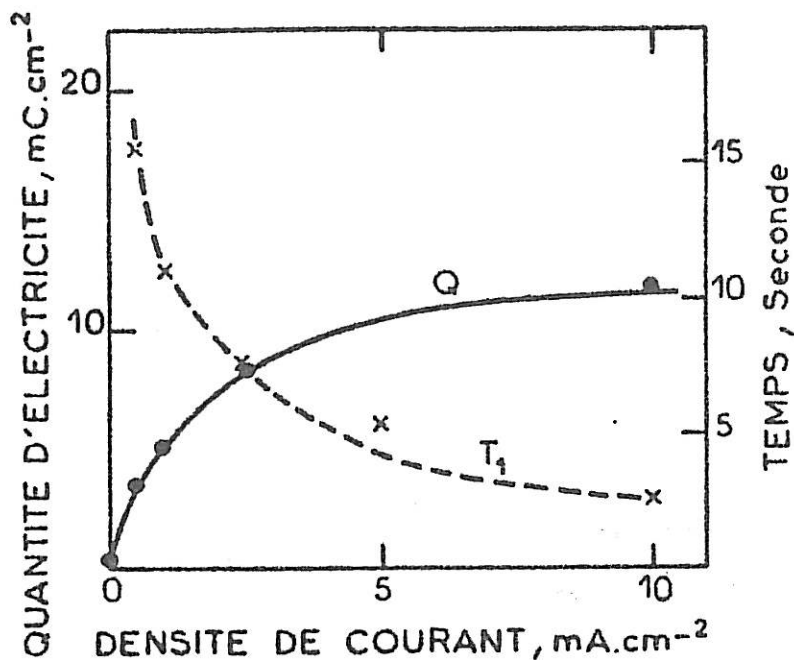


Fig 38 Estimation de la quantité d'électricité pour la réduction de P_1 en fonction de la densité de courant de réduction I_{cath} .
 Variation de T_1 en fonction de I_{cath} .
 Potentiel de maintien 0,6 V , $t = 60$ s.

