



HAL
open science

Influence du transport de matière sur le comportement anodique des alliages fer-chrome en milieu sulfurique

Philippe Sainte-Rose Fanchine

► **To cite this version:**

Philippe Sainte-Rose Fanchine. Influence du transport de matière sur le comportement anodique des alliages fer-chrome en milieu sulfurique. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1980. Français. NNT: . tel-04869460

HAL Id: tel-04869460

<https://hal.science/tel-04869460v1>

Submitted on 7 Jan 2025

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 : *SCIENCES PHYSIQUES*
mention : *SCIENCES DES MATERIAUX*

par *Monsieur Philippe SAINTE-ROSE FANCHINE*

Sujet de la thèse : *INFLUENCE DU TRANSPORT DE MATIERE SUR LE COMPORTEMENT
ANODIQUE DES ALLIAGES FER-CHROME EN MILIEU SULFURIQUE*

soutenue le *11 juillet 1980* devant la Commission composée de :

<i>MM. André AUTHIER</i>	Président
<i>Jean TALBOT / Christian FIAUD</i>	Examineur
<i>Michel FROMENT</i>	"
<i>Bernard BAROUX</i>	"
<i>Claude DESLOUIS</i>	"



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 C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie", associé à l'Université Pierre et Marie Curie.

Je tiens à rendre hommage à Monsieur I. Epelboin qui m'a accueilli au Laboratoire en tant que stagiaire du D.E.A. de Sciences des Matériaux et m'a permis de poursuivre une thèse de 3e cycle dans son Groupe.

Je suis reconnaissant envers Monsieur M. Froment, Directeur du Groupe, pour l'aide qu'il a bien voulu m'apporter.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur A. Authier, Professeur et responsable du D.E.A. de Sciences des Matériaux, qui a accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur C. Deslouis, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui m'a initié à la recherche et m'a constamment guidé et soutenu au cours de mes travaux.

Je remercie également Monsieur B. Baroux, Ingénieur au Centre de Recherche d'Ugine Aciers, de m'avoir fourni des échantillons, ainsi que pour les fructueuses conversations que nous avons eues.

Je désire adresser mes vifs remerciements à Messieurs L. Beaunier, A. Caprani, Ph. Morel et B. Tribollet, qui ont su m'éclairer de leurs conseils amicaux tant sur le plan scientifique qu'humain.

Enfin, je ne veux pas oublier de remercier vivement tout le personnel technique du Laboratoire pour sa collaboration, en particulier Mademoiselle J. Thomas qui a frappé ce mémoire et Monsieur S. Mauro qui en a réalisé les dessins.

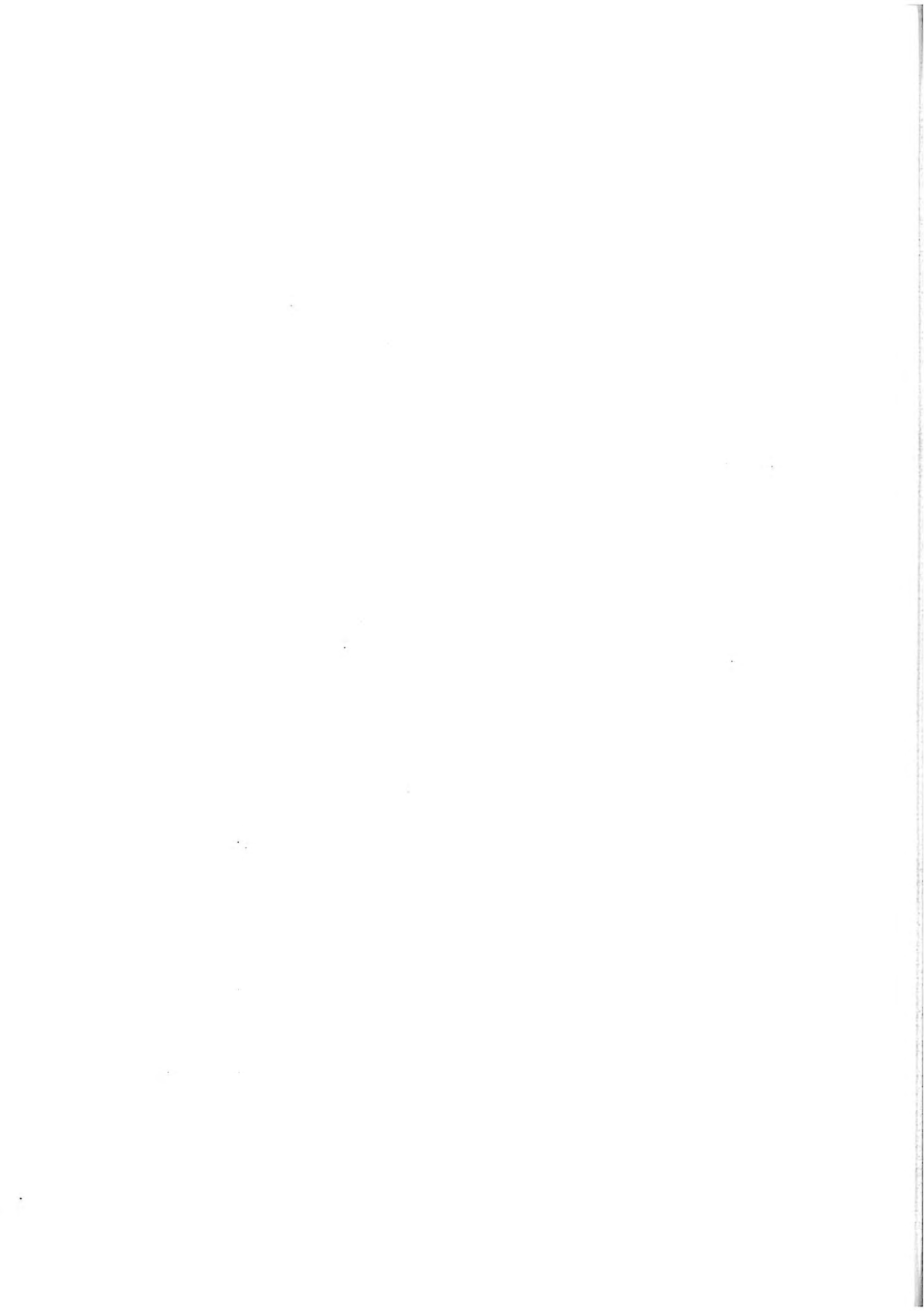


TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I : RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE ET POSITION DU PROBLEME</u>	3
<u>CHAPITRE II : METHODES</u>	9
INTRODUCTION	9
I. METHODE STATIONNAIRE	10
I.1. Surface uniformément réactive	10
I.1.1. Position du problème	10
I.1.2. Solutions diluées	11
I.1.3. Solutions concentrées	11
I.2. Surfaces partiellement bloquées	13
a) sites indépendants	14
b) sites dépendants	14
b1) faibles vitesses de rotation	15
b2) grandes vitesses de rotation	15
II. METHODES NON STATIONNAIRES	16
II.1. Impédance électrochimique	18
II.1.1. Impédance de diffusion en solution diluée	20
II.1.2. Impédance de diffusion en solution concentrée	20
II.2. Impédance électrohydrodynamique	22
II.2.1. Expression de la fonction de transfert caractéristique de l'écoulement z_H	23
II.2.2. Expression de la fonction de transfert caractéristique du transport de matière par diffusion et convection	25
II.2.3. Expression de la fonction de transfert caractéristique du processus électrochimique	29
<u>CHAPITRE III : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX</u>	37
I. DISPOSITIF MECANIQUE	37
I.1. Bâti, moteur et entraînement des électrodes	37
I.2. Cellule électrolytique	38
I.3. Electrodes	38

II. DISPOSITIFS ELECTRIQUES.	39
II.1. Régulations électroniques	39
II.2. Mesure de l'impédance électrochimique	39
II.3. Mesure de l'impédance électrohydrodynamique	40
II.4. Expression des impédances en fonction des éléments des différents montages	41
1) Impédance électrochimique	41
2) Impédance électrohydrodynamique	41
a) mode potentiostatique	41
b) mode galvanostatique	41
<u>CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE DU TRANSPORT DE MATIERE SUR LE FER EN MILIEU SULFURIQUE DESAERE</u>	43
I. COURBES STATIONNAIRES	44
I.1. Rappels	44
I.2. Influence de la vitesse de rotation	44
I.3. Influence de la température	44
I.4. Influence du pH	45
II. ANALYSE TEMPORELLE DES OSCILLATIONS AU PALIER DE DISSO- LUTION DU FER	46
II.1. Fonctions de corrélation temporelle des oscillations	46
II.2. Evolution de la fréquence des oscillations avec la vitesse de rotation Ω	47
II.3. Variation de l'amplitude des oscillations avec la vitesse de rotation Ω	48
II.4. Conclusions	48
III. IMPEDANCE ELECTROHYDRODYNAMIQUE (EHD)	49
III.1. Modèle simplifié avec diffusion des réactants	50
III.1.1. Régulation galvanostatique $\delta I = 0$	52
III.1.2. Régulation potentiostatique $\delta V = 0$	55
III.2. Limitation du transport due à l'élimination du produit de dissolution	56
III.3. Mesure de l'impédance EHD au palier de dissolution	60
III.3.1. Résultats en H_2SO_4 (1M)	60
III.3.2. Résultats en H_2SO_4 (1N)	61
III.4. Mesure de l'impédance EHD à des courants infé- rieurs au courant de dissolution	62

<u>CHAPITRE V : ETUDE EXPERIMENTALE DU TRANSPORT DE MATIERE SUR LES</u>	65
<u>ALLIAGES FER-CHROME EN MILIEU SULFURIQUE DESAERE</u>	
I. CONDITIONS EXPERIMENTALES	66
I.1. Matériaux	66
I.2. Solutions électrolytiques et préparation des échantillons	69
II. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	69
II.1. Echantillon Fe17Cr en milieu H ₂ SO ₄ (2M)	69
II.1.1. Courbes stationnaires	70
II.1.2. Tracé des caractéristiques avec compensation de chute ohmique	71
II.2. Echantillon de Fer Johnson à T = 0°C	73
III. IMPEDANCES ELECTROCHIMIQUES AVEC L'ECHANTILLON DE Fe17Cr	74
IV. INFLUENCE DE LA TENEUR EN CHROME A TEMPERATURE AMBIANTE	76
IV.1. Courbes stationnaires	76
IV.2. Microscopie à balayage et analyse qualitative aux rayons X	78
IV.2.1. Etalonnage	78
IV.2.2. Examen au potentiel de corrosion et au pic d'activité	78
IV.3. Impédances électrohydrodynamiques	80
IV.3.1. Echantillon à 3 % de chrome	82
IV.3.2. Echantillon à 7 % de chrome	83
IV.3.3. Echantillon à 12 % et 22 % de chrome	86
CONCLUSION	89
BIBLIOGRAPHIE	91



I N T R O D U C T I O N

Ce travail est une contribution à l'étude de l'influence du transport de matière sur le comportement anodique des alliages Fer-Chrome en milieu sulfurique.

Dans le premier chapitre, consacré à un rappel bibliographique, je situe le problème en analysant la façon dont l'influence du transport de matière dans le domaine anodique a été prise en compte lors de travaux antérieurs.

Au cours du second chapitre, j'expose le principe des différentes méthodes électrochimiques permettant l'étude expérimentale du transport de matière, en montrant l'intérêt et les limites de chacune d'entre elles. Cette analyse critique me conduira à proposer une nouvelle méthode électrochimique non stationnaire dite de l'impédance électrohydrodynamique, fondée sur l'étude de la réponse du courant à la modulation sinusoïdale de la vitesse de rotation angulaire d'une électrode à disque tournant.

Je décris, dans le chapitre III, le dispositif expérimental que j'ai contribué à élaborer.

Le chapitre IV est consacré entièrement à l'étude de la dissolution anodique du fer et de l'influence du transport de matière principalement dans le domaine d'activité.

Enfin, au cours du chapitre V, je m'appuierai sur les résultats des chapitres précédents pour étudier le rôle du transport de matière sur une série d'alliages Fer-Chrome en milieu sulfurique désaéré.

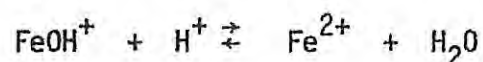
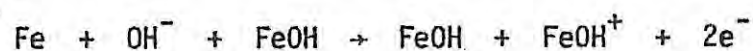
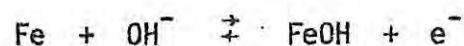


C H A P I T R E I

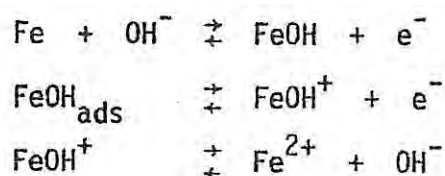
RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE ET POSITION DU PROBLEME

L'étude de la dissolution anodique des métaux, orientée vers la compréhension des phénomènes de corrosion, en particulier pour le fer et ses alliages à différentes teneurs en chrome, a été abordée tant sur le plan théorique qu'expérimental dans de nombreux travaux, notamment au Laboratoire. Les mécanismes de dissolution anodique ayant été relativement élaborés pour le fer, il est naturel qu'un certain nombre d'études sur les alliages ait tenté de s'inspirer de ces modèles.

Tous les modèles décrivent le passage du métal à l'état d'ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} en plusieurs étapes élémentaires qui impliquent la participation des ions OH^- et ce, malgré leur très faible concentration en milieu acide. Ils font appel à la formation d'un intermédiaire, à savoir FeOH , qui d'après Heusler [1] se comporterait dans la séquence suivante comme un catalyseur :

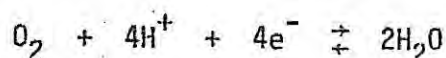


et d'après Bockris et al [2] jouerait le rôle d'un intermédiaire de réaction consommé dans un processus à étapes consécutives :



Dans les deux cas la dernière étape est purement chimique. L'état de l'espèce intermédiaire n'est pas précisé pour ces auteurs.

Kelly [3] (bien que se plaçant lui aussi dans le cas de faibles surtensions) a été le premier à prendre en compte la notion de recouvrement de surface pour des adsorbats intermédiaires. Morel [4], par un calcul plus général qui établit une relation théorique $I(V)$ valable dans un plus large domaine de potentiels anodiques, et Keddam [5], par des mesures d'impédance faradique, ont confirmé la validité du modèle de Bockris. Des mesures d'impédance plus fines, effectuées récemment, ont conduit Epelboin et al [6] à préciser ce modèle en introduisant un chemin parallèle engendrant l'espèce $\text{Fe}(\text{OH}_2)_{\text{ads}}$ et catalysé par les ions SO_4^{2-} . Lorenz et al [7] ont proposé simultanément un modèle semblable, mais s'appuyant sur des mesures stationnaires, n'ont pu mettre en lumière le rôle des ions SO_4^{2-} . Ces modèles ont été établis à faible surtension et ne font pas intervenir explicitement le transport de matière ; dans ce domaine, il s'introduit seulement au niveau cathodique par la réduction de l'oxygène dissous :



En particulier, Newman et al [8] ont étudié la vitesse de corrosion d'une électrode tournante de fer en calculant la distribution de courant et de potentiel à l'interface. Ils ont montré qu'en écoulement turbulent (c'est-à-dire à une vitesse de rotation Ω suffisamment élevée) la vitesse de corrosion à la périphérie du disque n'était pas uniforme. A contrario, en écoulement laminaire, la vitesse de corrosion restait uniforme indiquant ainsi un contrôle de la corrosion par le transport de matière. Cependant, d'autres paramètres tels que le rayon de l'électrode ou la conductivité de la solution, peuvent jouer également sur l'uniformité de la vitesse de corrosion et, dans certains cas même, conduire à une passivation partielle. De même, avec une électrode à disque tournant, Caprani et al [9] ont montré que la variation de la vitesse de corrosion due à la réduction de l'oxygène dissous seule était proportionnelle à $R^{1/3}$ où R est le rayon du disque. Ceci

indique un blocage important de l'interface vis-à-vis de cette réaction cathodique.

L'influence du transport de matière sur le comportement anodique global a été surtout invoquée pour rendre compte du palier de dissolution, ainsi que du domaine de passivation.

Le modèle proposé par Epelboin et al [10] explique l'existence d'états stationnaires multiples en passivation et l'augmentation de la corrosion localisée à la surface du fer globalement passif par un couplage entre le transport de matière et les étapes de dissolution et passivation du métal. L'eau libre, présente dans les sels qui forment des couches adsorbées à la surface de l'électrode, jouerait, d'après [10], un rôle important dans la cinétique de dissolution et de passivation.

Newman et al [11] ont mis au point un modèle théorique traduisant la discontinuité de la transition entre l'état actif et l'état passif du fer, et proposé une expression mathématique du courant de dissolution dans ce domaine de potentiel. Ce modèle tient compte de la cinétique de transfert de charge à l'interface, de la chute ohmique et de la limitation par le transport de matière. Les courbes simulées sont semblables à celles obtenues expérimentalement par Gabrielli [12], mais prévoient l'existence d'un plateau de courant dans la région de passivation, ce qui n'a pas été observé. De même, Bech-Nielsen [13] a considéré que l'augmentation du courant dans l'étape de prépassivation correspondait à une réaction, parallèle aux étapes de dissolution active et dont la source serait l'adsorbat $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$.

En ce qui concerne la dissolution anodique des alliages, les modèles proposés dans la plupart des cas rendent compte des courbes stationnaires courant-potentiel. En revanche, si l'on simule les diagrammes d'impédance correspondants, on n'obtient pas qualitativement le même comportement que celui observé expérimentalement. Dans le cas des aciers au Fer-Chrome notamment, il faut augmenter de façon notable le degré de complexité des modèles pour simuler avec fidélité les diagrammes mesurés [14].

Les modèles de dissolution des alliages en général et des Fer-Chrome en particulier sont délicats à élaborer du fait de la coexistence dans la matrice de métaux dont les comportements propres envers la dissolution

sont différents. Sur ce point deux conceptions se dégagent pour expliquer le mécanisme de dissolution anodique des alliages :

- La première suppose que chaque élément constitutif de l'alliage conserve sa cinétique propre au sein de la matrice et que l'amélioration de la résistance à la corrosion s'explique par un enrichissement de la surface en l'élément s'activant le moins.
- Dans la seconde, on admet que la proximité d'atomes de natures différentes dans l'alliage modifie la cinétique de dissolution de chacun d'entre eux pris individuellement.

Les études entreprises jusqu'alors ont notamment porté sur l'influence de la teneur en chrome [15] sur les courbes stationnaires, ainsi que sur l'influence du pH. Une certaine similitude de comportement a d'ailleurs été rapportée entre le rôle de la teneur en chrome (aux faibles teneurs) et celui du pH (acidité faible) [16].

Il a été montré également [17] que la passivation de l'alliage se déroulait en deux étapes, même lorsque la teneur en chrome est élevée, et que l'on n'observe qu'un seul maximum sur la courbe stationnaire.

S'appuyant sur la thèse de l'enrichissement en chrome de la surface, Kolotyrkin [18] envisage la formation de couches de surface, de stabilité chimique croissante, issues de la dissolution préférentielle des composants les moins stables de l'alliage. En activité la dissolution débute par une dissolution préférentielle, puis après une période de contact entre l'alliage et la solution, elle fait place à une dissolution simultanée des deux composants.

A l'état passif, la dissolution, toujours selon Kolotyrkin [18], se déroulerait différemment qu'en activité ; il précise que le taux de dissolution partielle du fer serait 10 fois plus grand que celui du chrome.

Peu de travaux ont mentionné, dans le cas de la dissolution anodique des alliages Fe-Cr, l'existence d'une limitation même partielle par le transport de matière. Dans ce domaine Caprani et al [19] ont mis en évidence le blocage partiel de la surface réactionnelle vis-à-vis de la

diffusion et, d'autre part, l'existence de deux processus parallèles de dissolution, compétitifs, localisés spatialement et évolutifs. L'un est limité par le transport au moins partiellement, l'autre en est indépendant. Ces auteurs ont d'ailleurs pu dégager l'influence du chrome sur chacun de ces deux processus.

L'étude des phénomènes de corrosion des alliages, liés à l'existence d'un écoulement en haute vitesse, a été conduite sur d'autres bases : notamment, dans le cas de l'érosion corrosion, qui est une corrosion de type localisée, Heitz et al [20] ont invoqué la rupture du film passif sous l'action des turbulences et des contraintes imposées par l'écoulement du fluide. Cependant, les valeurs des contraintes de cisaillement exercées sur la couche passive sont très faibles et les caractéristiques mécaniques de cette dernière ne sont pas connues.

Une autre approche a été tentée pour rendre compte de phénomènes de corrosion localisée se produisant en milieu acide chaud et en écoulement sur différents types d'alliages [21]. Elle implique une perte de passivité locale du métal par un mécanisme analogue à celui établi pour le fer [10] et reposant sur l'existence d'un couplage entre le transport de matière anodique et les mécanismes d'activation et passivation.

Afin d'améliorer la compréhension de ces phénomènes de corrosion, nous nous sommes proposés de préciser, au cours de ce travail, le rôle du transport de matière anodique sur le fer et les alliages Fer-Chrome.

1. The first part of the document
describes the general situation
of the country and the
state of the economy.

2. The second part of the document
describes the state of the
economy and the
state of the country.

CHAPITRE II

METHODES

INTRODUCTION

Il est possible de décomposer une réaction hétérogène en plusieurs étapes. Ces différentes étapes sont caractérisées par leur vitesse ; la vitesse globale du phénomène qui se déroule à l'interface est déterminée par la vitesse la plus faible d'entre elles. Dans de nombreux cas, l'étape déterminante est le transport -par diffusion, convection et migration- si la solution est chargée, des substances qui réagissent ou qui sont issues de la réaction. Alors, la méthode stationnaire, à savoir le tracé des courbes $I(\Omega)$, reste la méthode de base. Lorsque le transport n'est pas le processus le plus lent, ou lorsqu'il représente une contribution faible à la vitesse globale, des méthodes non stationnaires s'avèrent indispensables. Nous décrirons donc successivement le principe de la méthode stationnaire de base puis celui des méthodes d'impédance électrochimique et électrohydrodynamique qui correspondent respectivement à une perturbation sinusoïdale du potentiel ou de la vitesse angulaire de l'électrode. La difficulté d'utiliser ces différentes méthodes vient de ce que nous aurons à traiter le cas des solutions concentrées pour lesquelles les paramètres du système (viscosité, coefficient de diffusion ...) peuvent être distribués spatialement, alors que les calculs ne sont menés à leur terme de façon quantitative que pour les solutions diluées. Nous donnerons cependant des éléments pour envisager l'extension de ces calculs aux solutions concentrées.

I. METHODE STATIONNAIRE

I.1. Surface uniformément réactive

I.1.1. Position du problème

Dans un mélange de deux constituants d'un écoulement, la distribution de concentration c_i de chaque espèce est donnée par l'équation dite de la diffusion convective :

$$\rho \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\text{grad}} c_i \right) = - \text{div} (\rho D_i \vec{\text{grad}} c_i) \quad (\text{II.1})$$

D_i coefficient de diffusion de l'espèce i

ρ densité du fluide

\vec{V} vitesse du fluide

où t est le temps et $D_i \text{ grad } c_i$ le flux de diffusion de l'espèce i .

Le flux d'une espèce j consommée ou apparue à l'interface métal-électrolyte se réduit à :

$$J_j = - D_j \left(\frac{\partial c_j}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (\text{II.2})$$

y est la distance normale au plan du disque.

L'équation de la diffusion convective s'écrit alors :

$$\rho \left(\frac{dc_i}{dt} + \vec{V} \cdot \vec{\text{grad}} c_i \right) = - \text{div} (\rho \cdot D_i \vec{\text{grad}} c_i) \quad (\text{II.3})$$

La vitesse \vec{V} résulte des équations de l'hydrodynamique, c'est-à-dire de l'équation de continuité et de l'équation de Navier-Stokes qui s'écrivent en l'absence de gradient de pression et de forces extérieures (forces de pesanteur par exemple)

$$\text{div } \rho \vec{V} = 0 \quad (\text{II.4})$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} = \frac{\nu}{\rho} \nabla^2 \vec{V} + \frac{\vec{V}}{\rho} \vec{\text{grad}} (\vec{V})$$

I.1.2. Solutions diluées

Dans le cas des solutions diluées et en régime laminaire ρ , ν et D restent constants dans la couche limite de diffusion. Les équations précédentes (II.3) et (II.4) se simplifient et on obtient, pour un grand nombre de types d'écoulement, la distribution de concentration $c(y)$ de laquelle on déduit, d'après (II.2), le flux J .

Si l'on prend pour conditions aux limites $c = 0$ à l'interface (palier de diffusion) et $c = c_{\infty}$ au sein de la solution, le flux de diffusion à la surface d'un disque tournant à la vitesse Ω est donné par la relation de Levitch [22] :

$$J = D.c_{\infty}.1,61.D^{1/3}.\Omega^{-1/2}.\nu^{1/6} \quad (II.5)$$

I.1.3. Solutions concentrées

Lorsque la concentration de l'espèce ionique intervenant dans le transport de matière varie dans un large domaine à l'intérieur de la couche de diffusion et que la valeur maximum n'est pas négligeable par rapport à celle des autres constituants du milieu, la solution est dite solution concentrée. Ceci implique qu'une variation de la concentration de cette espèce entraîne des variations notables de la densité ρ du fluide, de la viscosité ν et donc du coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce diffusante, d'après la relation de Stokes Einstein.

Par ailleurs, cette même espèce étant en concentration notable par rapport à la concentration totale des espèces présentes en solution, une partie du flux représente la contribution de la migration électrique, c'est-à-dire du déplacement des espèces ioniques sous l'effet du champ électrique \vec{E} . La vitesse limite \vec{v} prise par un ion de valence z_i dans le champ électrique \vec{E} est donnée par la relation :

$$\vec{v} = \left(\frac{D_i}{RT} F \right) . z_i \vec{E} \quad F \text{ est le Faraday}$$

où le 1er terme représente la mobilité de l'ion et le 2e terme la force exercée sur lui par le champ \vec{E} .

Le flux de migration électrique est égal à

$$\frac{D_i z_i}{RT} F E c_i \quad (II.6)$$

A titre d'exemple, dans le cas d'un électrolyte binaire, c'est-à-dire comportant deux constituants de concentrations c_1 et c_2 et de valences z_1 et z_2 et où seule l'espèce 1 donne lieu à un courant, l'équation de la diffusion convective relative à c_1 et c_2 s'écrit :

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial c_1}{\partial t} &= - \operatorname{div} (\rho c_1 \vec{V} - \rho D_1 g \vec{\operatorname{grad}} c_1 + \frac{D_1 z_1 \rho F E c_1}{RT}) \\ \rho \frac{\partial c_2}{\partial t} &= - \operatorname{div} (\rho c_2 \vec{V} - \rho D_2 g \vec{\operatorname{grad}} c_2 + \frac{D_2 z_2 \rho F E c_2}{RT}) \end{aligned} \quad (II.7)$$

M. Daguenet a montré [23] que le flux de l'espèce 1 peut être calculé, sans intégrer (II.7) et (II.4), en rendant adimensionnelles les grandeurs contenues dans ces équations :

$$c = c_\infty f(\xi, c_\infty)$$

$$\xi = \left(\frac{\Omega}{\eta_0 \rho_0} \right)^{1/2} y$$

Il a trouvé alors :

$$J_{y=0} = - \rho D_1 \left(\frac{\partial c_1}{\partial y} \right)_{y=0}$$

Soit :

$$J_{y=0} = - c_\infty D_{10} \rho_0^{3/2} \eta_0^{-1/2} \Omega^{1/2} \left(\frac{\partial f}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} F z_1 \left(1 + \frac{z_1}{z_2} \right) \quad (II.8)$$

- ρ_0, D_{10}, η_0 représentent les valeurs à l'interface de $\rho, D_1,$

- Notons que dans le cas d'une dissolution anodique, où c'est généralement l'élimination des produits de dissolution qui limite le courant il faut remplacer c_∞ dans (II.8) par la concentration à saturation du sel correspondant lorsque le palier de diffusion est atteint.

La relation (II.8) exprime que le flux limite de diffusion à la surface du disque $J_{y=0}$ est donc proportionnel à la racine carrée de la vite de rotation mais pas à c_{∞} puisque $(\frac{\partial f}{\partial \xi})_{\xi=0}$ dépend de ce paramètre.

En conclusion, il a été montré que, quelle que soit la concentration de l'espèce diffusante, il existait une relation de proportionnalité entre le flux limite de diffusion à la surface d'un disque tournant et la racine carrée de la vitesse angulaire de rotation. Ceci implique que la densité de courant limite de diffusion $I = z F J$ vérifie une relation de proportionnalité semblable.

1.2. Surfaces partiellement bloquées

Si la surface n'est pas uniformément réactive ou si le contrôle de courant n'est pas assuré en totalité par le transport de matière, il a été montré [24] que le courant mesuré à l'interface métal - solution obéit, quels que soient le potentiel et les valeurs de concentration des différents réactifs composant l'électrolyte, à une relation de la forme :

$$I = A + I_d = A + (\lambda^{-1} + \mu^{-1} \Omega^{-1/2})^{-1} \quad (II.9)$$

λ et μ étant des fonctions des concentrations et du potentiel imposé.

Le courant global I se présente donc comme égal à la somme de deux composantes d'origines différentes. Il nous faut séparer la part du transport de matière effectif de celle de la cinétique hétérogène à l'interface.

La relation (II.9), comme on l'a mentionné, peut s'interpréter par une cinétique mixte sur une surface uniformément réactive. D'après Levitch en effet [1], le courant en cinétique mixte pour un processus redox peut s'écrire :

$$I = \frac{1}{I_{cin}^{-1} + I_{diff}^{-1}} \quad (II.10)$$

où I_{cin} est la vitesse de la réaction correspondant à un transport de matière infiniment rapide, soit $kc_{\infty}e^{bV}$, et I_{diff} la valeur du courant limite de diffusion à la même vitesse angulaire Ω .

I_{cin} s'identifie alors à λ et I_{diff} à $\mu\Omega^{1/2}$, où μ est le coefficient de proportionnalité calculé par Levitch.

Cependant, la relation (II.9) peut aussi s'interpréter par une cinétique purement diffusionnelle sur une surface partiellement bloquée, constituée de sites actifs dont la distance relative est faible devant l'épaisseur de la couche de diffusion. Enfin, cette même relation -et c'est le cas le plus délicat- peut traduire l'existence d'une cinétique mixte sur une surface partiellement bloquée.

Si la surface présente un grand nombre de sites actifs de rayon r_1 dont les centres sont distants de plus de $2r_2$, il faut considérer deux situations :

a) les sites actifs sont indépendants ($\psi \sim 1$)

Ceci revient à dire que la distance $2r_2$ est suffisamment grande pour que le courant de diffusion sur chaque site ne soit pas influencé par les sites actifs voisins.

A partir de la connaissance du courant sur un site circulaire [23] il a été déduit [25] que pour un grand nombre de sites actifs le courant de diffusion I_d est encore proportionnel à $\Omega^{1/2}$:

$$I_d = 0,88 (1 - \psi) \left(\frac{R}{r_1}\right)^{1/3} \cdot I_{Levitch} \quad (II.11)$$

où $\psi = 1 - \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2$, est la fraction inactive de la surface totale. On notera $I_{Levitch}$, I_L .

b) les sites ne sont pas indépendants $0 < \psi < 0,8$

On a alors $2r_2 \sim \delta_{Levitch}(\delta_L)$ et la couche de diffusion ne présente pas de discontinuités, δ_L est l'épaisseur de la couche de diffusion.

D'après le modèle de Landsberg [26], le courant limite de diffusion d'une électrode partiellement bloquée est donné par la relation :

$$I_d^{-1} = I_L^{-1} \left[1 + \frac{\Sigma A_n}{\delta} \operatorname{th} \frac{\chi_n \delta_L}{r_2} \right] \quad (\text{II.12})$$

où A_n est proportionnel à $2r_2$. Le rapport de proportionnalité calculé par Landsberg dépend de r_1/r_2 et donc de ψ .

χ_n représente la valeur du zéro d'ordre n de la fonction de Bessel du 1er degré.

Si l'on distingue deux domaines de vitesse, l'équation (II.12) peut se simplifier :

b.1) faibles vitesses de rotation

La couche de diffusion est épaisse et $\delta_L \gg r_2$, alors $\operatorname{th} \frac{\chi_n \delta_L}{r_2} \neq 1$ et on obtient

$$I_d^{-1} = I_L^{-1} \left(1 + \frac{\Sigma A_n}{\delta_L} \right)$$

soit

$$I_d^{-1} = I_L^{-1} + \frac{\Sigma A_n}{ZDFC_\infty} \quad (\text{II.13})$$

Cette équation représente une droite affine parallèle à la droite de Levitch.

b.2) grandes vitesses de rotation

La couche de diffusion δ_L devient mince, $\delta_L \ll r_2$; alors $\operatorname{th} \frac{\chi_n \delta_L}{r_2} \sim \frac{\chi_n \delta_L}{r_2}$ et on a

$$I_d^{-1} = I_L^{-1} \left(1 + \frac{\Sigma A_n \chi_n}{r_2} \right)$$

soit

$$I_d^{-1} = I_L^{-1} + \frac{\Sigma A_n \chi_n}{ZDFC_\infty} \cdot \delta_L \quad (\text{II.14})$$

δ_L étant proportionnel à $\Omega^{-1/2}$, l'équation (II.14) représente une droite passant par l'origine.

Ainsi les relations (II.13) et (II.14) permettent de donner une représentation de l'interface, en figure (II.1), dans tout le domaine de vitesse. Le modèle de Landsberg a été amélioré récemment par Etman, Levart et Schuhmann [27] qui ont effectué une intégration numérique de l'équation de transport de matière.

A titre d'exemple on peut essayer de se représenter des interfaces répondant aux hypothèses formulées ci-dessus. Sur une électrode inerte (Pt) les blocages peuvent survenir par suite de l'adsorption de substances organiques polluantes. Sur des surfaces qui évoluent et dans le cas d'un blocage de type sites distants, la surface peut être le siège d'attaques localisées : piqûres, attaques intergranulaires. Si la densité de courant varie macroscopiquement sur l'interface par suite de couplage entre les différents processus la diffusion et la chute ohmique, la surface, alors, n'est pas uniformément réactive.

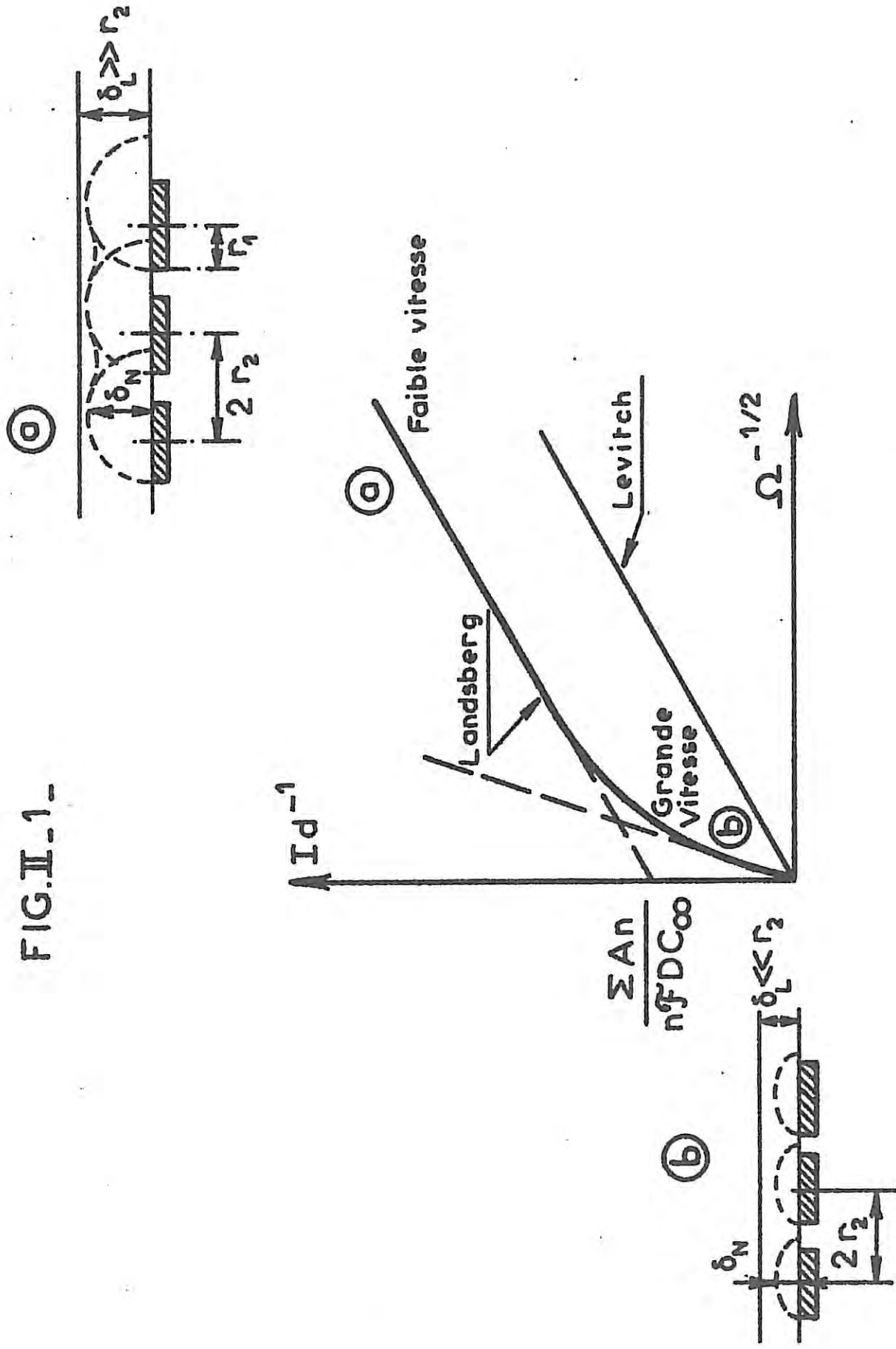
Dans le cas d'une attaque homogène de la surface, sur laquelle plusieurs réactions s'effectuent, on peut admettre qu'il existe un partage de la surface en divers types de sites, chaque type de sites étant le siège d'une réaction particulière ; on suppose qu'il se crée une distribution statistiquement homogène à l'échelle atomique des sites. Ceux ne consommant pas -ou bien, où n'apparaît pas- l'espèce diffusante, se comporteraient comme inactifs ou bloqués vis-à-vis de la diffusion.

II. METHODES NON STATIONNAIRES

La principale limitation de la méthode stationnaire est qu'elle suppose la connaissance de D_i , c_i (ou c_i^{∞}), de z et éventuellement de la surface active effective - ν peut être ν_{sat} déterminé indépendamment par mesure viscosimétrique. Par ailleurs, elle ne renseigne évidemment que sur l'étape la plus lente.

Ceci nous a amenés à envisager l'emploi de méthodes électrochimique

FIG. II - 1 -



Variation de I_d^{-1} , inverse du courant diffusif avec $\Omega^{-1/2}$. Schématisation du blocage de l'interface ; r_1 rayon d'un site, $2r_2$ distance entre les milieux de deux sites voisins.

non stationnaires fondées sur l'analyse de la réponse d'une grandeur observable du système à la perturbation d'une autre grandeur.

Compte tenu de ce qui précède, l'état du système électrochimique pourra être complètement défini par une fonctionnelle de la forme :

$$F(I, V, \Omega) = 0 \quad (\text{II.15})$$

où I est le courant mesuré à l'interface, V le potentiel imposé et Ω la vitesse de rotation de l'électrode.

L'état du système est donc contrôlé en imposant un Ω donné et une polarisation qui est fixée en utilisant un galvanostat (quand $V = g_1(I, \Omega)$) ou un potentiostat (quand $I = g_2(V, \Omega)$). La relation qui lie les dérivées partielles de ces trois variables peut s'écrire :

$$\frac{\partial \Omega}{\partial I} \Big|_V = - \frac{\partial \Omega}{\partial V} \Big|_I \cdot \frac{\partial V}{\partial I} \Big|_\Omega \quad (\text{II.16})$$

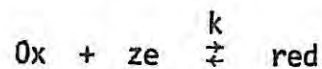
En régime de perturbation sinusoïdale de faible amplitude, les dérivées partielles impliquées dans l'équation (II.16) expriment des impédances complexes qui peuvent être facilement mesurées ; d'autre part, dans ce cas, les équations peuvent être linéarisées. Ainsi, une perturbation sinusoïdale de faible amplitude peut être superposée à la valeur de Ω en régime stationnaire donnant lieu à une réponse sinusoïdale du courant I , le potentiel V étant maintenu constant. Dans ce cas, la fonction de transfert que l'on peut définir $\frac{\partial \Omega}{\partial I} \Big|_V$ est l'impédance électrohydrodynamique mesurée en mode de contrôle potentiostatique. De la même façon $\frac{\partial \Omega}{\partial V} \Big|_I$ est défini comme l'impédance électrodynamique mesurée en mode de contrôle galvanostatique et $\frac{\partial V}{\partial I} \Big|_\Omega$ est l'impédance électrochimique classique mesurée à Ω constant dans les deux modes potentiostatique et galvanostatique.

Nous allons décrire maintenant les deux méthodes d'impédance (électrochimique et électrohydrodynamique) et montrer quelles informations supplémentaires elles peuvent apporter sur le transport de matière.

II.1. Impédance électrochimique

Cette méthode consiste à superposer au potentiel de l'interface une modulation de potentiel ΔV sinusoïdale. La vitesse de rotation de l'électrode étant maintenue constante, les conditions hydrodynamiques n'évoluent pas. L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique $\frac{\Delta V}{\Delta I}$ permet de rendre compte des différents processus diffusifs et réactionnels présents à l'interface.

Pour une réaction redox d'ordre q ,



mettant en jeu z électrons avec une constante de vitesse k , le courant global s'écrit :

$$I = z F k c_i^q e^{bV} = - D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (\text{II.17})$$

où c_i est la concentration à l'interface de l'espèce i , b le coefficient de Tafel et V le potentiel de l'électrode par rapport au potentiel d'équilibre.

Compte tenu de la courbure locale de la caractéristique $I(V)$ stationnaire et afin de rester dans des conditions de linéarité, il est nécessaire d'imposer un signal ΔV suffisamment faible. En différenciant l'expression (II.17), on obtient pour l'impédance :

$$\frac{\Delta V}{\Delta I} = \frac{1}{z F k b c_i^q e^{bV}} - \frac{q}{b c_i} \frac{\Delta c}{\Delta I} \quad (\text{II.18})$$

Le premier terme est indépendant de la fréquence et se comporte comme une résistance dite résistance de transfert de charge et notée R_T .

Le second terme varie avec la fréquence de modulation et traduit la relaxation de concentration à l'intérieur de la couche de diffusion. Ce terme est appelé impédance de diffusion et noté Z_D .

L'existence d'une charge d'espace conduit à introduire une capacité dite de double couche C_D . On est donc amené à représenter l'interface en

termes de schéma électrique. La capacité de double couche est en parallèle sur l'impédance faradique Z_F , comportant en série R_T et Z_D , l'ensemble étant en série avec R_e résistance d'électrolyte (Fig. II.2).

Les diagrammes obtenus après corrélation des signaux ΔV et ΔI sont portés dans le plan complexe. Ainsi, les différents éléments du schéma électrique équivalent à l'interface peuvent fournir une indication sur les processus s'y déroulant :

- à partir de R_T on peut obtenir des renseignements sur le transfert d'électrons au niveau de l'interface, le produit $R_T I$ donnant le coefficient de Tafel. On peut aussi évaluer la surface réactionnelle effective.

- les variations de Z_D traduisent le phénomène se déroulant, en volume, dans la couche de diffusion et permettent notamment de déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive.

Dans l'hypothèse où le courant dépend d'autres paramètres (recouvrements d'adsorbats ...) [5, 28], il peut s'ajouter des boucles capacitives ou inductives aux diagrammes. L'analyse de ces derniers avec la fréquence et la comparaison avec les modèles stationnaires permettent d'envisager un dénombrement des adsorbats et d'en calculer les constantes de temps de relaxation.

Ainsi, l'analyse de l'impédance électrochimique $\frac{\Delta V}{\Delta I}$ avec la fréquence rend compte de l'ensemble des processus associés au passage du courant à travers l'interface, et pas seulement du plus lent comme pour les méthodes stationnaires.