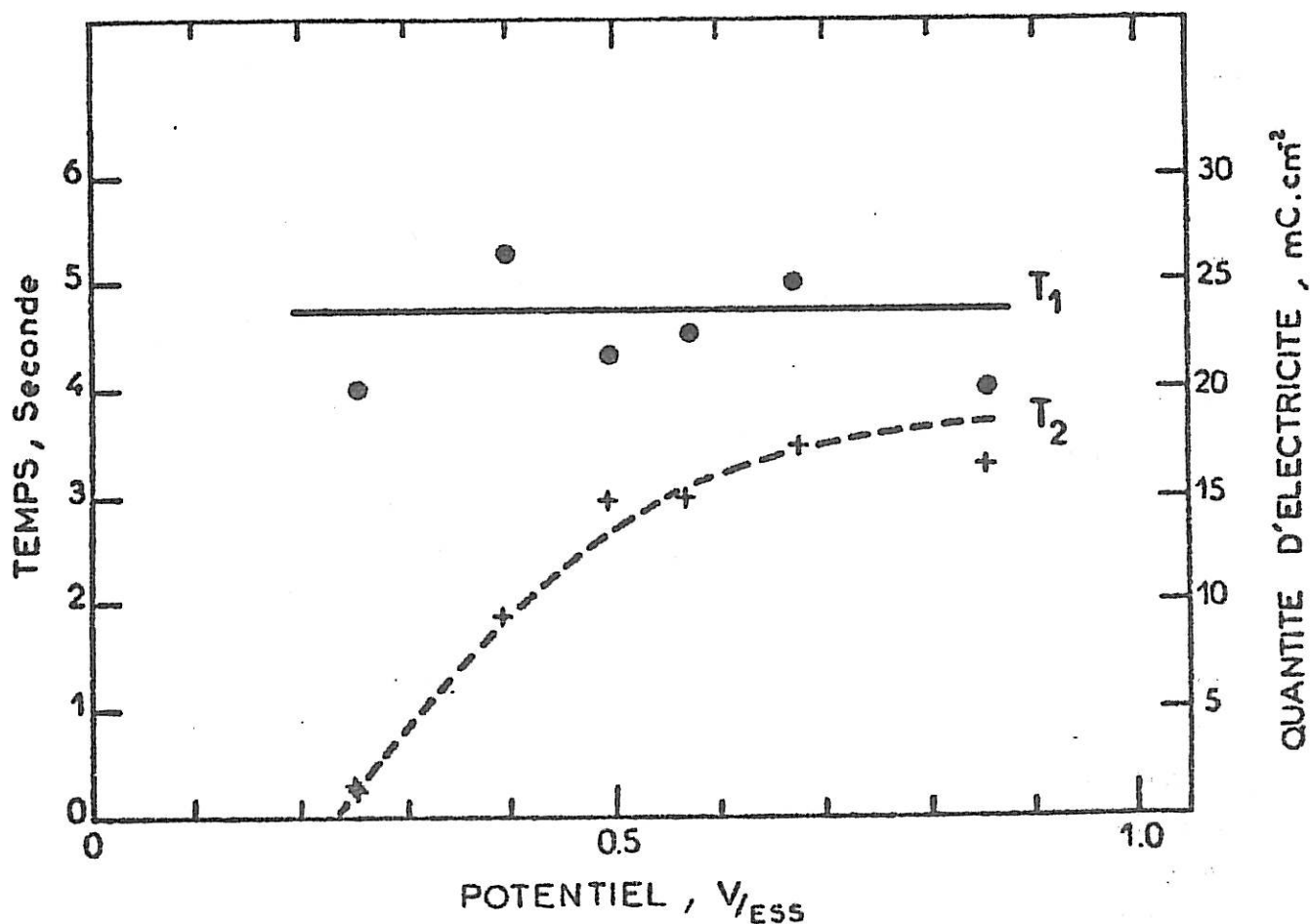


Fig 39 Variations de T_1 et T_2 en fonction du potentiel de maintien en passivité pendant 60 s. Densité de courant cathodique $I_{cath} = 5$ mA.cm⁻². Estimation de la quantité d'électricité.

IV . 2 . 2 . 2 Discussion des résultats

Il faut remarquer que l'estimation de Q_2 est sans aucun doute par défaut. Pour un courant de réduction, $I_{\text{cath}} = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$, T_2 est peu influencé, c'est-à-dire que le courant d'auto-corrosion pour le deuxième palier est très important et nettement supérieur à cette densité de courant. Toutefois, T_2 tend vers une constante pour $E > 0,7 \text{ V}$, au-delà du pic II, la courbe décrit qualitativement la variation de l'espèce P_2 impliquée par la réduction sur le second palier. Rappelons que l'aire décrite par la courbe présentée sur la figure (33) donne une quantité d'électricité de $0,4 \text{ C.cm}^{-2}$ pour τ_1 et $0,7 \text{ C.cm}^{-2}$ pour τ_2 . Aussi, seule une faible proportion de l'espèce oxydée sous le pic II est évaluée par T_2 . Nous allons maintenant déterminer les relations entre la réponse chronopotentiométrique et la diminution du courant à potentiel donné.

Des expériences analogues ont été effectuées avec un courant de réduction de 5 mA.cm^{-2} mais avec des temps variables de maintien au potentiel E inférieurs à une minute. On constate alors que Q_1 est indépendant de t alors que Q_2 augmente avec t .

Aussi la diminution du courant s'effectue sans changement de la quantité d'espèce P_1 . Cette décroissance de courant est en effet reliée aux transformations chimiques du film passif sans transfert de charge. (Baddi et al). La majeure partie du courant observée ne concerne pas la formation de P_1 . Par contre, pour les premières secondes, la chute de courant avec le temps provoque une augmentation de la quantité d'espèce P_2 . La chute de courant de constante de temps τ_1 caractériserait donc l'épuisement de matière qui représente la réaction d'oxydation aboutissant à l'espèce P_2 . Mais cette oxydation ne se fait pas au détriment de P_1 . Nous avons en effet observé que Q_1 est constant dans tout le domaine de potentiel (figure (39)), cela traduit le fait que la quantité d'espèce P_1 à réduire est la même quelque soit le potentiel. Par conséquent, cette espèce est présente à la surface de l'électrode aux potentiels les plus cathodiques du domaine passif, c'est-à-dire que l'espèce P_1 est formée au cours du processus de passivation caractérisé par le pic I. En effet, nous avons observé que ce pic est quasi stationnaire au potentiel imposé. Par contre, l'augmentation de Q_2 traduit une augmentation de la quantité d'espèce P_2 en fonction du potentiel.

Ce résultat confirme donc que l'espèce P_2 soit reliée au processus d'oxydation du pic II. Nous avons calculé au § IV.1.2.2. (équation (39)) qu'au pic II, 63% de l'espèce réagissante est déjà transformée, le maintien du potentiel d'une minute épuise pratiquement l'espèce réagissante, comme on peut le voir sur la figure (33). La quantité d'électricité ne dépend plus du potentiel au-delà de 0,5 à 0,6 V. Par contre, pour des potentiels plus faibles, la vitesse d'oxydation suit une loi exponentielle (la vitesse est décuplée tous les 0,2 V, équation (33)), le maintien d'une minute ne suffit pas pour épuiser complètement l'espèce réagissante se trouvant au voisinage immédiat de l'électrode.

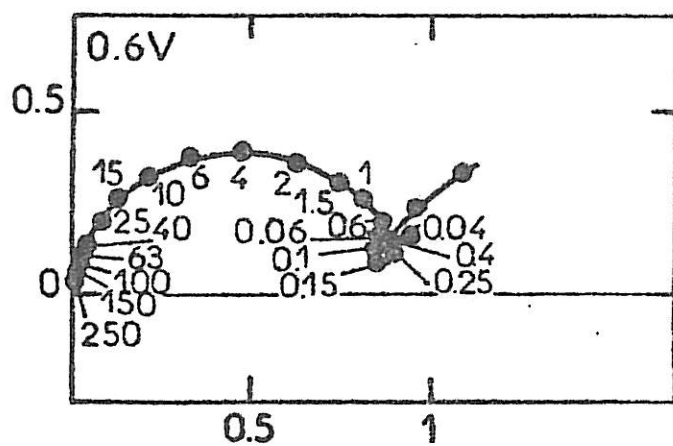
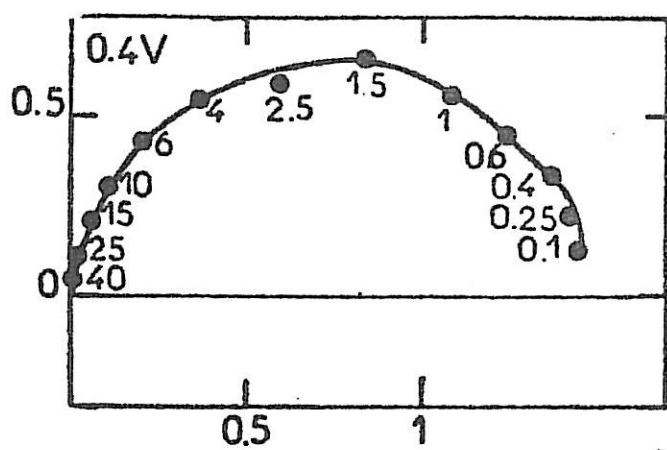
IV . 2 . 3 Impédance

La courbe chronopotentiométrique à circuit ouvert montre une nette croissance de la stabilité du film pour $E > 0,6$ V, potentiel correspondant au pic II. La mesure de la quantité d'électricité indique qu'au-delà de ce seuil de potentiel, pratiquement tous les ions ferreux confinés au voisinage de l'électrode sont oxydés. Nous allons voir comment ce changement du film passif se manifeste sur les diagrammes d'impédance.