En cinétique mixte, l'impédance électrochimique garde une valeur finie même si la fréquence σ tend vers zéro. En revanche, sur le palier de diffusion, elle tend vers l'infini lorsque la fréquence σ tend vers zéro. L'impédance de diffusion s'identifie alors à une impédance de Warburg [29]

$$Z_W \propto (j\sigma/D)^{-1} \quad (II.19)$$

représentable dans le plan complexe par une droite de pente 45°.

II.1.1. Impédance de diffusion en solution diluée

D'après (II.19) Z_W tend vers l'infini quand $\sigma \rightarrow 0$; or l'expérience montre que pour des courants inférieurs au courant de palier de diffusion la pente $\frac{\Delta V}{\Delta I}$ de la caractéristique $I(V)$ reste finie : ceci tient au fait que l'expression de l'impédance de Warburg a été établie en l'absence de convection. L'intégration de l'équation de la diffusion convective complète a été effectuée au Laboratoire [30] et l'expression de l'impédance de diffusion ainsi obtenue rend compte de l'expérience dans tout le domaine de fréquence ; en posant

$$\Delta c^* = |\Delta c| \exp(j\omega t) \quad (II.20)$$

avec les conditions aux limites suivantes

$$|\Delta c| \rightarrow 0 \quad \text{quand } y \rightarrow \infty \quad (II.21)$$

$$|\Delta c| = |\Delta c_0| \quad \text{quand } y \rightarrow 0$$

la quantité $\frac{\Delta c_0}{\Delta I}$ trouvée est de la forme :

$$\frac{R_d}{3^{1/3}} \cdot \frac{(1,877 + 1,23 j p S_c^{1/3})^{1/2}}{1 + 1,23 j p S_c^{1/3}} \quad (II.22)$$

$$\text{où } p = \frac{\sigma}{\Omega_0} \quad \text{et } S_c = \frac{v}{D}$$

II.1.2. Impédance de diffusion en solution concentrée

Le calcul de l'impédance de diffusion a été effectué par Keddam [5] en supposant que le coefficient de diffusion moléculaire varie de façon exponentielle avec la concentration :

$$D = D_1 \exp(-\lambda c) \quad (II.23)$$

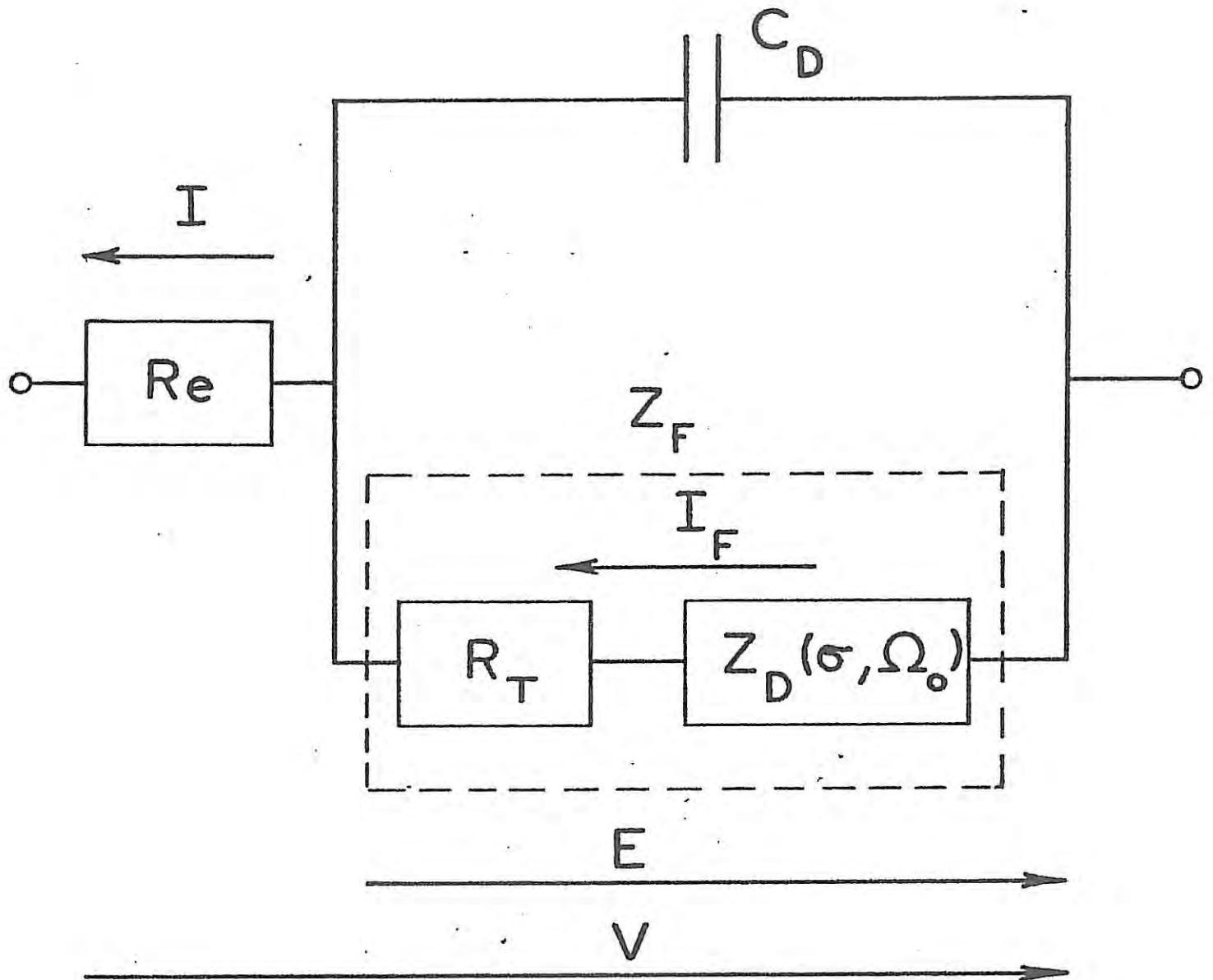


FIGURE II-2

Schéma électrique équivalent à l'interface métal-électrolyte

- R_e : résistance d'électrolyte
- R_T : résistance de transfert de charge
- Z_D : impédance de diffusion
- Z_F : impédance faradique
- C_D : capacité de double couche

Compte tenu de la solution stationnaire :

$$c(y) = -\frac{1}{\lambda} \operatorname{Log} \frac{|\lambda y + A|}{B} \quad (\text{II.24})$$

On trouve :

$$D(y) = D_1 \frac{|\lambda y + A|}{B} \quad (\text{II.25})$$

$$\text{En posant } \xi = |\lambda y + A| \text{ et } \phi = \frac{\Delta c}{\Delta c_0},$$

l'équation du transport de matière devient :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial \phi}{\partial \xi} - j \frac{\phi \sigma B}{\xi D_1 \lambda^2} = 0 \quad (\text{II.26})$$

Il suffit alors de faire le changement de fonction $\phi = Y \frac{\xi_0}{\xi}$ pour trouver

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial \xi^2} - \frac{j \sigma B}{\xi D_1 \lambda^2} \cdot Y = 0 \quad (\text{II.27})$$

La solution de l'équation (II.27) [31] conduit à l'expression de Δc suivante :

$$\Delta c(\xi, t) = \Delta c_0 \xi_0 \xi^{-1/2} Z_1 \{2(j^3 \sigma B \xi / D_1 \lambda^2)^{1/2}\} \quad (\text{II.28})$$

Z_1 est la fonction de Bessel d'indice 1, combinaison linéaire de fonctions de 1ère et 2ème espèce.

Dans le cas présent, on ne peut pas trouver d'équivalent algébrique simple dans tout le domaine de fréquence (Cf. équation (II.28)) car l'argument n'est plus imaginaire pur mais complexe.

Notons encore que la fréquence réduite $\xi B / D_1 \lambda^2$ n'est pas entièrement déterminée puisque la résolution des équations de l'hydrodynamique n'ayant pas été faite simultanément, on ne connaît pas la valeur de δ , épaisseur effective de la couche hydrodynamique contenue dans les constantes A et B.

Il est donc nécessaire d'introduire une nouvelle méthode qui permette d'analyser la réponse en courant ΔI due au transport de matière. Cette méthode, dite de l'impédance électrohydrodynamique, repose sur l'analyse en fréquence de la réponse ΔI à une perturbation $\Delta\Omega$ de la vitesse de rotation Ω de l'électrode.

II.2. Impédance électrohydrodynamique

La méthode d'impédance électrohydrodynamique est une méthode nouvellement mise au point et récemment développée. Elle a été introduite par Brukenstein et al [32, 33]. Les premiers travaux ont été effectués au courant limite de diffusion ; depuis, les différentes études -dont certaines faites au Laboratoire- réalisées en cinétique mixte [34-36], n'ont fait que confirmer, par les résultats obtenus, l'intérêt de cette méthode qui permet d'accéder à des paramètres tel que le nombre de Schmidt et donc le coefficient de diffusion de l'espèce diffusante.

Sur le plan théorique, les développements mathématiques rencontrés dans la littérature ne permettaient pas de rendre compte de façon quantitative des résultats expérimentaux ; c'est pourquoi, afin d'appliquer la méthode à nos travaux sur l'influence du transport de matière sur la dissolution anodique du fer et des alliages fer-chrome, nous avons dû effectuer les calculs nécessaires à l'obtention d'une expression analytique de cette impédance.

Comme nous l'avons vu précédemment, il est nécessaire, lorsqu'on étudie les processus électrochimiques se produisant à un interface métal - électrolyte, de traiter différemment la résolution mathématique selon que les solutions employées sont diluées ou concentrées. Compte tenu de la complexité des équations, nous allons proposer une formulation mathématique conduisant à une expression analytique de l'impédance électrohydrodynamique pour des solutions diluées, quel que soit le mode de régulation utilisé pour une réaction redox. Suivant le type de cinétique et le nombre d'étapes élémentaires de la réaction se déroulant à l'interface, la fonction de transfert $\frac{\partial I}{\partial \Omega}$ devra faire l'objet d'un nouveau calcul.

Pour tester la validité de l'expression analytique de l'impédance pour une réaction redox, nous effectuerons une étude expérimentale avec le couple ferri-ferrocyanure de potassium en milieu KCl molaire et glucose molaire puis avec le système triiodure - iodure I^3^-/I^- .

En ce qui concerne la formulation mathématique, le problème revient à rechercher l'expression analytique de l'impédance électrohydrodynamique $Z_{EHD} = \frac{\partial \Omega}{\partial S}$, Ω étant la vitesse de rotation de l'électrode et S le signal électrique caractérisant l'interface, à savoir I ou V .

Si la perturbation de vitesse de rotation $d\Omega$ est suffisamment faible pour que les conditions de linéarité soient remplies, alors on peut écrire :

$$\begin{aligned}\Omega &= \Omega_0 + d\Omega \\ v &= v_0 + dv \\ c &= c_0 + dc \\ s &= s_0 + ds\end{aligned}$$

Nous avons donc à chercher les expressions de trois fonctions de transfert :

$$z_H = \frac{dv}{d\Omega} \quad ; \quad z_T = \frac{dc}{dv} \quad ; \quad z_e = \frac{ds}{dc}$$

L'expression de l'impédance électrohydrodynamique sera simplement :

$$(Z_{EHD})^{-1} = z_H \cdot z_T \cdot z_e$$

II.2.1. Expression de la fonction de transfert caractéristique de l'écoulement z_H

L'écoulement laminaire d'un fluide newtonien au voisinage d'un disque tournant a été étudié en régime stationnaire par Von Karman [37] puis par Cochran [38].

La composante normale de la vitesse stationnaire du fluide est donnée par l'expression

$$v_0 = (\Omega_0 \nu)^{1/2} H_0(\eta) \tag{II.29}$$

où $\eta = \left(\frac{\Omega}{\nu}\right)^{1/2} y$

Pour η petit :

$$H_0(\eta) = - 0,51023 \eta^2 + 0,3333 \eta^3 - 0,10267 \eta^4 \quad (\text{II.30})$$

Dans la suite des calculs nous nous limiterons au premier terme du développement.

Sparrow et Gregg [39] ont analysé le problème de l'écoulement non stationnaire au voisinage d'un disque tournant, c'est-à-dire dans le cas où la vitesse de rotation angulaire est une fonction du temps. La composante normale de la vitesse instantanée s'écrit sous la forme d'une série :

$$v = (\Omega\nu)^{1/2} \{H_0(\eta) + \beta_1 H_1(\eta) + \beta_2 H_2(\eta) + \dots\} \quad (\text{II.31})$$

avec $\beta_1 = \left(\frac{d\Omega}{dt}\right) / \Omega^2$ et $\beta_2 = \left(\frac{d^2\Omega}{dt^2}\right) / \Omega^3$

Pour η petit nous avons $H_1(\eta) = a_1 \eta^2$

Tokuda et Bruckenstein [34] ont déterminé les valeurs de a_1 à partir des résultats donnés dans [32, 34] :

$$\begin{aligned} a_1 &= 0,204835 \\ a_2 &= - 0,023112 \end{aligned}$$

Considérons le cas d'une modulation sinusoïdale de la vitesse de rotation, soit :

$$\begin{aligned} d\Omega &= \Delta\Omega \exp j\sigma t \\ \Omega &= \Omega_0 (1 + \epsilon_1 \exp j\sigma t) \quad \text{avec} \quad \epsilon_1 = \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} \end{aligned}$$

La composante normale de la vitesse instantanée s'écrit :

$$v = v_0 \left\{ 1 + \frac{3}{2} \epsilon_1 (1 - 0,26 p j - 0,03 p^2) \exp j\sigma t \right\} \quad (\text{II.32})$$

Ainsi que le montrent Albery et al [40] pour les faibles valeurs de p , pour lesquelles l'expression précédente est valable, nous pouvons considérer que les termes entre crochets constituent le développement limité d'une exponentielle :

$$v = v_0 \left\{ 1 + \frac{3}{2} \varepsilon_1 \exp(j\omega t - 0,26 p) \right\} \quad (\text{II.33})$$

L'expression de la fonction de transfert caractéristique de l'écoulement est donc :

$$z_H = \frac{3}{2} \frac{v_0}{\Omega_0} \exp(-0,26 p j) \quad (\text{II.34})$$

II.2.2. Expression de la fonction de transfert caractéristique du transport de matière par diffusion et convection

L'équation non stationnaire de la diffusion convective s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - v(y) \frac{\partial c}{\partial y} \quad (\text{II.35})$$

avec $v(y) = v_0(y) + dv$

La perturbation étant sinusoïdale, nous pouvons écrire :

$$dv = \Delta v \exp(j\omega t)$$

soit

$$v(y) = v_0(y) (1 + \varepsilon_2 \exp(j\omega t))$$

$$\text{avec } \varepsilon_2 = \frac{\Delta v}{v_0}$$

Considérons les variables adimensionnelles habituellement utilisées pour résoudre ce type de problème :

$$x = 3^{1/3} \frac{y}{\delta_N}$$
$$\mu = \frac{c_\infty - c}{c_\infty}$$

$$\text{avec } \delta_N = 1,81 S_c^{1/3} \left(\frac{v}{\Omega_0}\right)^{1/2}$$

La valeur $3^{1/3}$ du coefficient a été choisie afin de faire disparaître tout coefficient numérique de l'équation de la diffusion convective :

$$3^{-2/3} \frac{\delta_N^2}{D} \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + x^2 \frac{\partial u}{\partial x} (1 + \epsilon_2 \exp j\sigma t) \quad (\text{II.36})$$

L'équation stationnaire a pour solution :

$$u_0(x) = u_0(0) \frac{\int_x^\infty \exp(-\frac{\xi^3}{3}) d\xi}{\int_0^\infty \exp(-\frac{\xi^3}{3}) d\xi}$$

Nous avons

$$u(x) = u_0(x) + \Delta u(x) \exp(j\sigma t)$$

Posons :

$$\Delta u(x) = \frac{u_0(0)}{\int_0^\infty \exp(-\frac{\xi^3}{3}) d\xi} \cdot \epsilon_2 \cdot \phi(x)$$

L'équation (II.36) s'écrit alors :

$$j3^{-2/3} \sigma \frac{\delta_N^2}{D} \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + x^2 \frac{\partial \phi}{\partial x} - x^2 \exp(-\frac{1}{3} x^3) \quad (\text{II.37})$$

Posons :

$$\phi = \phi \exp(-\frac{x^3}{6}) \quad \text{et} \quad s = 3^{-2/3} \sigma \frac{\delta_N^2}{D} = 1,57 \text{ pS}_c^{1/3}$$

alors :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - (x - \frac{1}{4} x^4 + s)\phi - x^2 \exp(-\frac{1}{6} x^3) = 0 \quad (\text{II.38})$$

Nous cherchons à résoudre cette équation dans la couche limite de diffusion donc dans une région où x est faible. Nous pouvons, comme cela a déjà été fait dans des travaux antérieurs, négliger x^4 devant x [41, 42].

L'équation s'écrit alors :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + (x + s)\phi - x^2 \exp\left(-\frac{1}{6}x^3\right) = 0 \quad (\text{II.39})$$

L'équation sans second membre est une équation d'Airy.

Posons $\phi = A_1 \{x + s\} \cdot k$

L'équation se ramène à une équation différentielle du premier ordre en k'

$$A_1 \{x + s\} k'' + 2A_1' \{x + s\} k' - x^2 \exp\left(-\frac{1}{6}x^3\right) = 0 \quad (\text{II.40})$$

L'équation sans second membre a pour solution

$$(A_1 \{x + s\})^{-2}.$$

Posons $k' = (A_1 \{x + s\})^{-2} Y$

D'où $Y' = A_1 \{x + s\} x^2 \exp\left(-\frac{1}{6}x^3\right)$ (II.41)

et $Y = \int_0^x A_1 \{\xi + s\} \xi^2 \exp\left(-\frac{1}{6}\xi^3\right) d\xi + K_1(s)$ (II.42)

$$k = \int_0^x (A_1 \{\xi + s\})^{-2} \left[\int_0^\xi A_1 \{\xi' + s\} \xi'^2 \exp\left(-\frac{1}{6}\xi'^3\right) d\xi' + K_1(s) \right] d\xi + K_2(s) \quad (\text{II.43})$$

Finalement :

$$z_T = -\frac{c_\infty - c_0(x)}{\kappa} \cdot \frac{1}{v_0} \cdot \exp\left(-\frac{x^3}{6}\right) A_1 \{x + s\} \cdot k \quad (\text{II.44})$$

avec $\kappa = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\xi^3}{3}\right) d\xi = 1,288$

La perturbation de concentration tend vers zéro lorsqu'on s'éloigne de l'électrode. Cette condition aux limites ($\phi \rightarrow 0$ lorsque $x \rightarrow \infty$) est réalisée lorsque :

$$K_1(s) = - \int_0^{\infty} A_1\{\xi + s\} \xi^2 \exp\left(-\frac{1}{6} \xi^3\right) d\xi \quad (\text{II.45})$$

L'expression de $\Delta c(x)$ est connue lorsque l'on connaît $c_0(x)$ et $K_2(s)$. $c_0(x)$ est fixé par le choix du point de polarisation sur la courbe courant tension et $K_2(s)$ dépend des conditions aux limites imposées à l'interface par le mode de régulation.

L'équation de la diffusion convective étant une équation différentielle du second ordre, toute solution pourra être représentée comme la combinaison linéaire de deux solutions particulières linéairement indépendantes.

Choisissons comme première solution celle qui correspond à une concentration constante à l'interface : dans ce cas

$$K_2(s) = 0 \quad (\text{II.46})$$

soit $\Delta c_1(x,s)$ la solution correspondante.

Choisissons comme seconde solution particulière celle qui correspond à un gradient de concentration constant à l'interface.

Cette condition s'écrit :

$$K_2(s) = - \frac{K_1(s)}{A'_s\{s\}A_i\{s\}}$$

soit $\Delta c_2(x,s)$ la solution correspondante.

La solution générale du problème est alors :

$$\Delta c_3(x,s) = A\Delta c_1(x,s) + B\Delta c_2(x,s)$$

avec la condition $A + B = 1$ imposée par l'état stationnaire. Les valeurs de A et B vont dépendre du mode de régulation choisi et de la cinétique électrochimique.

II.2.3. Expression de la fonction de transfert caractéristique du processus électrochimique

Recherchons les relations permettant d'exprimer, pour une perturbation $\Delta\Omega$, la réponse en potentiel ΔV en régulation galvanostatique ($I_t = \text{cste}$) et la réponse en courant ΔI_t en régulation potentiostatique ($V = \text{cste}$) en fonction de $\Delta c_3(x,s)$.

Considérons le cas particulier d'une réaction redox pour laquelle $D_{\text{oxydation}} = D_{\text{réduction}}$.

A l'interface nous pouvons écrire :

$$- D \frac{\partial c}{\partial y} \Big|_0 = K c(o) - K' (c_\infty - c(o)) \quad (\text{II.48})$$

où K et K' sont les paramètres liés aux vitesses de réaction.

En termes d'accroissements :

$$- D \frac{\partial \Delta c}{\partial y} \Big|_0 = (K + K') \Delta c(o) + \frac{\Delta E}{R_T} \quad (\text{II.49})$$

avec $R_T = [c(o) \frac{\partial K}{\partial E} - (c_\infty - c(o)) \frac{\partial K'}{\partial E}]^{-1}$

et E est le potentiel de l'interface.

D'après le schéma électrique (Fig. II.2), E est lié aux grandeurs électriques mesurables par les relations :

$$dV = dE + R_E dI_t \quad (\text{II.50})$$

$$dI_t = dI (1 + j\omega C_D Z_F) \quad (\text{II.51})$$

Considérons le cas d'une régulation galvanostatique ($dI_t = 0$). D'après les relations précédentes nous avons

$$dV = dE, \quad dI = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \Delta c}{\partial y} \Big|_0 = 0$$

Le gradient de concentration étant constant à l'interface, soit

$c_2(x,s) = c_0(x) + \Delta c_2(x,s) \exp(j\omega t)$ la concentration au voisinage de l'interface.

En appliquant la relation (II.49) nous pouvons écrire :

$$\Delta V = - R_T (K + K') \Delta c_2(0,s) \quad (II.52)$$

La fonction de transfert z_T pour $x = 0$ s'écrit alors simplement :

$$z_T = - \frac{c_\infty - c_0(0)}{\kappa} \cdot \frac{1}{V_0} \cdot \frac{K_1(s)}{A_1'(s)} \quad (II.53)$$

et
$$z_e = - R_T (K + K') \quad (II.54)$$

Finalement, on obtient :

$$z = \left. \frac{\partial V}{\partial \Omega} \right|_{I_t} = \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{\Omega_0} \cdot \exp(-0,26 p j) \right) \left(- \frac{c_\infty - c_0(0)}{\kappa} \cdot \frac{K_1(s)}{A_1'(s)} \right) (-R_T(K+K')) \quad (II.55)$$

On a représenté les variations de $\frac{K_1(s)}{A_1'(s)}$ en fonction de $pS_C^{1/3}$ sur la figure II.3. Les détails des calculs numériques et les représentations de z_H , z_T , z_e figureront dans [42].

La fonction de transfert caractéristique du processus électrochimique z_e est une constante réelle qui n'apporte donc aucun déphasage. Ainsi, quelle que soit la réaction redox et le point de polarisation choisi sur la courbe courant tension, toutes les impédances électrohydrodynamiques normalisées $\frac{Z_{EHD}(\sigma)}{Z_{EHD}(0)}$ sont identiques (Fig. II.4). Avec cette méthode de mesure il est donc possible de déduire le nombre de Schmidt des diagrammes sans avoir à faire d'hypothèse sur la cinétique de la réaction redox.

Considérons maintenant le cas d'une régulation potentiostatique ($dV = 0$).

Les différentielles totales du courant traversant le système électrochimique et du courant traversant l'interface s'écrivent :

$$dI_t = \left. \frac{\partial I_t}{\partial \Omega} \right|_V d\Omega + \left. \frac{\partial I_t}{\partial V} \right|_\Omega dV \quad (II.56)$$

$$dI = \left. \frac{\partial I}{\partial \Omega} \right|_E d\Omega + \left. \frac{\partial I}{\partial E} \right|_\Omega dE \quad (II.57)$$

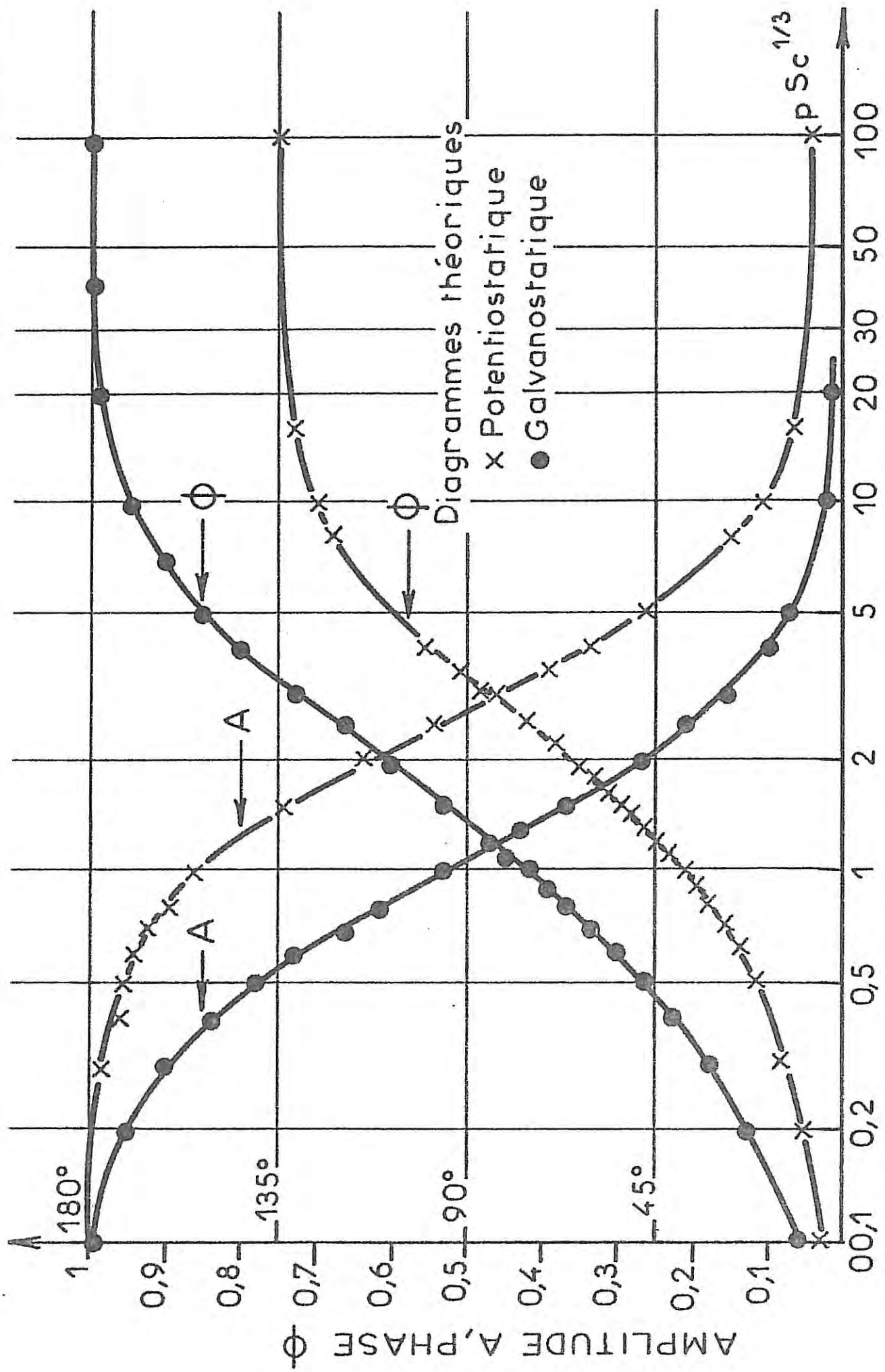
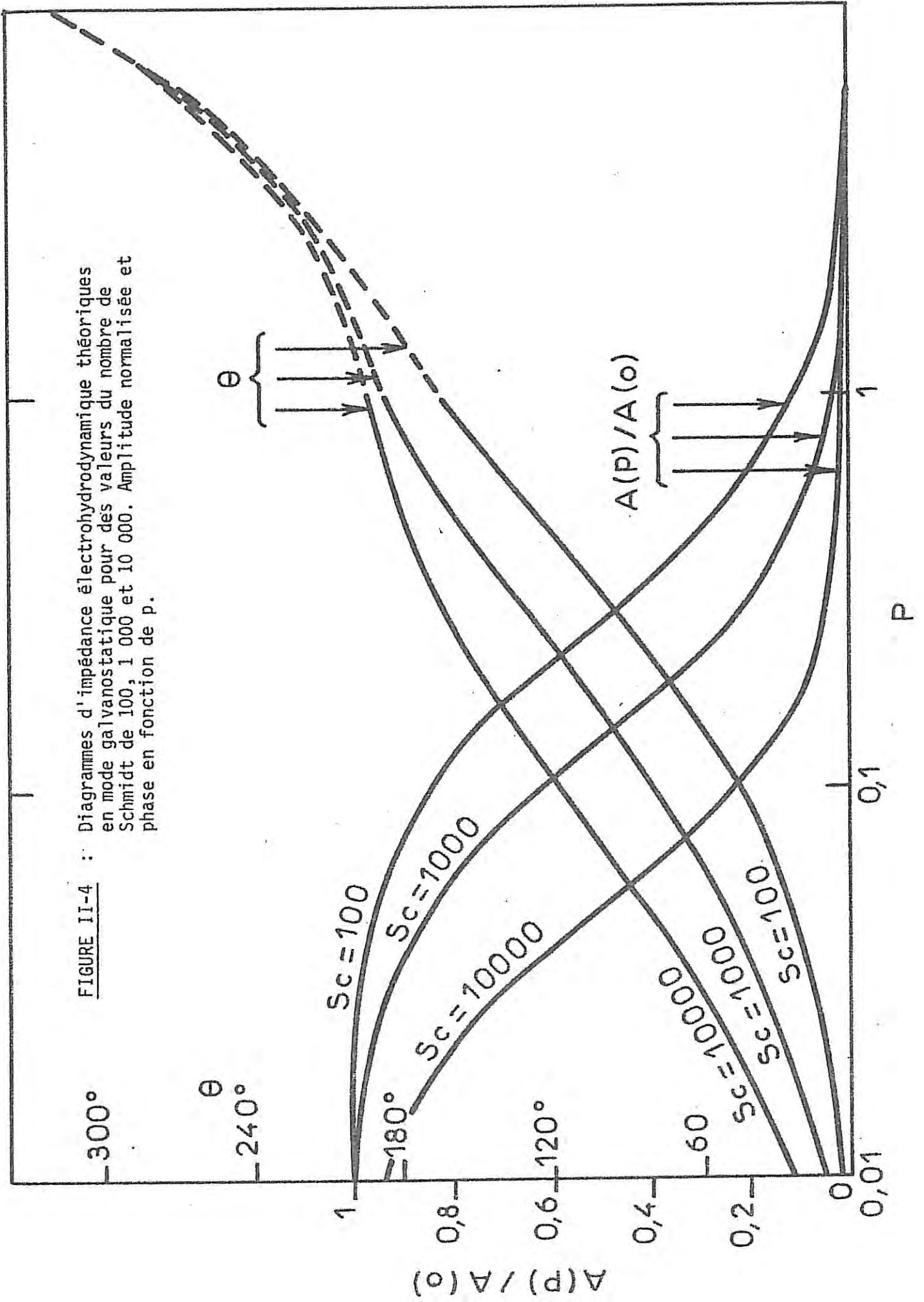


FIG. II.3

Diagrammes d'impédance électrohydrodynamique en représentation de Bode.

FIGURE II-4 : Diagrammes d'impédance électrohydrodynamique théoriques en mode galvanostatique pour des valeurs du nombre de Schmidt de 100, 1 000 et 10 000. Amplitude normalisée et phase en fonction de p .



D'après les relations (II.50) et (II.51) et puisque $dV = 0$, on obtient :

$$dI_t = \frac{\partial I_t}{\partial \Omega} \Big|_V \left[\frac{dI_t}{1 + j\omega C_D Z_F} - \frac{\partial I}{\partial E} \Big|_{\Omega} (-R_E dI_t) \right] \frac{1}{\left(\frac{\partial I}{\partial \Omega} \right) \Big|_E} \quad (II.58)$$

Par définition

$$\frac{\partial I}{\partial E} \Big|_{\Omega} = Z_F$$

$$\frac{\partial I}{\partial \Omega} \Big|_E = \frac{\partial I_t}{\partial \Omega} \Big|_V \cdot \frac{Z}{Z_F} \quad (II.59)$$

A l'aide de cette relation nous pouvons aisément passer des grandeurs électriques mesurables (V, I_t) aux grandeurs électriques de l'interface (E, I).

Considérons la condition théorique $\delta E = 0$; soit $c_3(y, \sigma)$ le champ de concentration correspondant.

L'équation (II.49) s'écrit :

$$- D \frac{\partial \Delta c_3}{\partial y} \Big|_0 = (K + K') \Delta c_3(0) \quad (II.60)$$

$c_3(y, \sigma)$ peut être exprimé comme la combinaison linéaire de deux solutions particulières $c_1(y, \sigma)$ et $c_2(y, \sigma)$.

$$D'où \quad c_3(y, \sigma) = A c_1(y, \sigma) + B c_2(y, \sigma) \quad (II.61)$$

avec $A + B = 1$

L'équation (II.60) s'écrit :

$$- D \frac{\partial \left(A \frac{\partial c_1}{\partial \Omega} d\Omega + B \frac{\partial c_2}{\partial \Omega} d\Omega \right)}{\partial y} \Big|_0 = (K + K') \left(A \frac{\partial c_1}{\partial \Omega} \Big|_0 + B \frac{\partial c_2}{\partial \Omega} \Big|_0 \right) d\Omega \quad (II.62)$$

Par définition

$$\frac{\partial^2 c_2}{\partial \Omega \partial y} \Big|_0 = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial c_1}{\partial \Omega} \Big|_0 = 0$$

$$D'où \quad - DA \frac{\partial^2 c_1}{\partial \Omega \partial y} \Big|_0 = (K + K') B \frac{\partial c_2}{\partial \Omega} \Big|_0 \quad (II.63)$$

Posons $B = rA$

$$\text{avec } r = - \frac{D}{K + K'} \frac{\frac{\partial^2 c_1}{\partial \Omega \partial y} \Big|_0}{\frac{\partial c_2}{\partial \Omega} \Big|_0}$$

$$\text{D'où } A = \frac{1}{1 + r} \quad r \text{ dépend de } c_1(y, \sigma) \text{ et de } c_2(y, \sigma)$$

$$B = \frac{r}{1 + r}$$

$$\frac{\partial^2 c_3}{\partial \Omega \partial y} \Big|_0 = \frac{1}{1 + r} \frac{\partial^2 c_1}{\partial \Omega \partial y} \Big|_0 \quad (\text{II.64})$$

$$\text{et } \frac{\partial I}{\partial \Omega} \Big|_E = - D \frac{\partial^2 c_3}{\partial \Omega \partial y} \Big|_0 \quad (\text{II.65})$$

D'après la relation (II.59)

$$\frac{\partial I_t}{\partial \Omega} \Big|_V = - \frac{Z_F}{Z} \frac{D}{1 + r} \frac{\partial^2 c_1}{\partial \Omega \partial y} \Big|_0 \quad (\text{II.66})$$

D'après la relation (II.16), on a la relation suivante liant I_t , V , Ω :

$$\frac{\partial V}{\partial I_t} \Big|_\Omega = - \frac{\partial V}{\partial \Omega} \Big|_{I_t} \cdot \frac{\partial \Omega}{\partial I_t} \Big|_V \quad (\text{II.67})$$

Par définition

$$Z = \frac{\partial V}{\partial I_t} \Big|_\Omega$$

En remplaçant les impédances électrohydrodynamiques par leurs expressions (II.52) et (II.66), on obtient :

$$Z = - \frac{Z}{Z_F} \cdot \frac{1 + r}{D} \cdot \left(\frac{R_T (K + K')}{\frac{\partial^2 c_1}{\partial \Omega \partial y} \Big|_0} \cdot \frac{\partial c_2}{\partial \Omega} \Big|_0 \right) \quad (\text{II.68})$$

d'où Le terme dans la parenthèse n'est autre que : $- R_T \frac{D}{r}$

$$r = \frac{R_T}{Z_D} \quad \text{avec } Z_D = Z_F - R_T$$

Ainsi le paramètre r s'exprime en fonction des éléments du schéma électrique équivalent à l'interface.

En reportant dans l'expression (II.66) on obtient :

$$\frac{\partial I_t}{\partial \Omega} \Big|_V = - \frac{DZ_D}{Z} \frac{\partial^2 c_1}{\partial \Omega \partial y} \Big|_0 \quad (\text{II.69})$$

D'après (II.43, 45, 46)

$$\frac{\partial^2 c_1}{\partial \Omega \partial y} \Big|_0 = \frac{3^{1/3}}{\delta_N} \left(\frac{3}{2} \frac{v_0}{\Omega_0} \exp(-0,26 p j) \right) \left(\frac{c_\infty - c_0(0)}{\kappa} \frac{1}{v_0} \frac{K_1(s)}{A_i\{s\}} \right) \quad (\text{II.70})$$

D'où

$$z = \frac{\partial I_t}{\partial \Omega} \Big|_V = \frac{3^{1/3}}{\delta_N} \left(\frac{3}{2} \frac{1}{\Omega_0} \exp(-0,26 p j) \right) \left(\frac{c_\infty - c_0(0)}{\kappa} \frac{K_1(s)}{A_i\{s\}} \right) \left(- \frac{DZ_D}{Z} \right) \quad (\text{II.71})$$

$\frac{K_1(s)}{A_i\{s\}}$ est représenté en Figure II.3 (mode potentiostatique)

$\frac{Z_D}{Z}$ est une expression complexe dépendant de la fréquence de modulation.

Si nous considérons le cas particulier du courant limite de diffusion pour lequel $c(0) = 0$, on a :

$$\frac{Z_D}{Z} \rightarrow 1 \quad \text{et donc} \quad \frac{\partial I_{lim}}{\partial \Omega} \Big|_V = - D \frac{\partial^2 c_1}{\partial \Omega \partial y} \Big|_0$$

$$\text{D'où} \quad \frac{\partial I_t}{\partial \Omega} \Big|_{\text{cinétique mixte}} = \frac{\partial I_{lim}}{\partial \Omega} \Big|_V \cdot \frac{Z_D}{Z} \quad (\text{II.72})$$

D'autre part, d'après les relations (II.55) et (II.71) nous avons :

$$Z_D(s) = - \frac{A_i\{s\}}{A_i'\{s\}} \cdot \frac{R_T(K + K')}{D} \cdot \frac{\delta_N}{3^{1/3}} \quad (\text{II.73})$$

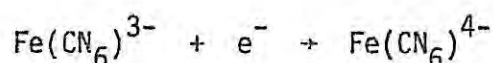
Ce résultat correspond à l'expression donnée pour l'impédance de diffusion dans un travail antérieur [30] .

Dans l'hypothèse du courant limite de diffusion ($\frac{Z_D}{Z} \rightarrow 1$) nous avons tracé (Fig. II.5) pour différentes valeurs du nombre de Schmidt, les variations de l'amplitude et de la phase de $\frac{\partial I_{lim}}{\partial \Omega} |_{\gamma}$. Sur cette même figure nous avons reporté les résultats de Bruckenstein [34] correspondant à l'intégration numérique de l'équation de la diffusion convective sans approximation. L'accord est satisfaisant pour l'ensemble des valeurs.

Etude expérimentale avec des systèmes redox

La comparaison entre l'expérience et l'expression analytique est immédiate pour les admittances électrohydrodynamiques mesurées en régulation galvanostatique (relation (II.55) et Fig. II.4) ; il en est de même pour les admittances mesurées en régulation potentiostatique au palier de diffusion (Fig. II.5). En revanche, en régulation potentiostatique et en cinétique mixte, la connaissance des impédances électrochimique Z et de diffusion Z_D est nécessaire à l'analyse des diagrammes d'admittance électrohydrodynamique (relation (II.71)).

Nous avons choisi un système redox très rapide formé par le couple Ferri-Ferrocyanure de Potassium ($5 \cdot 10^{-3} M$) en milieu KCl (M) et glucose (M) dans son étape de réduction



La température de la solution a été fixée à $2,5^\circ C$ afin que le nombre de Schmidt de la solution soit élevé ($S_c = 8600$) et à diverses vitesses de rotation pour mesurer les admittances sur une plage importante de p .

La comparaison de l'expression potentiostatique a été effectuée au palier de diffusion en régulation potentiostatique (Fig. II.6) ; l'accord est bon sur tout le domaine de fréquence. Il semble donc que le développement proposé par Sparrow et Gregg puisse être utilisé jusqu'à des fréquences réduites p de l'ordre de 4.

La comparaison (Fig. II.7) de l'expression galvanostatique a été effectuée au demi-palier. L'accord est bon sur la plage de fréquence. On

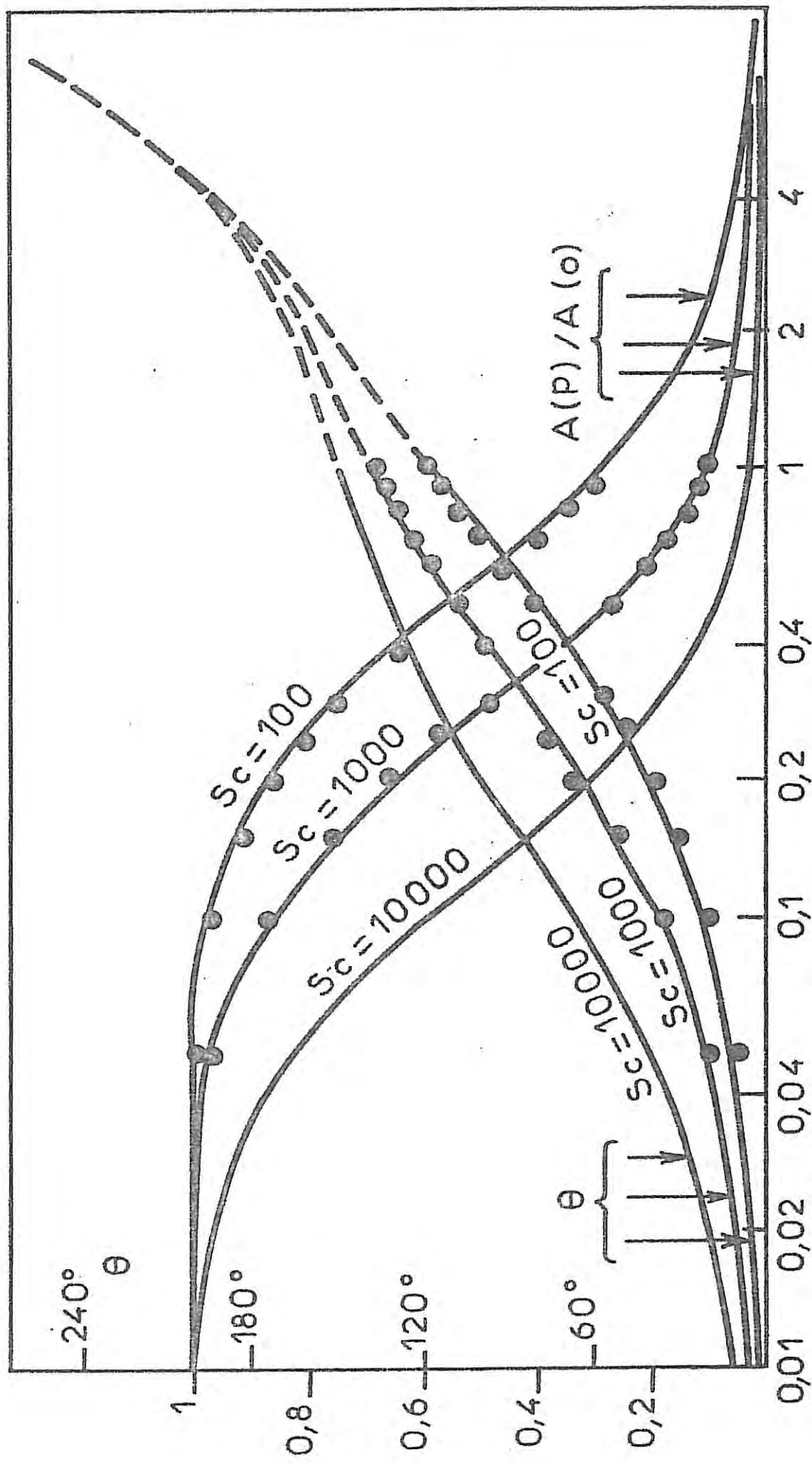


FIGURE II-5 : Diagrammes théoriques d'impédance électrohydrodynamique en mode potentiostatique pour des valeurs de Sc de 100, 1 000 et 10 000. Amplitude normalisée et phase en fonction de p .