La figure (40) donne les diagrammes d'impédance tracés de part et d'autre du pic II. A 0,4 V, le diagramme montre un arc capacitif assez aplati. La capacité calculée à l'aide du diamètre de l'arc et la fréquence caractéristique f_M donne une valeur égale à $70 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Comme nous l'avons signalé dans § IV.1.1.2, cette valeur correspond à la capacité de double couche mais est difficilement expliquée par la présence d'un film passif compact d'une épaisseur de l'ordre de μm (correspondant à $25 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$).

A 0,6 V, on voit, en plus de l'arc capacitif similaire à celui observé à 0,4 V, une boucle inductive ($0,4 \text{ Hz} > f > 0,1 \text{ Hz}$) et une branche capacitive à de très basses fréquences ($f < 0,1 \text{ Hz}$). Ce diagramme est assez proche de ceux observés sur une électrode de Fe ou une électrode de $\text{Fe}_{78}\text{B}_{20}\text{Mo}_2$ (Epelboin et al, 1979) à partir de $E = 0\text{V}$. Un tel comportement a été expliqué très récemment au Laboratoire (Keddou et al, 1983) par la transformation de Fe(II) en Fe(III) à l'intérieur du film passif (inductance) et la relaxation d'épaisseur du film passif (branche capacitive).

PARTIE IMAGINAIRE $\&\Omega.cm^2$



PARTIE REELLE $\&\Omega.cm^2$

Fig 40 Diagrammes d'impédance du $Fe_{80}P_{20} - R$ dans H_2SO_4 IM, $25^\circ C$.

La branche capacitive à très basses fréquences donne une valeur capacitive de l'ordre de 35 mF.cm^{-2} . La charge d'une telle capacité, pour une vitesse de balayage de $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ provoque alors un courant de $3,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ selon l'équation (20). Le cycle d'hystérésis, observé sur la figure (34), est donc en accord avec ce diagramme d'impédance. Nous devons rappeler que la largeur d'hystérésis correspond à la charge et la décharge, donc deux fois au courant calculé selon l'équation (20). Ce phénomène n'est observable qu'à des potentiels supérieurs à $0,5 \text{ V}$. Pour les potentiels inférieurs à $0,5 \text{ V}$, l'absence du cycle d'hystérésis confirme alors l'absence du processus de croissance du film passif, c'est-à-dire en accord avec Q_1 indépendant du potentiel. La formation complète du film passif est ainsi mise en évidence par les diagrammes d'impédance, c'est cette étape de la formation du film passif qui confère sa stabilité au film passif.

Par la voltammétrie cyclique, nous avons observé deux maxima de courant pour le tracé "aller". Le pic I est lié à la dissolution active de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ et au processus de passivation alors que le pic II est dû à l'oxydation d'ions ferreux formés au cours de la dissolution active et confinés au voisinage immédiat de l'électrode. Cette oxydation confère par la suite la stabilité de l'état passif. Toutefois, le courant de passivité reste élevé par rapport à celui mesuré sur le Fe cristallin.

CHAPITRE V

CONCLUSION

Les propriétés physico-chimiques des alliages amorphes sont encore mal connues en particulier en ce qui concerne leur réactivité de surface. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la résistance à la corrosion de ces nouveaux matériaux. La littérature fait état de données indiquant qu'une très grande résistance à la corrosion des alliages à base de Fe peut être acquise par la présence simultanée de P et de Cr. Cependant, on considère souvent que cette grande résistance à la corrosion est inhérente à la structure amorphe du matériau, c'est-à-dire à l'homogénéité de la surface assurée par l'absence de défauts cristallins tels que : joints de grain, dislocations, ségrégations ou précipitations d'impuretés. Aussi, le rôle chimique joué par P et Cr a été jusqu'à maintenant très peu abordé dans la littérature. En particulier bien que la présence du P soit déterminante dans l'acquisition de la grande résistance à la corrosion des alliages amorphes, son rôle électrochimique est encore très peu connu.