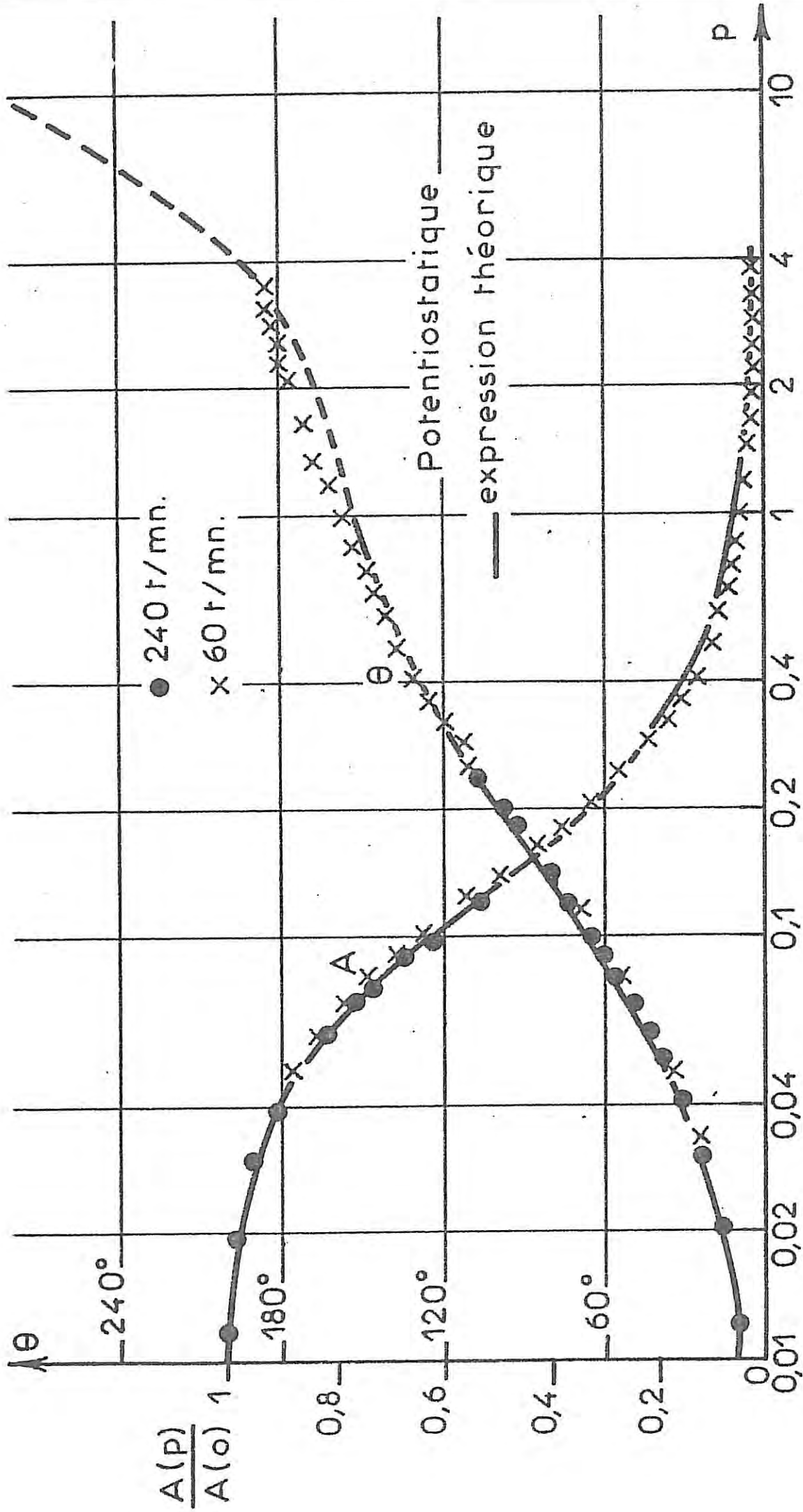


FIG. II - 6

Comparaison expérience - théorie avec le système Ferri-Ferrocyanure de Potassium en mode potentiostatique pour $\Omega = 240 \text{ t.mn}^{-1}$ (\bullet), $\Omega = 60 \text{ t.mn}^{-1}$ (X). $T = 2,5^\circ\text{C}$.

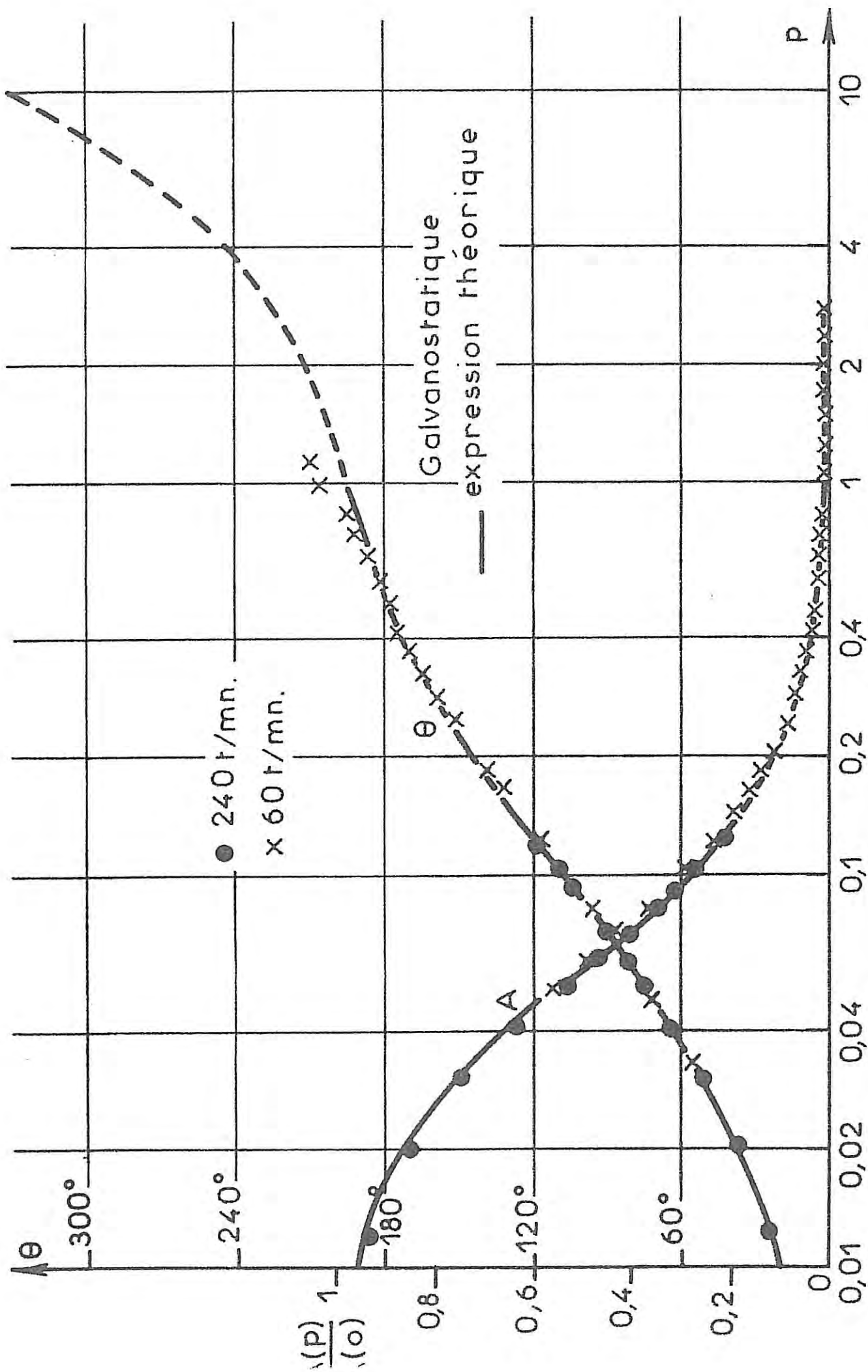
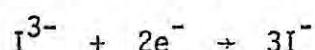


FIG. II - 7

Comparaison expérience-théorie avec le système Ferri-Ferrocyanure de Potassium en mode galvanostatique pour $\Omega = 240 \text{ t.mn}^{-1}$ (●), $\Omega = 60 \text{ t.mn}^{-1}$ (X). $T = 2,5^\circ\text{C}$

remarque qu'en régulation galvanostatique l'amplitude de l'admittance tend plus rapidement vers zéro lorsque la fréquence augmente qu'en régulation potentiostatique ; ceci explique pourquoi l'on n'a pas pu faire de mesures pour des fréquences réduites supérieures à l'unité.

La vérification expérimentale de l'expression (II.71) a été effectuée en considérant l'admittance électrohydrodynamique en régulation potentiostatique mesurée en cinétique mixte pour le système triiodure - iodure I^{3-}/I^{-} dans son étape de réduction :



Nous nous sommes donc placés dans le cas général, soit $\frac{Z_D}{Z} \neq 1$, pour faire cette vérification.

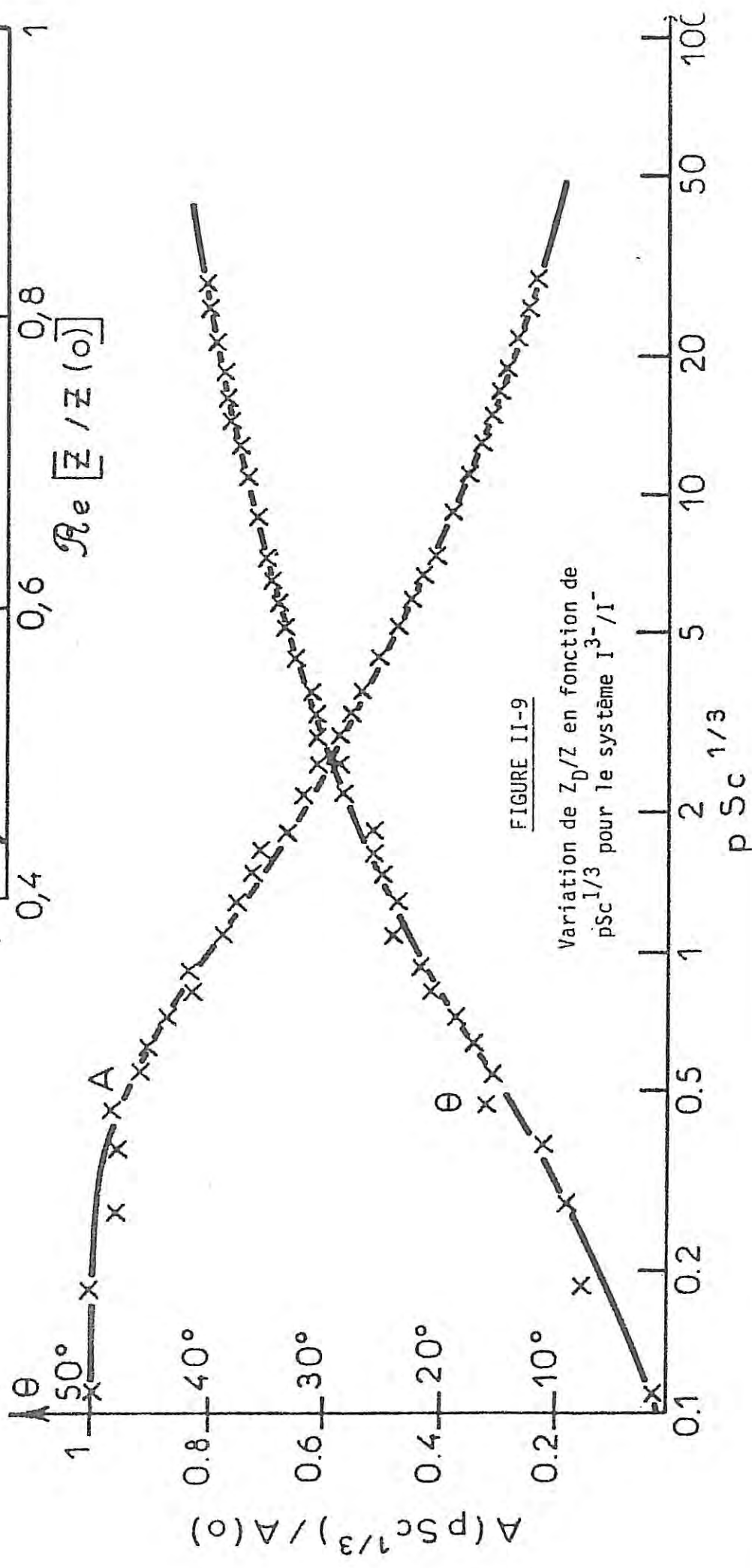
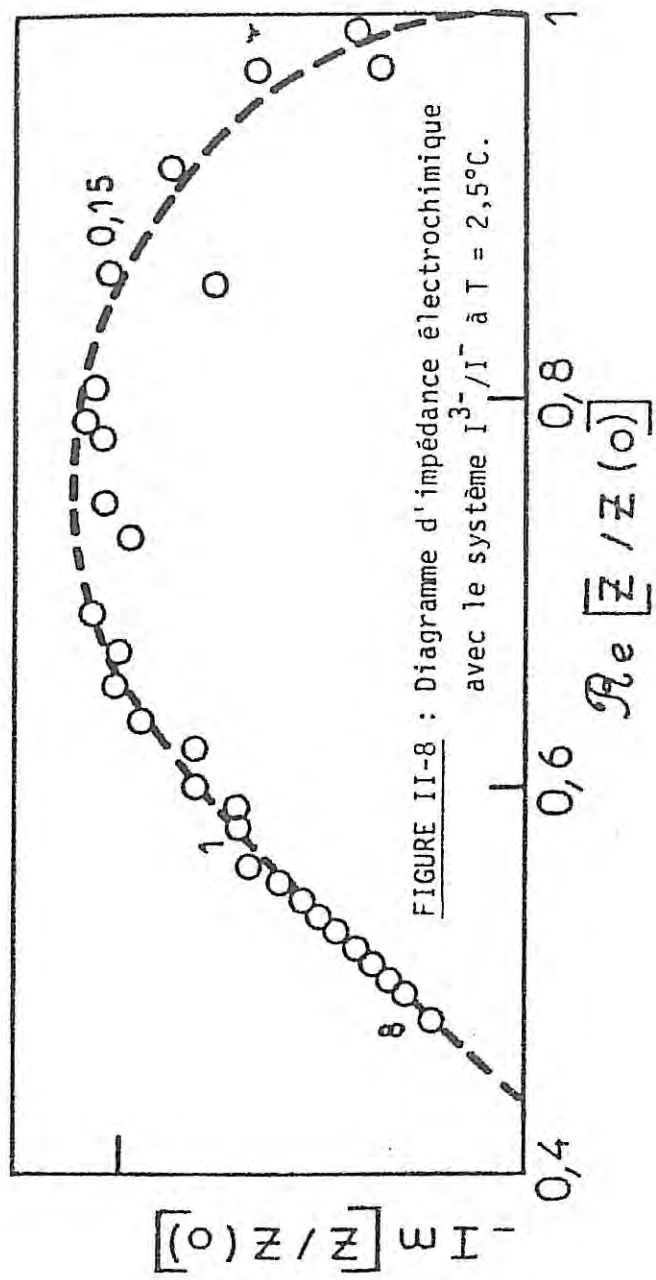
La température de la solution a été fixée à 2,5°C pour avoir un nombre de Schmidt élevé de l'ordre de 3700.

Au même point de polarisation de la caractéristique $I(V)$ nous avons mesuré l'impédance électrochimique Z (Fig. II.8). Nous remarquons sur ce diagramme que l'impédance de diffusion Z_D est très différente de Z en raison de la valeur importante de R_E . Z_D peut être calculé à l'aide de son expression analytique (II.73).

Sur la figure (II.9), nous avons porté la variation de $\frac{Z_D}{Z}$ en fonction de $\rho S_c^{1/3}$ et, à l'aide de ces résultats et de l'expression Z (II.71), il est aisé de calculer l'admittance électrohydrodynamique $\frac{\partial I}{\partial \Omega} \Big|_V$. Sur la figure (II.10) nous avons comparé les résultats expérimentaux avec ceux déduits du calcul ; l'accord est bon pour l'ensemble des fréquences.

En conclusion, les calculs présentés dans ce chapitre ont été développés pour un simple système redox. Les conclusions en ce qui concerne les conditions du palier de diffusion restent applicables à tout processus limité par le transport de matière. En revanche, en régulation galvanosta-

tique ou potentiostatique, hors du palier, les calculs devront être repris en tenant compte des étapes élémentaires invoquées pour décrire le mécanisme étudié, afin de trouver dans chaque cas la relation entre la variation de concentration et celle du flux à la paroi.



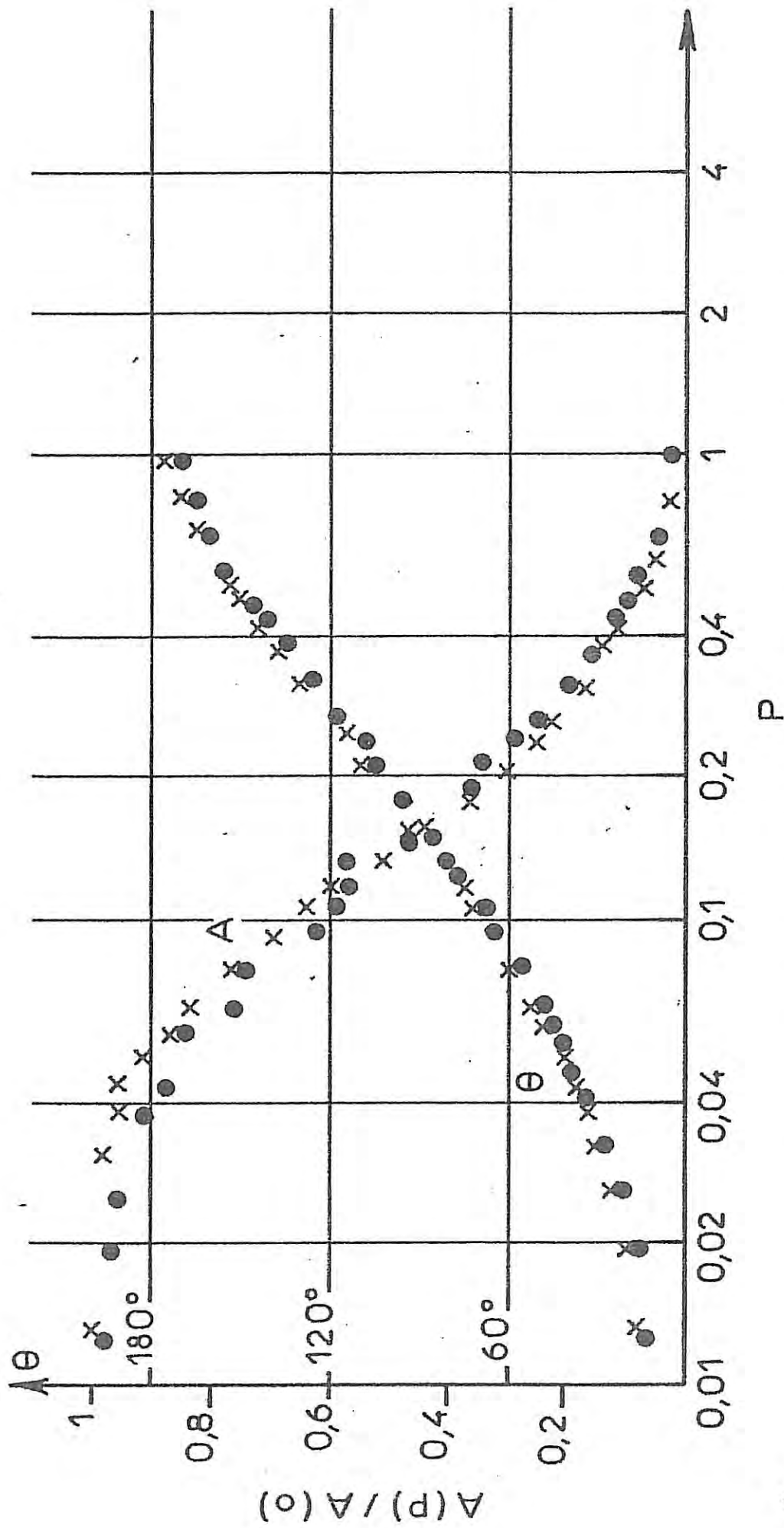


FIGURE II-10 : Comparaison du diagramme d'impédance électrohydrodynamique mesuré, en mode potentiostatique, en cinétique mixte, et du diagramme correspondant déduit de la Fig. II-9 et de l'expression II.71.

CHAPITRE III

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

I. DISPOSITIF MECANIQUE

I.1. Bâti, moteur et entraînement des électrodes

La figure (III.1) donne une vue globale du bâti. Il se compose essentiellement de trois plaques en Duralinox de 15 mm d'épaisseur ; les plaques supérieure et inférieure sont reliées entre elles par quatre arbres de précision. La plaque supérieure reçoit le moteur, qui en est isolé électriquement par une rondelle de Néoprène. La plaque intermédiaire sur laquelle repose la cellule électrolytique se déplace grâce à une vis à billes et l'horizontalité est réalisée à l'aide de six douilles à billes réparties sur les arbres de précision. L'ensemble assure un parfait centrage de l'électrode par rapport à la cellule, ce qui permet de résoudre, comme nous le verrons plus loin, les problèmes d'étanchéité.

La vitesse de rotation de l'électrode est réglée par un asservissement de phase (ATEC). Un amplificateur pilote en courant et en tension un moteur (MAVILOR) auquel est accouplé un codeur incrémental. Ce dernier délivre des signaux de fréquence proportionnelle à la vitesse de rotation, qui sont comparés en terme de phase aux signaux d'un oscillateur de référence définissant la vitesse du moteur. Bien que par construction l'inertie du système réalisé soit faible, il existe des écarts qui sont alors transmis sous forme de signaux de correction de vitesse de l'arbre-moteur à l'amplificateur de commande. Afin de réduire l'inertie mécanique moteur - entraînement, on réalise un montage vertical coaxial (Fig. III.2) comprenant l'arbre-moteur, l'électrode tournante fixée par une pince conique à

l'axe, le contacteur à mercure assurant une parfaite conduction électrique même à grande vitesse, le codeur incrémental et la dynamo tachymétrique.

I.2. Cellule électrolytique

Nous avons fait réaliser une cellule électrolytique cylindrique à double enceinte (Fig. III.3 et III.4) afin de permettre une régulation en température au moyen d'une circulation d'eau thermostatée. Elle est pourvue d'un système de vidange de la solution afin de limiter au maximum le nombre de manoeuvres hors du bâti. Il est possible d'effectuer, en plus de la désaération traditionnelle par barbotage qui a l'inconvénient de perturber les conditions hydrodynamiques à l'interface, une désaération au-dessus de la surface libre de l'électrolyte par Argon U. Nous nous sommes attachés à assurer l'étanchéité de la cellule compte tenu du passage d'électrode tournante pour pouvoir travailler à température élevée. Dans ce but, le couvercle de la cellule a été exécuté en Téflon et un joint plat circulaire en Viton D.F. 200 du Joint Français réalise l'étanchéité du rodage pratiqué sur le dessus de la cellule. Une bague en Téflon est maintenue centrée par un disque plat en D.F. 200, lui-même fixé au couvercle par un anneau de serrage. Cette membrane absorbe les vibrations que pourrait engendrer l'excentricité résiduelle de l'électrode dans la pince conique. Le couvercle a été percé sur sa périphérie de trois trous recevant l'électrode de référence au sulfate, une sonde thermique de platine servant à la mesure de la température et l'orifice de rinçage et de remplissage de la cellule.

I.3. Electrodes

Les électrodes utilisées se présentaient sous forme de barreaux cylindriques de $\phi = 5$ mm. Nous avons remplacé la gaine thermorétractable utilisée habituellement par un cylindre en Téflon percé selon son axe au diamètre de $\phi = 4,5$ mm et dans lequel est entré en force le barreau. Ainsi, le passage étanche au niveau de la bague en Téflon est à frottement doux Teflon-Téflon.

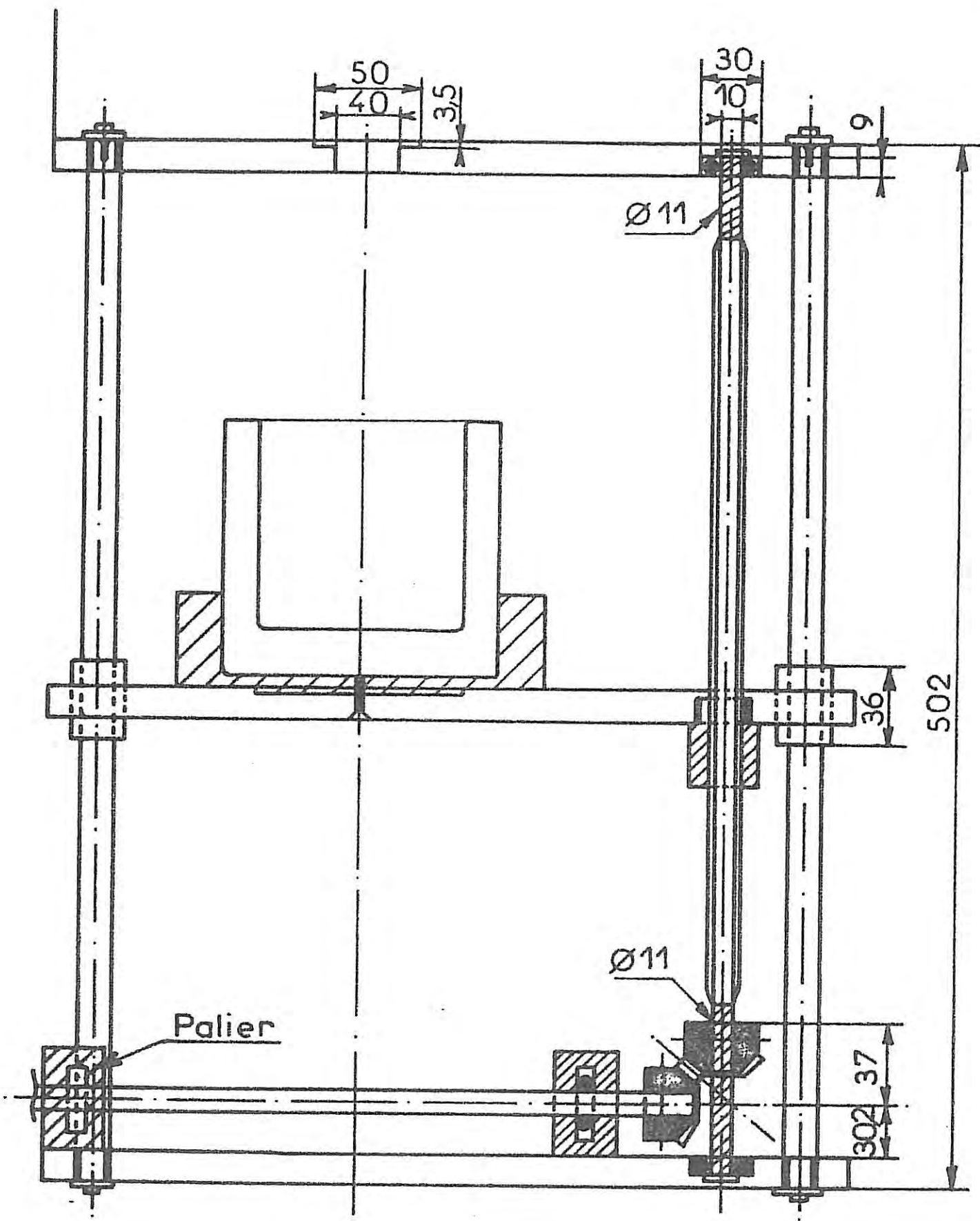


FIG. III_1

Dispositif mécanique utilisé dans les différentes études

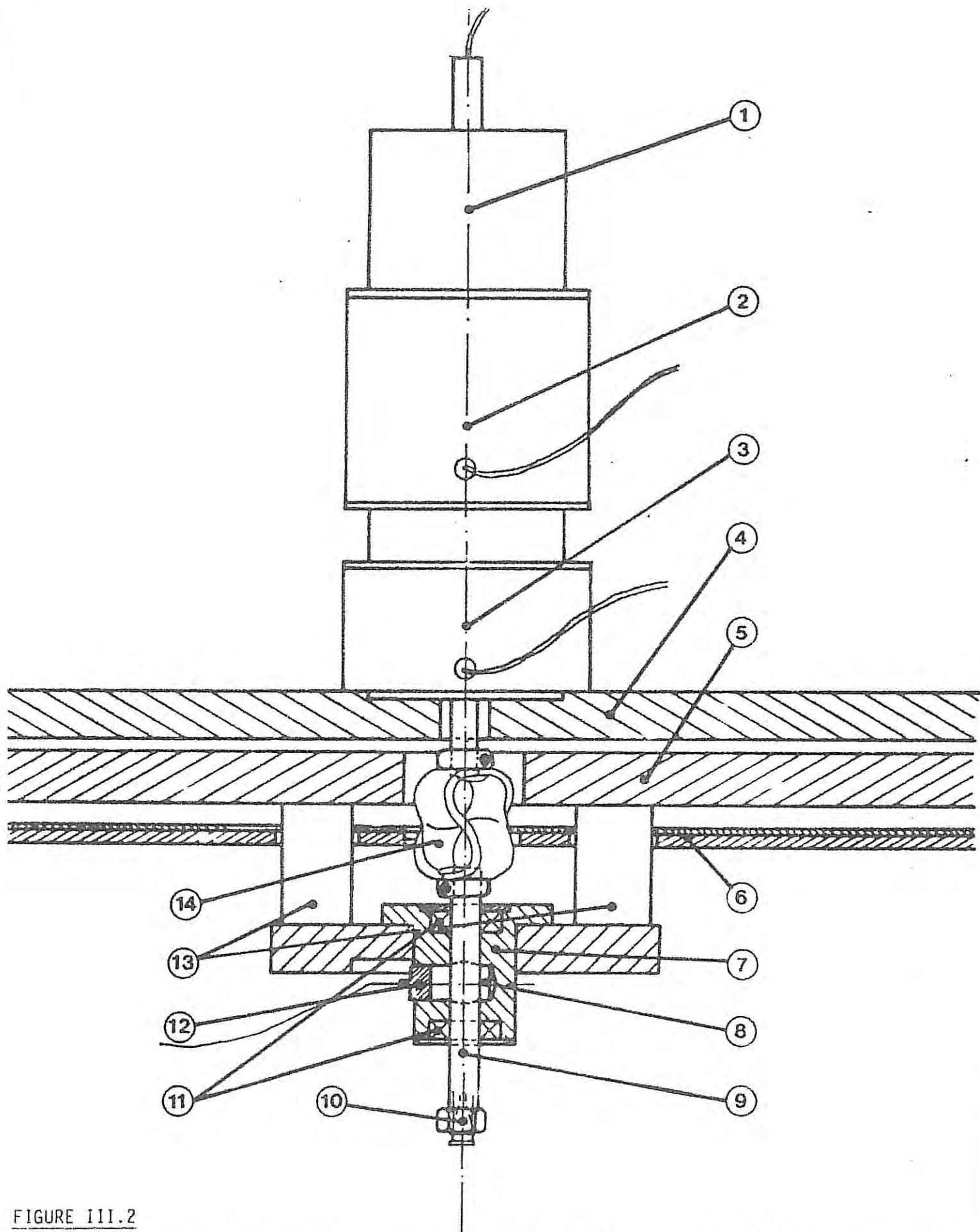


FIGURE III.2

Dispositif mécanique (1) Codeur incrémental, (2) dynamo tachymétrique, (3) moteur à courant continu (80W), (4) support du moteur, (5) support du palier porte électrode, (6) cage en mu-métal, (7) palier-contacteur, (8) chambre remplie de mercure, (9) axe en titane, (10) pince conique pour la fixation des électrodes, (11) roulements étanches, (12) bouchons en titane pour la prise de courant, (13) supports isolants, (14) joint de Oldham assurant la liaison mécanique et l'isolation électrique.

Vue de face

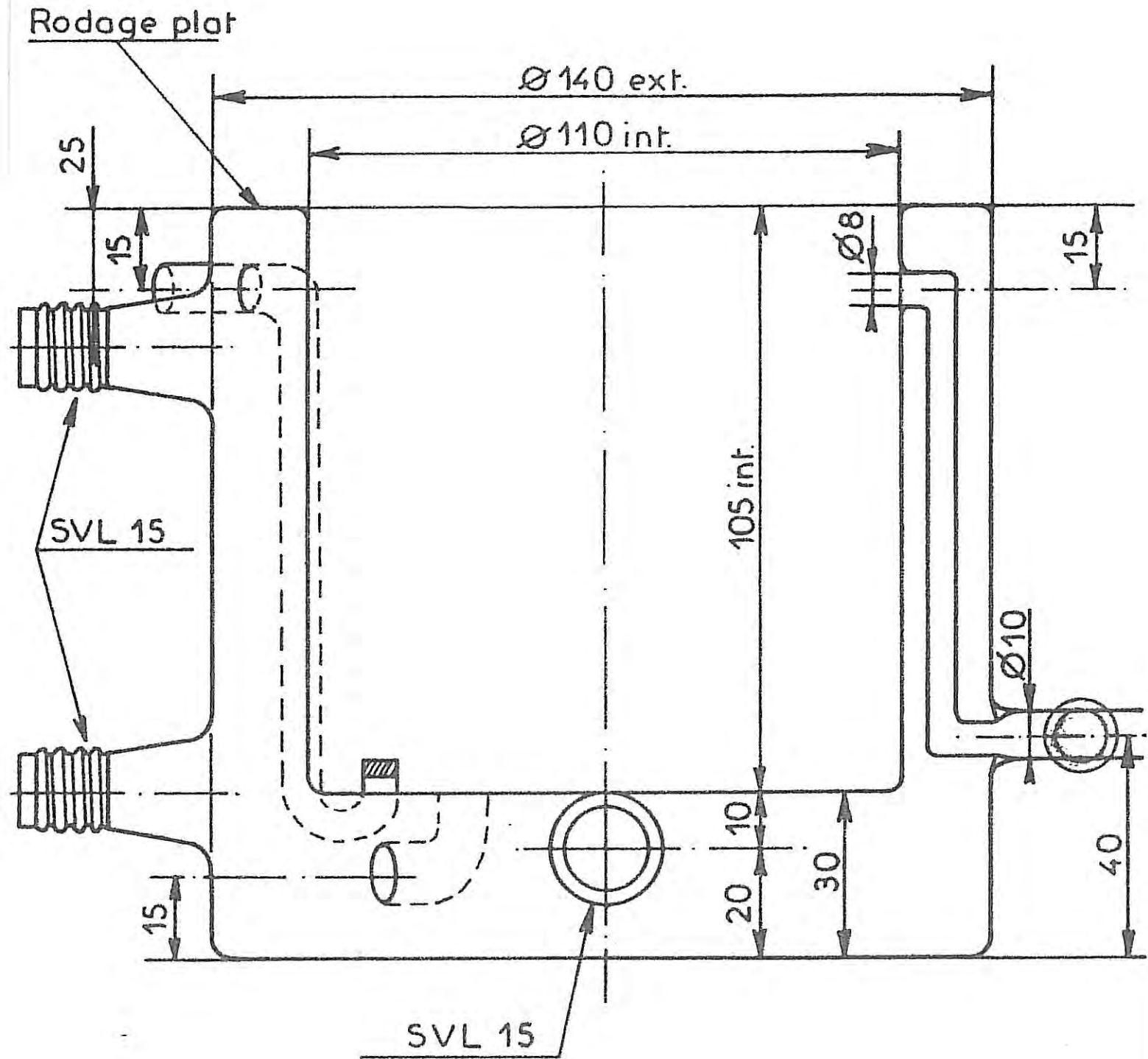


FIG. III - 3

Schéma de la cellule électrolytique

Vue de dessus

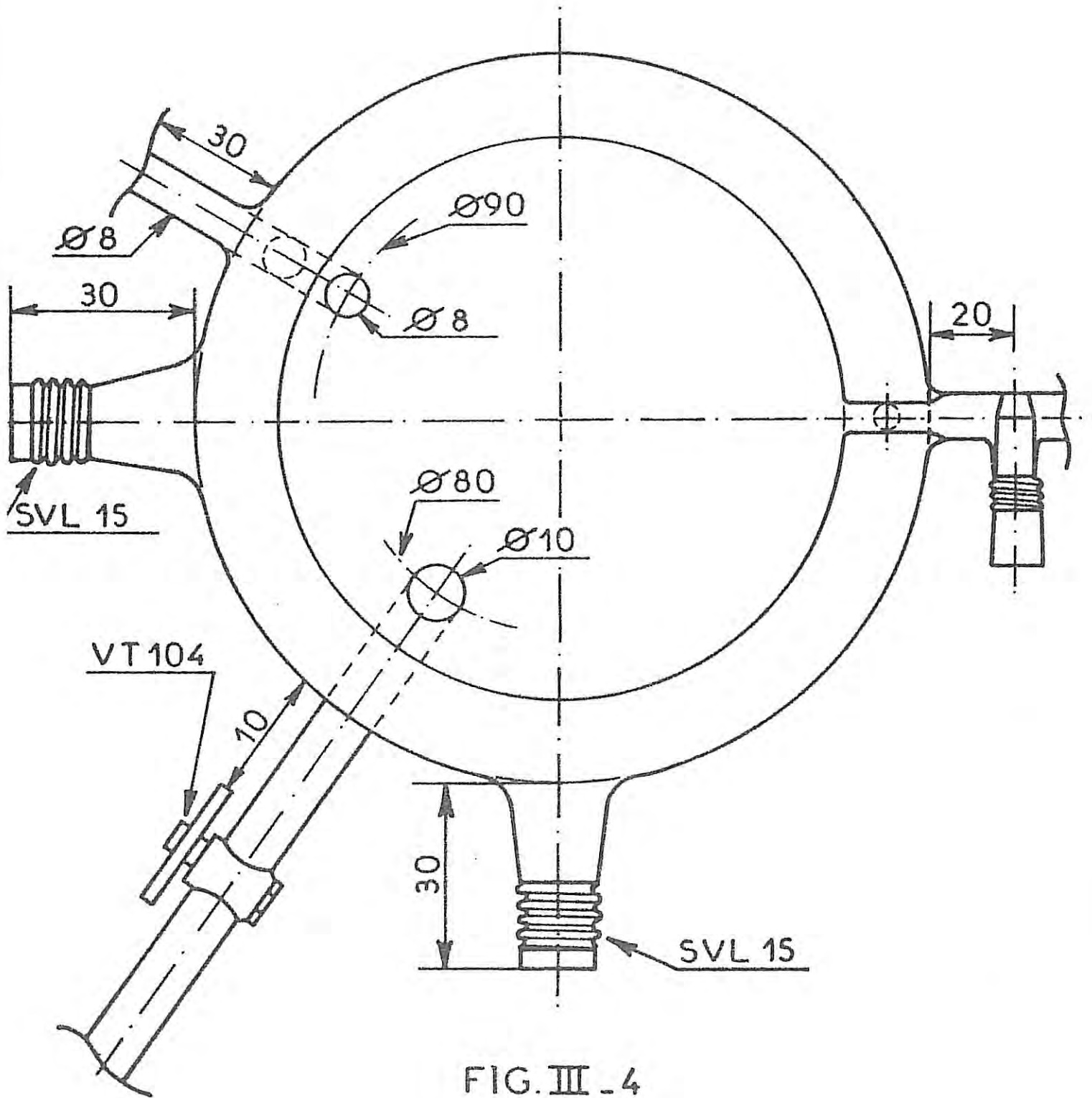


FIG. III - 4

Schéma de la cellule électrolytique

II. DISPOSITIFS ELECTRIQUES

II.1. Régulations électroniques

On utilise généralement, en électrochimie, un montage à trois électrodes afin d'obtenir le tracé des caractéristiques courant-tension. Les deux montages couramment utilisés sont le montage potentiostatique (Fig.III.5) et le montage galvanostatique (Fig. III.6). Nous n'utiliserons le montage galvanostatique qu'en cinétique mixte, i.e., en dehors du palier de diffusion. Dans les deux modes de régulation nous utilisons un potentiostat-galvanostat réalisé au Laboratoire. Le potentiel de l'électrode de travail E.T. (échantillon) reliée à la masse flottante du montage est régulé par rapport à celui d'une électrode de référence E.R. (dans le cas présent et du fait que nous travaillons en milieu sulfurique, l'électrode de référence est une électrode saturée en sulfate). La troisième électrode est la contre-électrode de platine E.C., de grande surface vis-à-vis de l'électrode de travail de façon à assurer le passage du courant défini à la surface du disque de l'électrode de travail. Les conditions à l'infini sur le potentiel ($V = 0$) devant être respectées, nous avons choisi une forme de contre-électrode ayant la symétrie cylindrique du problème.

La mesure du courant est effectuée en prélevant la tension existant aux bornes d'une résistance étalon R , placée dans le circuit de la contre-électrode. Le potentiel de l'électrode est indiqué par un voltmètre numérique incorporé au potentiostat. Les caractéristiques courant-tension sont relevées sur une table traçante X.Y. SEFRAM.

II.2. Mesure de l'impédance électrochimique

Le dispositif expérimental de la figure (III.7) permet à l'aide d'un sommateur Σ_1 de superposer à la tension de polarisation V_0 un signal sinusoïdal $\Delta V(t)$ délivré par le générateur de l'Analyseur de Fonction de Transfert Schlumberger (Solartron 1170). La tension de référence est alors amplifiée par l'amplificateur G_V puis filtrée en F_2 et entrée dans la voie Y du corrélateur. D'autre part, la réponse en courant, sous forme de tension prélevée aux bornes de R , est amplifiée par l'amplificateur différentiel D , filtrée en F_1 et entrée sur la voie X. La corrélation de ces deux signaux

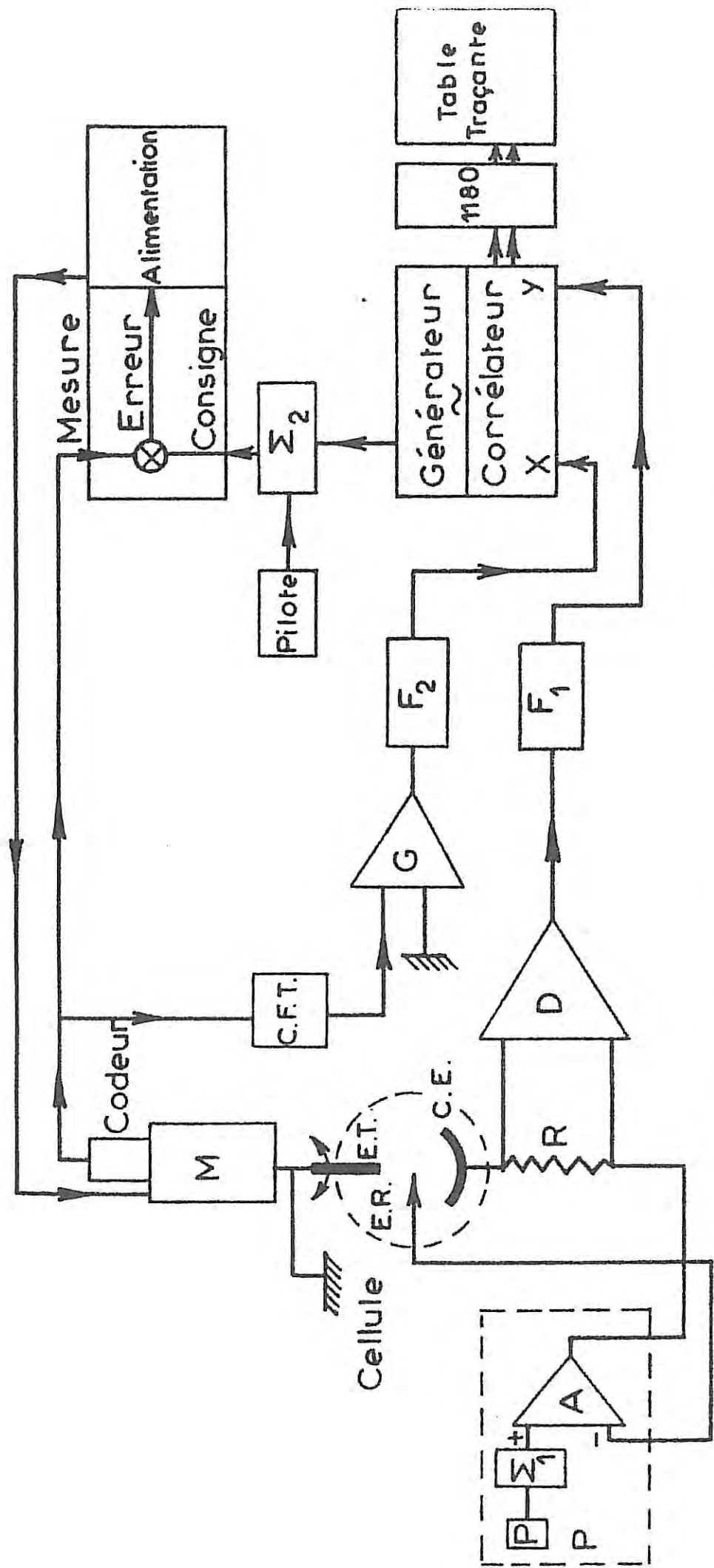
conduit à l'impédance électrochimique $\frac{\tilde{\Delta V}(j\omega)}{\tilde{\Delta I}(j\omega)}$ où ω est la pulsation du signal de mesure.