Dans le présent mémoire, nous avons mis en évidence le rôle des métalloïdes sur le comportement des alliages amorphes par une étude comparative des effets du P et du B sur les alliages $Fe_{80}P_{20}$, Fe-Cr-P et $Fe_{80}B_{20}$, Fe-Cr-B par rapport au Fe cristallin.

Par mesure de perte de poids, nous avons pu établir que le P s'oxyde à l'état pentavalent et le B à l'état trivalent dans tout le domaine de dissolution active. Jusqu'à présent, la transformation électrochimique des métalloïdes n'a été observée qu'indirectement par analyses spectroscopiques de la surface des échantillons amorphes corrodés.

L'addition de P provoque une importante diminution de la vitesse de dissolution active du Fe. Le mécanisme de dissolution est aussi profondément modifié par la présence du P alors que l'addition de B ne change pratiquement ni la vitesse ni le mécanisme de dissolution du Fe. Par contre, le processus de passivation, proprement dit, se produit de façon identique au cas du Fe par formation d'un film selon une cinétique dépendant du potentiel. Le B est un métalloïde efficace pour stabiliser l'état amorphe du Fe et de ses alliages, mais sa présence ne modifie pas la cinétique électrochimique du métal. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes par la suite limités au $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ dans l'étude de la cinétique de passivation.

Une fois l'alliage passivé, le P semble favoriser la croissance d'un film épais, en comparaison avec le Fe cristallin. Ce film contribue au piégeage de cations ferreux dont l'oxydation ultérieure à l'état ferrique est mise en évidence par un maximum du courant sur les voltammogrammes. Les études chronopotentiométriques ont permis de caractériser l'existence de deux espèces passivantes et ont montré que le processus d'oxydation au sein du film épais stabilise l'état passif acquis antérieurement. Toutefois, cet état passif n'atteint jamais la stabilité de celui présenté par le Fe cristallin.

L'effet bien connu du Cr sur la passivation des alliages à base de fer est très fortement exalté dans les alliages amorphes Fe-Cr-P. Expérimentalement, dès l'addition de 4% Cr, Fe-Cr-P est spontanément passif dans le milieu acide sulfurique IM alors qu'avec les alliages Fe Cr cristallins, la passivation spontanée ne peut être observée qu'en présence d'environ 20% Cr. Par contre, les alliages Fe-Cr-B présentent un comportement analogue aux alliages Fe Cr cristallins ayant une teneur en Cr comparable. L'étude des alliages ternaires confirme donc que le comportement particulier des alliages amorphes par rapport aux alliages cristallins ne résulte pas d'un effet structural contrairement à l'idée largement postulée dans la littérature, mais plutôt d'un effet chimique apporté par la présence du Phosphore.

Ainsi en comparant les résultats obtenus avec $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ et $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, il est apparu que le comportement anodique de ces alliages dépend fortement du métalloïde ajouté comme stabilisant de l'état amorphe. Par contre, l'état amorphe lui-même semble avoir une faible influence.

Il serait maintenant intéressant de compléter cette étude électrochimique de l'état passif du $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ par analyse ESCA ou Auger des films passifs formés, et même d'étendre cette étude au cas du $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$.

Notre contribution ne constitue qu'une étape dans une étude, on s'en doute bien plus complexe, visant à élucider le comportement électrochimique du Cr associé au P dans les alliages ternaires Fe-Cr-P.