II.3. Mesure de l'impédance électrohydrodynamique (Fig. III.5 et 6)

La modulation sinusoïdale de la vitesse de rotation de l'électrode autour d'une vitesse moyenne Ω_0 est obtenue en superposant, à l'aide du sommateur Σ_2 , à la tension de consigne V_0 de l'asservissement (laquelle, comprise entre 0 et 15 volts, correspond à une vitesse moyenne variant entre 0 et 7000 t.mn⁻¹) une tension sinusoïdale $\tilde{\Delta V}$ délivrée par le générateur de signaux du Solartron (La réponse en courant est amplifiée par D). Le codeur incrémental délivre un signal modulé en fréquence proportionnel à la vitesse de rotation réelle ; nous utilisons un dispositif convertisseur fréquence tension (C.F.T.) Philbrick 4702, ayant une gamme de 1 Hz à 10 kHz pour obtenir un signal modulé en tension. Dès que la fréquence de mesure devient inférieure à une dizaine d'Hertz -et c'est le cas pour l'ensemble du diagramme d'impédance électrohydrodynamique- il est indispensable d'effectuer au préalable un filtrage analogique du signal compte tenu du niveau important de parasites 50 Hz. En mode potentiostatique, les signaux de courant et de vitesse sont donc filtrés respectivement en F_1 et F_2 puis introduits dans le corrélateur (Fig. III.5). En mode galvanostatique (Fig. III.6), ce sont alors les signaux de vitesse et de tension de référence, amplifiée par G_V , qui sont filtrés puis entrés dans le corrélateur.

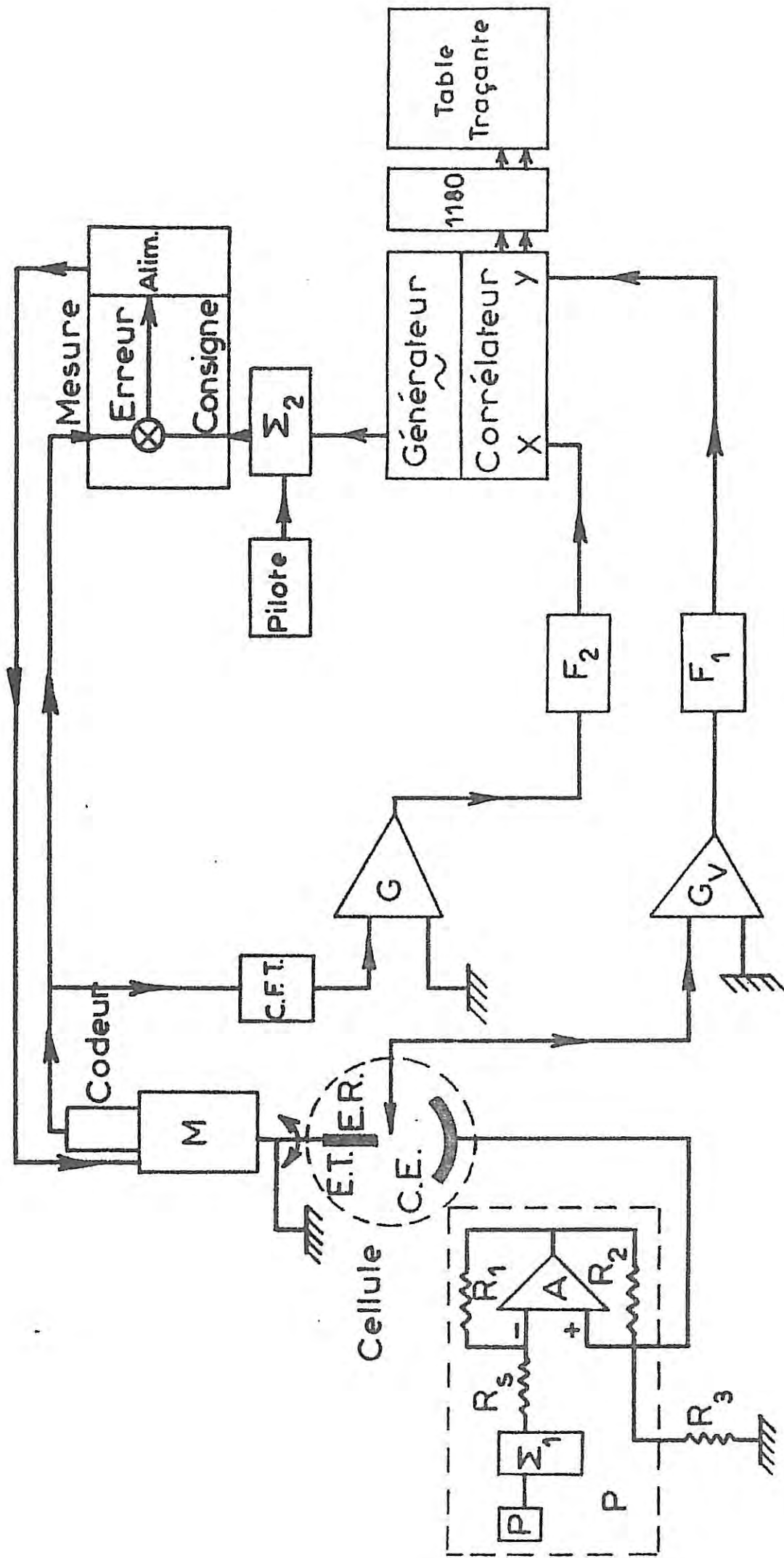
Pour les mesures d'impédance électrochimique et électrohydrodynamique, nous avons employé l'interface de tracé de courbes Solartron 1180 relié à une table traçante XY SEFRAM ; ce dispositif présente notamment l'avantage de tracer les diagrammes d'impédance en un temps court afin de limiter au maximum la détérioration de l'état de surface de l'électrode.

Pour les impédances électrohydrodynamiques, nous avons choisi de préférence et compte tenu de la simplicité des diagrammes, une représentation de Bode (Log R, θ , en fonction de Log f), alors qu'en impédance électrochimique nous avons adopté une représentation de Nyquist (parties réelle et imaginaire paramétrées en fréquence) en raison de l'existence de plusieurs boucles élémentaires.



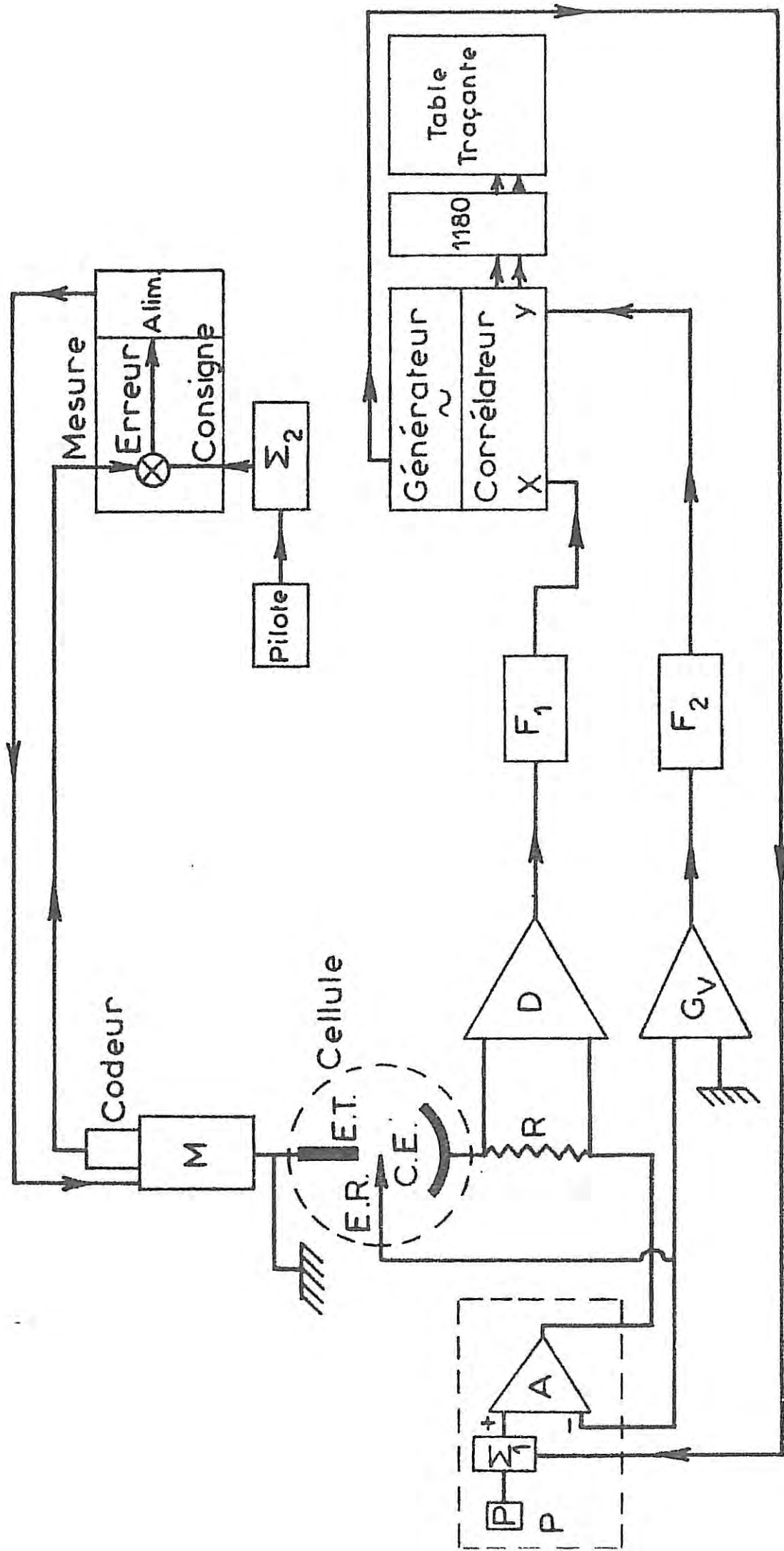
Montage d'impédance électrohydrodynamique
en mode potentiostatique.

FIG. III - 5



Montage d'impédance électrohydrodynamique en mode galvanostatique.

FIG. III - 6



Montage d'impédance électrochimique.

FIG. III - 7

II.4. Expression des impédances en fonction des éléments des différents montages

L'analyseur de fonction de transfert mesure la quantité $\frac{Y}{X}$.

1) Impédance électrochimique (Fig. III.7)

$$Y = G_V \cdot \Delta V$$

$$X = R \cdot D \cdot \Delta I$$

$$Z_{E.C.} = \frac{\Delta V}{\Delta I} = \frac{RD}{G_V} \cdot \frac{Y}{X} \quad (III.1)$$

ohms

2) Impédance électrohydrodynamique

- le codeur incrémental comporte un disque circulaire percé de 125 trous équidistants.

- le convertisseur fréquence - tension délivre une tension, variant entre 1 mV et 10 V, proportionnelle à la fréquence du signal comprise entre 1 Hz et 10 kHz.

a) *en mode potentiostatique* (Fig. III.5)

$$(Z_{EHD})_{pot}^{-1} = \frac{\Delta I}{\Delta \Omega} \quad ; \quad Y = R \cdot D \cdot \Delta I$$

$$X = \frac{125}{2\pi} \cdot 10^{-3} \cdot G \cdot \Delta \Omega$$

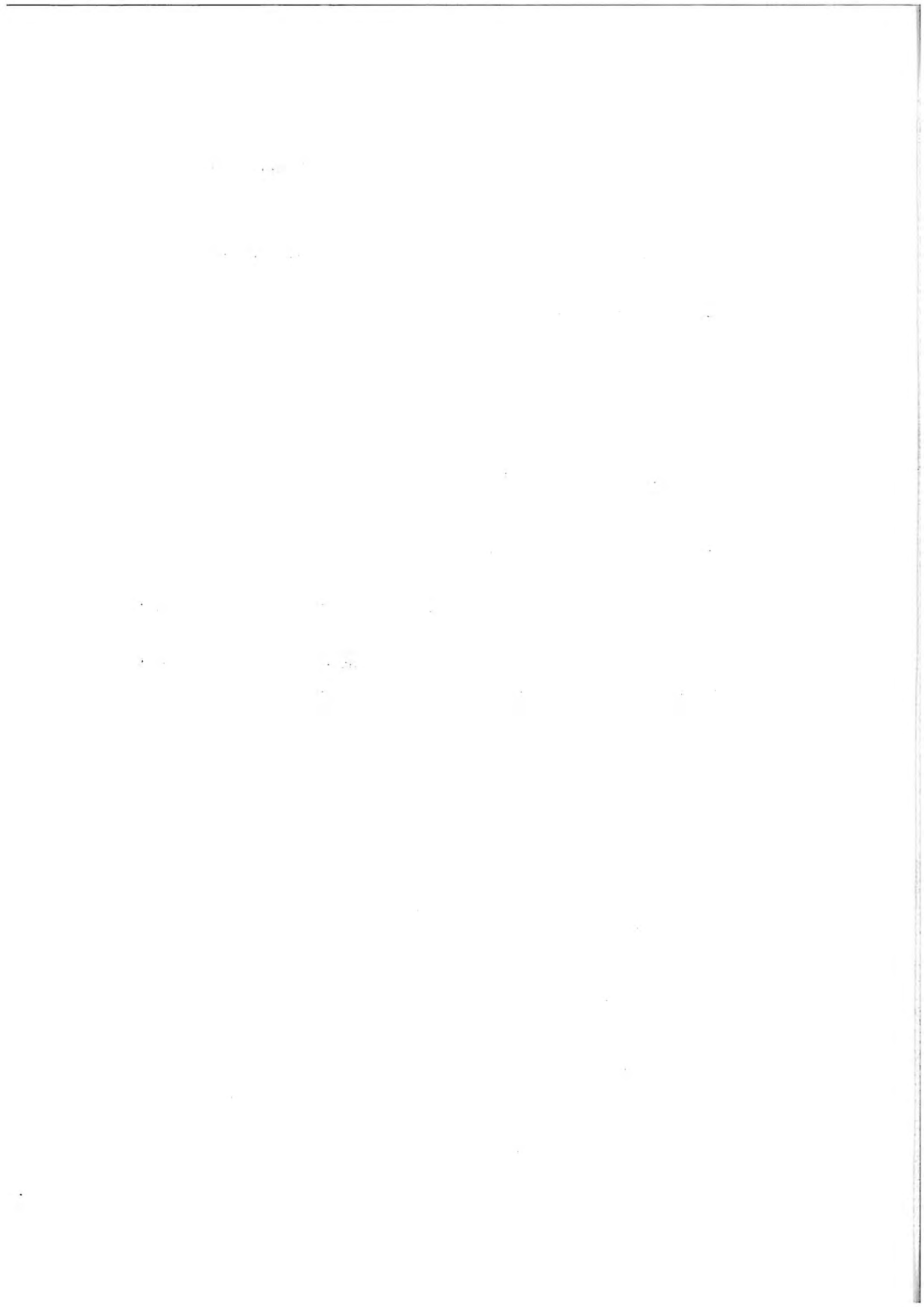
$$(Z_{EHD})_{pot}^{-1} = \frac{125}{2000 \cdot \pi} \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{G}{D} \cdot \frac{Y}{X} \quad (III.2)$$

b) *en mode galvanostatique* (Fig. III.6)

$$(Z_{EHD})_{gal}^{-1} = \frac{\Delta V}{\Delta \Omega} \quad Y = G_V \cdot \Delta V$$

$$X = \frac{125}{2\pi} \cdot 10^{-3} \cdot G \cdot \Delta \Omega$$

$$(Z_{EHD})_{gal}^{-1} = \frac{125}{2000 \cdot \pi} \cdot \frac{G}{G_V} \cdot \frac{Y}{X}$$



CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE DU TRANSPORT DE MATIERE

SUR LE FER EN MILIEU SULFURIQUE DESAERE

Avant d'aborder l'étude du transport de matière sur les alliages FeCr, il nous a paru indispensable de préciser certaines données sur l'influence du transport de matière sur le fer pur. Bien que ce domaine ait été abondamment étudié, le rôle du transport de matière dans le domaine des potentiels anodiques n'a jamais été clairement explicité, car on a généralement fait appel aux méthodes d'étude stationnaires. En particulier, la limitation par le transport du courant de dissolution maximum est souvent interprétée par la précipitation d'une couche de sel qui favoriserait ultérieurement la passivation du métal. Des observations de l'interface effectuées il y a quelques années au Laboratoire [43] à l'aide d'un microscope optique in situ et en l'absence de convection, avaient révélé l'existence dans ces conditions de polarisation de microcristaux identifiés comme étant $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Une autre particularité de ce plateau de dissolution semble être -tout au moins à un pH nettement acide- l'existence préalable d'une sursaturation des ions du métal en solution. Ceci explique peut-être -et nous pourrions le préciser par la suite- que, même à des courants très proches du courant de dissolution maximum, l'impédance de diffusion contenue dans l'impédance électrochimique soit pratiquement indiscernable. Nous rappellerons en premier les résultats obtenus en régime stationnaire. Nous montrerons ensuite les informations que peut apporter l'étude des instabilités au

plateau de dissolution, puis celle des impédances électrohydrodynamiques au plateau et à des courants plus faibles.

I. COURBES STATIONNAIRES

I.1. Rappels

Le comportement anodique d'une électrode de fer plongée dans H_2SO_4 relevé à l'aide d'un potentiostat, est caractérisé par la courbe I-V semblable à celle de la figure (IV.1). Une fois le palier de dissolution atteint, quand on augmente le potentiel, on note une diminution brutale du courant qui marque une transition brusque entre l'état actif et l'état passif. Si on diminue le potentiel, alors la transition s'effectue brutalement de l'état passif à l'état actif. Ces deux potentiels sont appelés respectivement potentiel de passivation et potentiel de réactivation. Cette transition que l'on peut décrire point par point à l'aide d'un convertisseur à impédance négative [12] présente des états stationnaires multiples qui subsistent une fois la chute ohmique corrigée.

I.2. Influence de la vitesse de rotation

L'influence du transport de matière sur le palier de dissolution a été étudiée en faisant varier la vitesse de rotation angulaire de l'électrode. La hauteur de ce palier augmente effectivement avec $\Omega^{1/2}$ comme le prévoit la relation de Levitch étendue au cas des solutions concentrées (relation III.8). A titre d'exemple, les courbes $I(\Omega)$ de la figure (IV.2) correspondant à une solution H_2SO_4 (2M) à 10°C et 20°C, sont représentées en coordonnées log-log et s'alignent bien sur les droites de pente 1/2. Cependant, aucune information supplémentaire ne peut être déduite de ces expériences car on mesure globalement la quantité $f(c_0) \cdot S_{c_0}^{1/3}$ où f , c_0 et S_{c_0} sont inconnus.