L I S T E D E S S Y M B O L E S

b	Coefficient de Tafel (V^{-1})
E_i	Potentiel initial de balayage (V)
E_{pII}	Potentiel du pic II (V)
F	Constante de Faraday (96 500 C)
I_{cath}	Densité de courant cathodique de réduction ($A.cm^{-2}$)
I_{Fe}	Densité de courant de dissolution du Fe ($A.cm^{-2}$)
I_{lim}	Densité de courant limite de I_{pII} ($A.cm^{-2}$)
I_p	Densité de courant de passivité ($A.cm^{-2}$)
I_{pI}	Densité de courant maximum du pic I ($A.cm^{-2}$)
I_{pII}	Densité de courant maximum du pic II ($A.cm^{-2}$)
i_c	Courant capacitif ($A.cm^{-2}$)
n	Nombre d'électron
P_1	Espèce passivante 1
P_2	Espèce passivante 2
ΔP	Perte de poids $g.cm^{-2} . h^{-1}$
Q_1	Quantité d'électricité pour P_1 ($C.cm^{-2}$)
Q_2	Quantité d'électricité pour P_2 ($C.cm^{-2}$)
Q_I	Quantité d'électricité sous le pic I ($C.cm^{-2}$)
Q_{II}	Quantité d'électricité sous le pic II ($C.cm^{-2}$)
R	Electrode ruban
R	Constante des gaz (8, 31 Joule.K ⁻¹)
T	Electrode tournante
T	Température °K ou °C

T_1	Durée de palier (s) : cf Fig. 36
T_2	Durée de palier (s) : cf Fig. 36
t	Temps (s)
v	Vitesse de balayage ($V.s^{-1}$)
α	Coefficient de transfert de charge
τ_1	Constante de temps (s), cf Fig. 33
τ_2	Constante de temps (s), cf Fig. 33

B I B L I O G R A P H I E

M. BADDI

"Vérification d'un modèle réactionnel de passivation du fer en milieu acide".
Thèse , Paris (1977)

M. BADDI, C. GABRIELLI, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI

"Kinetic interpretation of open-circuit potential decay curve of Iron electrode in sulfuric acid medium" dans "Passivity of Metals" (R.P. Frankenthal et J.Kruger ed.) p.625 - The Electrochem. Soc. Inc. Princeton N.J. (1978).

D.R. BAER et M.T. THOMAS

J. Vac. Sci. Technol. 18, 722 (1981).

N. BEN SALAH

"Etude de la corrosion d'alliage métallique amorphe $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$ dans le milieu H_2SO_4 IN - Influence des ions chlorure" - Thèse, Orsay (1982).

A. BERERHI

"Elaboration, caractérisation et étude structurale par diffraction des rayons X des dépôts amorphes de Gallium, Bismuth et Mercure" - Thèse, Paris (1981).

V. BRUSIC, R.D. MAC INES et J. ABOAF

"Passivation Properties of Amorphous Fe-Si Thin Films" dans "Passivity of Metals" (R.P. Frankenthal et J. Kruger ed.) p.170-The Electrochem Soc. Inc. Princeton, N.J. (1978).

R. CALSOU, J.L.CROS, M. FROMENT et M. KEDDAM

J. de Microscopie 6, 11 (1967).

CADET et al

1981.a - P. CADET

"Comportement anodique d'alliages amorphes FeCrP dans H_2SO_4 IM" - D.E.A.
Paris.

1981.b - P. CADET, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI

4th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, Sendai p. 1447.

1982 - P. CADET, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI

C.R. Acad. Sci. Paris t 294, Série II, 509

1983 - P. CADET, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI

"Electrochemical properties and passivation of amorphous $Fe_{80}P_{20}$ " -
5e Symposium International sur la Passivité - Bombannes (France) - Sous
presse.

CANDY et al

1981 - J.P. CANDY, P. FOUILLOUX, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI

Electrochim Acta 26, 1029.

1982 - J.P. CANDY, P. FOUILLOUX, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI

Electrochim Acta 27, 1585.

A. CAPRANI, I. EPELBOIN, Ph. MOREL et H. TAKENOUTI

4th Symp. Européen d'Inhibiteurs de Corrosion - Ferrare Annales Univ. Ferrara
Sec V, Suppl. n°6 p.517. (1975).

G. CHARLOT et D. BEZIER

Analyse quantitative minérale - Masson et Cie - Paris.

M.P.F.G. DA COSTA

"Etude de l'ordre local par EXAFS de transmission dans les alliages métalliques
amorphes $Fe_{80}P_{20}$ et $Fe_{80}B_{20}$. Introduction à l'EXAFS de réflexion" - Thèse, Paris
(1983).

M. DA CUNHA BELO, B. RONDOT et E. NAVARRO

Métaux, Corrosion, Industrie, n°658, 2 (1980).

D. DAMIANACOS, F. LANTELME et M. CHEMLA

Electrochim Acta, 28, 217 (1983).

R. DE LEVIE

dans "Advances Electrochem and Electrochem. Ingeenering" édité par P. Delahay
Vol VI, p. 329 John Wiley, New York (1967).

T.M. DEVINE

J. Electrochem. Soc., 124, 38 (1977).

R.B. DIEGLE

Corrosion (Nace) 35, 250 (1979).

R.B. DIEGLE et J.E. SLATER

Corrosion (Nace) 32, 155 (1976).

EPELBOIN et al

1971 - I. EPELBOIN, Ph. MOREL et H. TAKENOUTI

J. Electrochem Soc. 118, 1282.

1972 - I. EPELBOIN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, J.C. LESTRADE et H. TAKENOUTI

J. Electrochem. Soc. 119, 1632.

1975 - I. EPELBOIN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI

Z. Physik Chem. N.F. 98, 215.

1979 - I. EPELBOIN, M. KEDDAM, P. MIREBEAU et H. TAKENOUTI

Fall Meeting of Electrochem. Soc. Los Angeles - Résumé long 262 p.675.

G. FIAUD, R. CHAHROURI, M. KEDDAM, G. MAURIN et H. TAKENOUTI

"Impedance measurements in thin electrolyte layers" Proceed of 8th Intern.
Congress on Metallic Corrosion p.18 (1981).

M. FROMENT, M. KEDDAM, Ph. MOREL

C.R. Acad. Sci. Paris t 253, 2529 (1961).

C. GABRIELLI

"Régulation et analyse des systèmes à états stationnaires multiples. Application
à l'identification des processus de passivation électrochimique du Fer". Thèse,
Paris (1973).

C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, VU QUANG KINH et F. BOURELIER
Electrochim Acta, 24, 61 (1979).

T. HANAMURA, M. DOI, M. MATSUI et T. IMURA
Suppl. Rep RITU - Série A, 28, 93 (1980).

M. HANSEN

Constitution of Binary Alloys - Mc Graw Hill - London (1961).

HASHIMOTO

1978 - K. HASHIMOTO

Suppl. Sci. Rep. RITU Série A, 26, 233.

1980.a- K. HASHIMOTO

Suppl. Sci. Rep. RITU Série A, 28, 201.

HASHIMOTO et al

1976.a- A.KAWASHIMA, K. HASHIMOTO et T. MASUMOTO

Corros. Sci. 16, 935.

1976.b- K. ASAMI, K. HASHIMOTO, T.MASUMOTO et S. SHIMODAIRA

Corros. Sci. 16, 909.

1976.c- K. HASHIMOTO, K. OSADA, T. MASUMOTO et S. SHIMODAIRA

Corros. Sci. 16, 71

1976.d- M. NAKA, K. HASHIMOTO et T. MASUMOTO

Corrosion (Nace) 32, 146.

1979 - K. HASHIMOTO, M. KASAYA, K. ASAMI et T. MASUMOTO

Corros. Sci. 19, 857.

1980.b- A.KAWASHIMA, K. HASHIMOTO et T. MASUMOTO

Corrosion (Nace) 36, 577.

1980.c- M. NAKA, K. HASHIMOTO et T. MASUMOTO

Corrosion (Nace) 36, 679.

1980.d- K. ASAMI, N. NAKA, K. HASHIMOTO et T. MASUMOTO

J. Electrochem. Soc. 127, 2130.

T. IMURA, M. DOI et H. KOSAKI

Suppl. Rep. RITU, Série A 26, 47 (1978).

Chr. JANOT, B. GEORGE, D. TEIRLINCK, G. MARCHAL, C. TETE et P. DELCROIX
Philos. Mag. A 47, 301 (1983).

KEDDAM et al

1981 - M. KEDDAM, O.R. MATTOS et H. TAKENOUTI
J. Electrochem. Soc. 128, 257 et 266.

1983 - M. KEDDAM, J.F. LIZZEE, C. PALLOTTA et H. TAKENOUTI
"An impedance of the passive film on Iron in acidic media" 5e Symposium
International sur la Passivité - Bombannes (France), Sous presse.

M. KIRITANI et T. YOSHIE

Suppl. Rep RITU, Série A, 26, 63 (1978).

W. KLEMENT, R.H. WILLENS et P. DUWEZ

Nature 187, 869 (1980)

H. KOMIYANA, A. YOKOYAMA, H. INOUE et T. MASUMOTO

Suppl. Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. (RITU) Série A, 28, 217 (1980).

R.M. LATANISION, J.C. TURN et C.R. COMPEAU

dans "Proc 3rd Int. Conf. on Mechanical Behavior of Metals", Vol 2, p. 475
Pergamon Londres.

D.D. MAC DONALD

"Transient techniques in electrochemistry" - Plenum Press, N.Y. (1977).

O.R. MATTOS

"Sur une étude systématique des mécanismes de dissolution anodique du Fer par
analyse de l'impédance interfaciale. Extension aux alliages FeCr - Thèse, Paris
(1981).

G. MILAZZO

"Electrochemistry" - Elsevier Publishing Company - Amsterdam/London/New York
(1963).

Ph. MOREL

"Contribution à l'étude des mécanismes de dissolution du Fer, du Nickel et du Chrome par l'analyse des courbes de polarisation anodique" - Thèse, Paris (1968).

W.A. MUELLER

Corrosion (Nace), 18, 73 t (1962).

W.J. MÜLLER

Trans. Faraday Soc. 27, 737 (1931).

B.A. OKORIE et W.B. NOWAK

J. Electrochem. Soc. 30, 290 (1983).

R. OLIVIER

"Passivity of Iron and Iron-Chromium Alloys" - Thèse, Leiden (1955).

H. SCHWEICKERT, W.J. LORENZ et H. FRIEDBURG

J. Electrochem. Soc., 127, 1693 (1980).

P.H. SHINGU et R. OZAKI

Suppl. Rep. RITU, Série A, 26, 21 (1978).

N.R. SORENSEN

Sc. D. - Thèse M.I.T.

R.F. STEIGERWALD et N.D. GREENE

J. Electrochem. Soc. 11, 1026 (1962).

M. STERN et A.L. GEARY

J. Electrochem. Soc. 104, 56 (1957).

Z. SUZUKI, F. ITOH, M. MISAWA, M. MATSUURA et T. FUKUNAGA

Suppl. Rep. RITU Série A, 28, 12 (1980).

H. TAKENOUTI

"Utilisation des mesures d'impédance faradique à l'étude du mécanisme électrochimique de la corrosion du Fer et de son inhibition" - Thèse, Paris (1971).

H.H. UHLIG et P.F. KING
J. Phys. Chem. 63, 2026 (1959).

K.J. VETTER
"Electrochemical Kinetics"-Academic Press N.Y. (1967).

C. WAGNER et W. TRAUD
Z. Elektrochem 44, 391 (1938).