I.3. Influence de la température

Considérons à nouveau les deux droites de la figure (IV.2) obtenues à 10°C et 20°C. Bien que le courant varie comme un courant diffusionnel

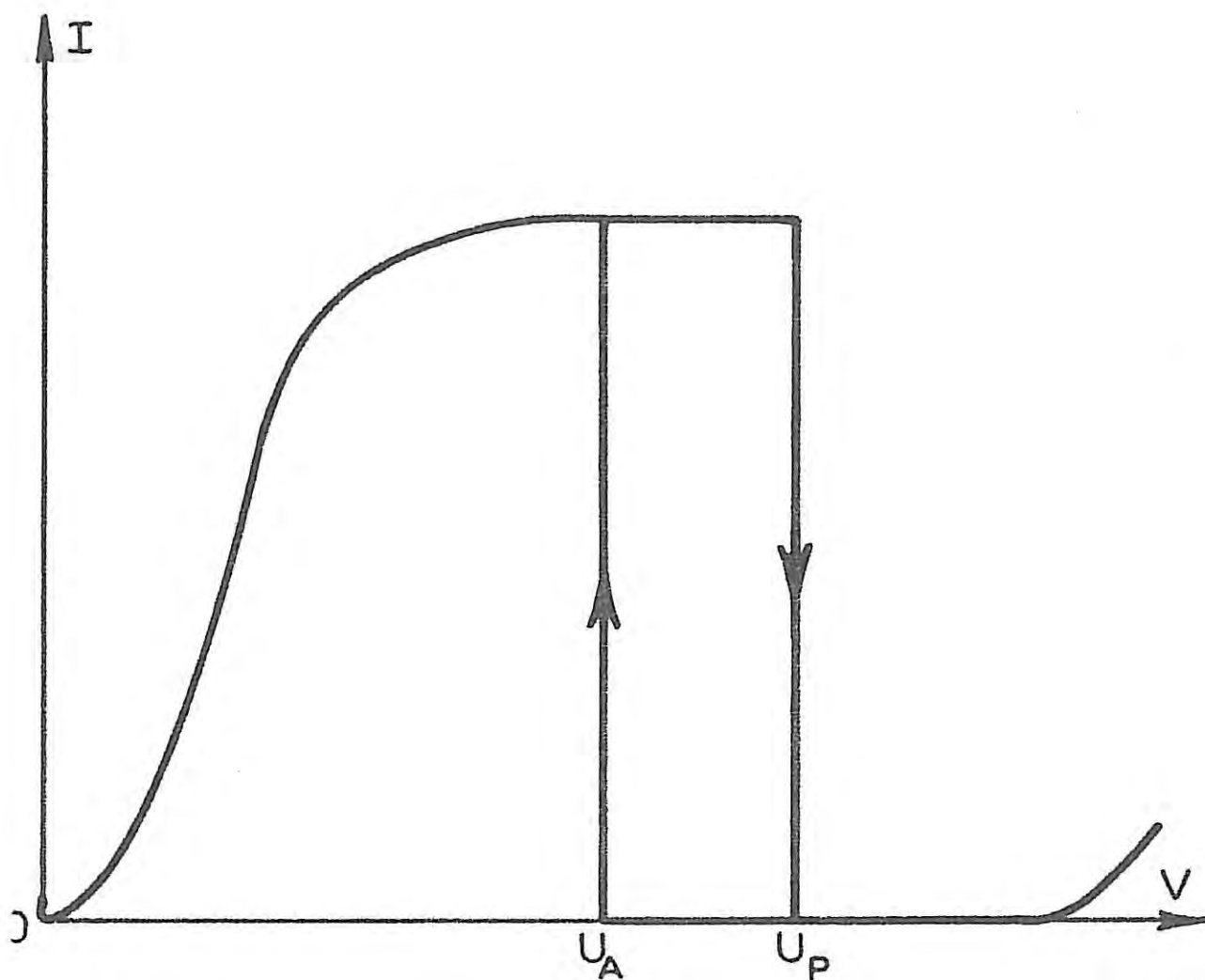


FIG. IV_1

Caractéristique $I(V)$ schématisée

- U_A : potentiel d'activation
- U_P : potentiel de passivation

Electrode de fer dans H_2SO_4

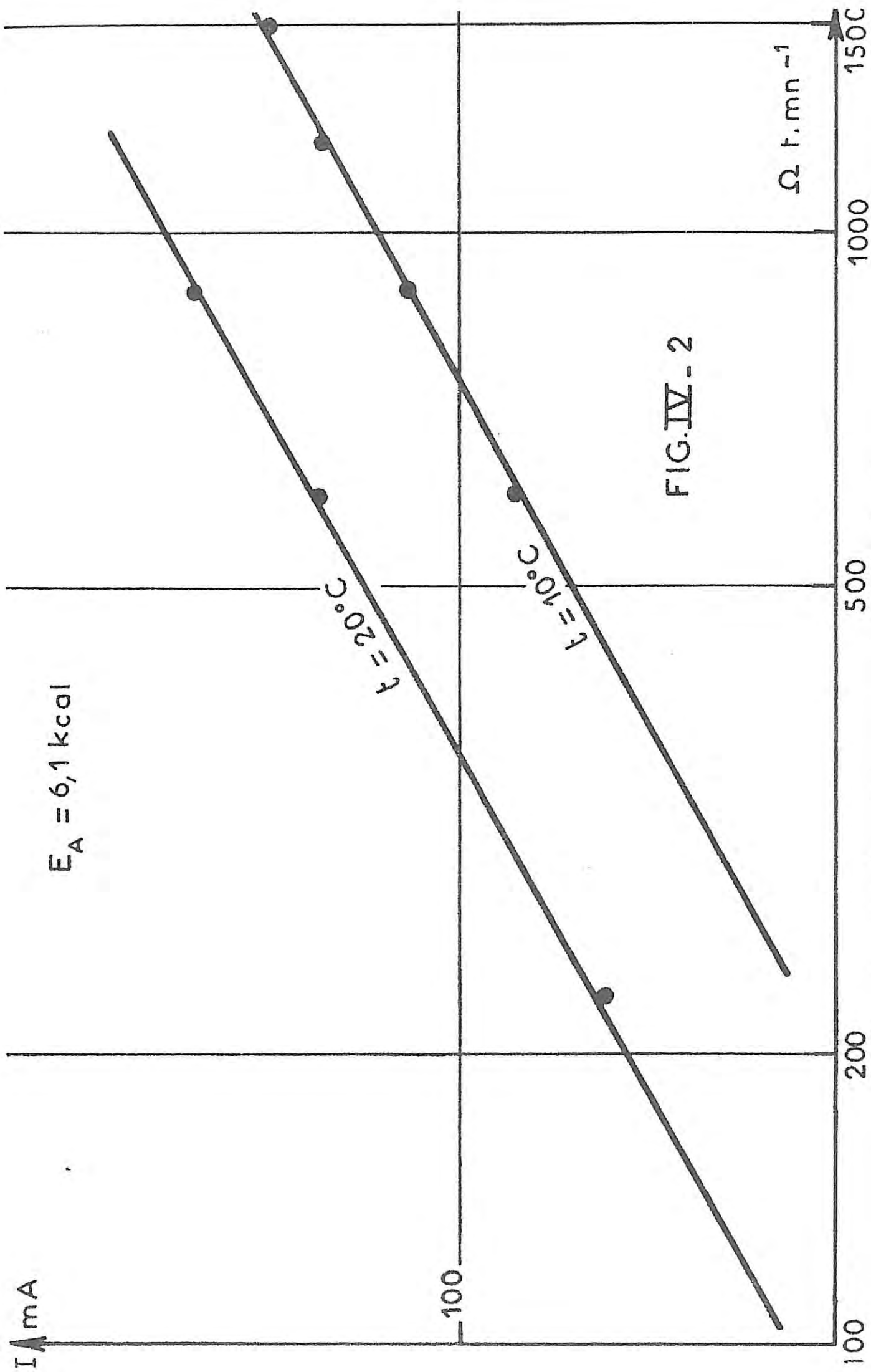


FIG.IV - 2

Caractéristiques $I(\Omega)$ obtenues à $T = 10^\circ\text{C}$ et $T = 20^\circ\text{C}$ avec une électrode de fer Johnson Matthey H_2SO_4 (2:1)

($I \propto \Omega^{1/2}$), son énergie d'activation Q , définie par $I = I_0 \exp(-Q/RT)$ où $R = 2 \text{ cal.mole}^{-1}(\text{°K})^{-1}$, est environ double de celle correspondant à une diffusion. En effet, la valeur de Q trouvée est de 6,1 kcal au lieu des 3 à 4 kcal qui sont habituellement caractéristiques de la diffusion pure : le courant de dissolution est fonction de la concentration de saturation des ions Fe^{2+} à l'interface, qui est une grandeur thermiquement activée, ainsi que celle de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

I.4. Influence du pH

Le pH a un rôle important dans le transport de matière. En particulier, il a été établi que l'augmentation du pH tend à diminuer le contrôle du courant par le transport de matière et que environ à partir de pH 3 on n'observe plus de palier de dissolution bien que le courant continue à augmenter avec la vitesse angulaire de l'électrode [12]. Le domaine de passivation est aussi modifié avec la perte progressive des états stationnaires multiples dus au couplage diffusion et activation - passivation. Aux pH les plus acides, où le contrôle par le transport de matière est total à potentiel suffisamment anodique, le palier de dissolution est atteint par une séquence d'événements qui comporte toujours une série d'instabilités du courant. Ainsi, les courbes I-V des figures (IV.3 et 4), correspondant respectivement à des solutions H_2SO_4 2M et M, comportent deux zones d'instabilités : la première, et la mieux définie, apparaît sensiblement au potentiel de réactivation (Flade), puis à potentiel plus anodique elles disparaissent pour laisser place à un courant stable. Enfin, de ce régime de stabilité débute un deuxième domaine d'instabilités qui marque approximativement la transition vers la passivité.

En revanche, à concentration 1N (Fig. IV.5), seul subsiste le premier domaine d'instabilités qui se termine par la transition brutale en passivité. Le mécanisme de contre-réaction par lequel ces instabilités prennent naissance et s'entretiennent a été étudié notamment par Franck [44]. Il fait intervenir la diffusion des ions Fe^{2+} (constitution de la couche "écran") et celle des ions H^+ (croissance et décroissance du pH au cours du processus). Une étude expérimentale récente faite par Arvia et al [45] a montré que le comportement de ce régime instable est très différent suivant que la concentration en H_2SO_4 est supérieure ou inférieure à 1,2 N.

Comme ces instabilités semblaient déterminées par le transport de matière nous avons voulu préciser leurs caractéristiques -amplitude et fréquence- pour en analyser les conséquences sur la stabilité de cette couche.

II. ANALYSE TEMPORELLE DES OSCILLATIONS AU PALIER DE DISSOLUTION DU FER

L'observation à l'oscilloscope du signal en courant dans ce domaine d'instabilités révèle des sinusoïdes plus ou moins amorties suivant le potentiel imposé ou la vitesse de rotation de l'électrode. Les conditions de polarisation une fois imposées, les signaux sont parfaitement récurrents et stationnaires : il s'agit donc bien d'oscillations. Pour les caractériser, nous avons effectué l'autocorrélation du signal temporel à l'aide d'un corrélateur SAICOR 430A à 400 points. Nous avons tracé les courbes donnant la fonction d'autocorrélation en fonction du retard τ et définie par :

$$\psi_{ii}(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^T i(t)i(t-\tau)dt$$

II.1. Fonctions de corrélation temporelle des oscillations

Les différentes fonctions obtenues sont représentées sur les figures (IV.6) à (IV.14). Les courbes sont centrées sur l'origine des temps et sont sensiblement symétriques par rapport à l'axe vertical, ce qui corrobore effectivement le caractère stationnaire de ces oscillations. Toutes ces fonctions présentent également l'aspect de sinusoïdes amorties, ce qui confirme le caractère récurrent de ces oscillations ; la pseudo-période déterminée sur les figures fournit celles des oscillations. Par ailleurs, ces oscillations sont partiellement filtrées par la couche de diffusion. Il est intéressant de noter aussi qu'il se superpose à l'ensemble des fonctions de corrélation temporelle présentées, des oscillations d'amplitude beaucoup plus faible mais d'une fréquence de quelques kHz. Ces oscillations ne semblent pas induites par le transport de matière et n'ont pas été représentées sur les figures pour des raisons de clarté. Cependant, compte tenu du filtrage sévère produit par la couche de diffusion, on peut en déduire que ces oscillations HF sont engendrées à l'interface même.

CARACTERISTIQUES I(V)

Fer Johnson

T = 20°C

- ① $\Omega = 100 \text{ t./mn.}$
- ② $\Omega = 225 \text{ t./mn.}$
- ③ $\Omega = 600 \text{ t./mn.}$
- ④ $\Omega = 900 \text{ t./mn.}$

H₂SO₄ 2M

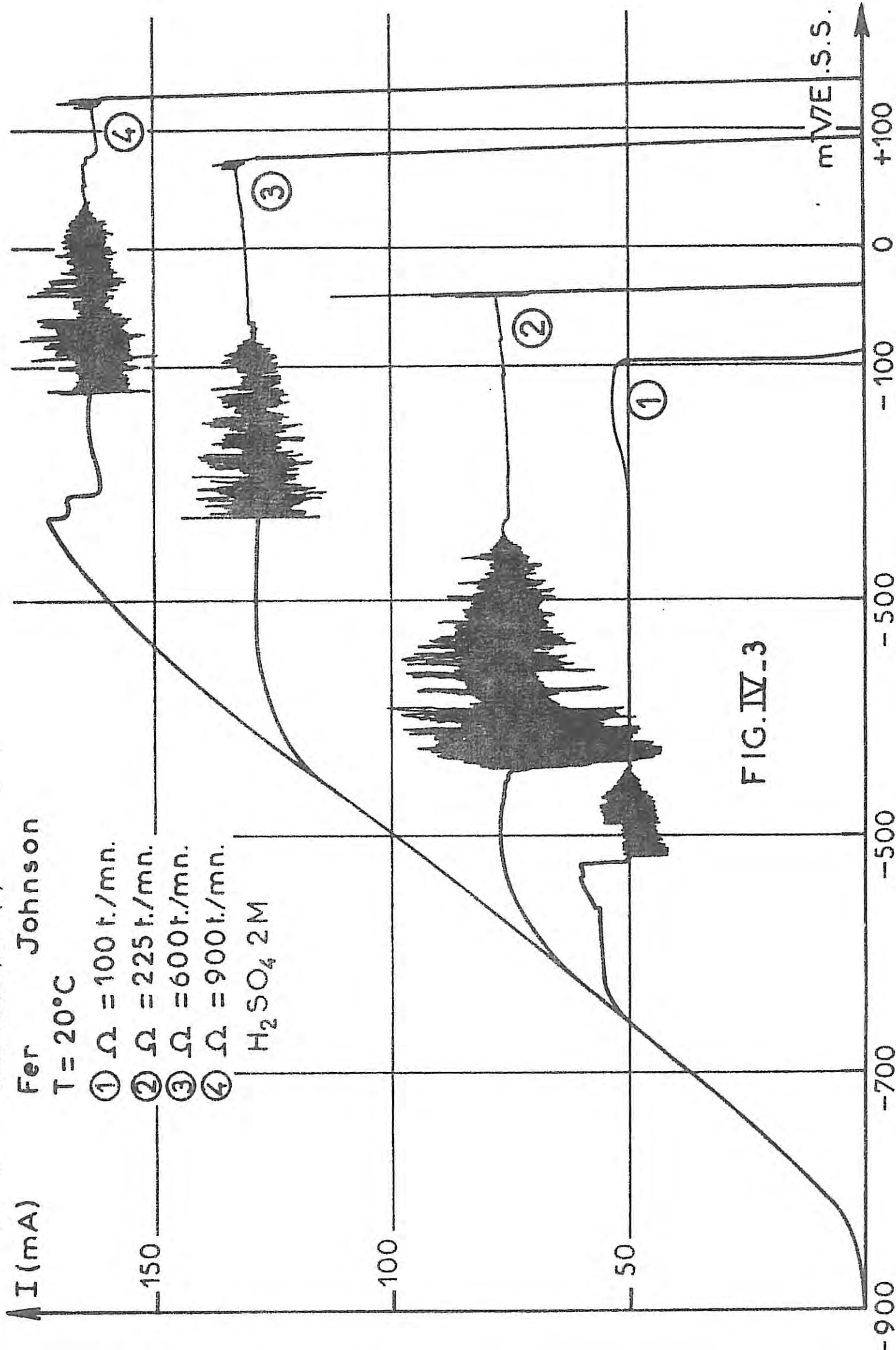


FIG. IV-3

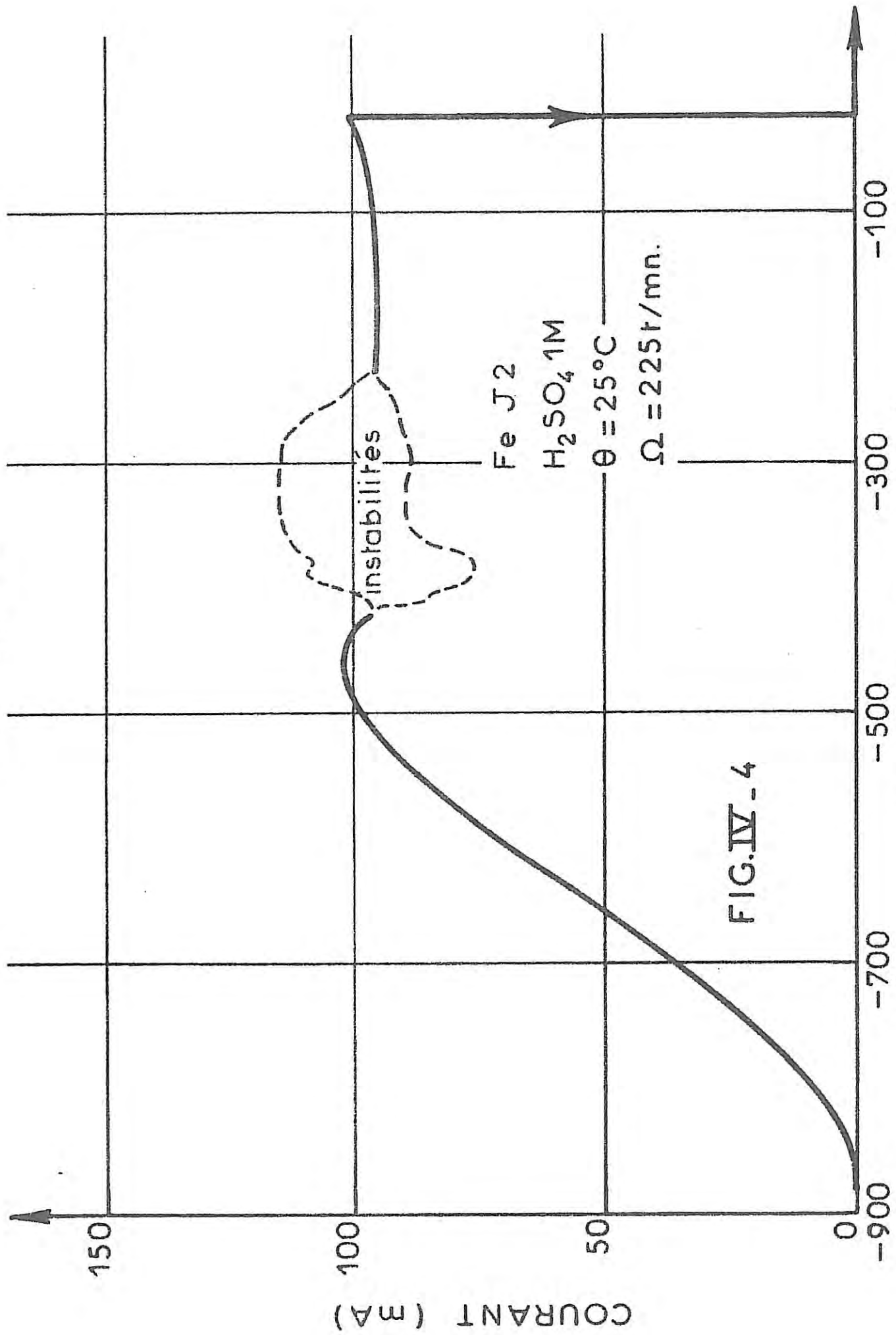
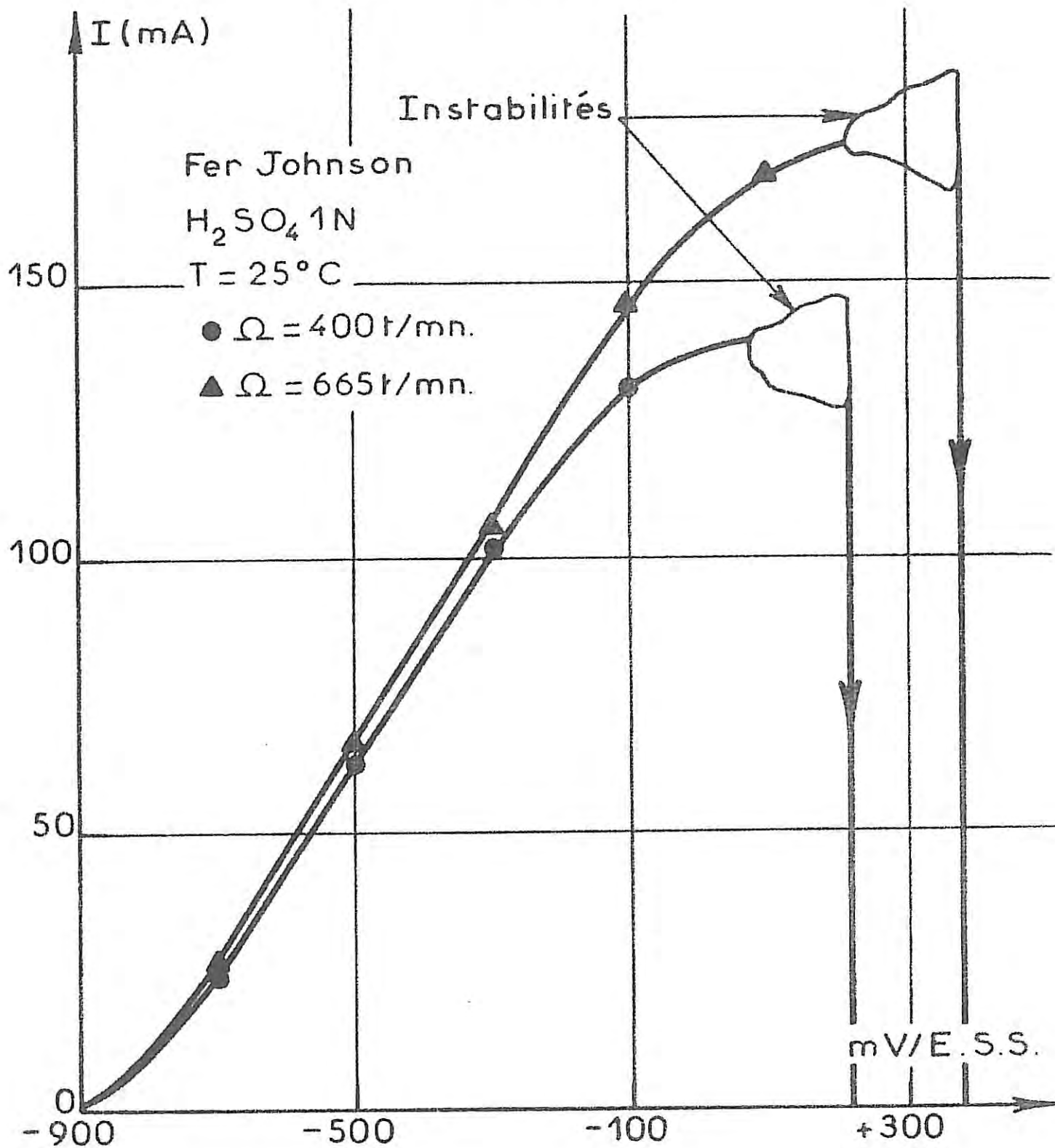


FIG.IV - 4

POTENTIEL (mV/E.S.S.)

FIG. IV - 5.



CARACTERISTIQUES I(V)

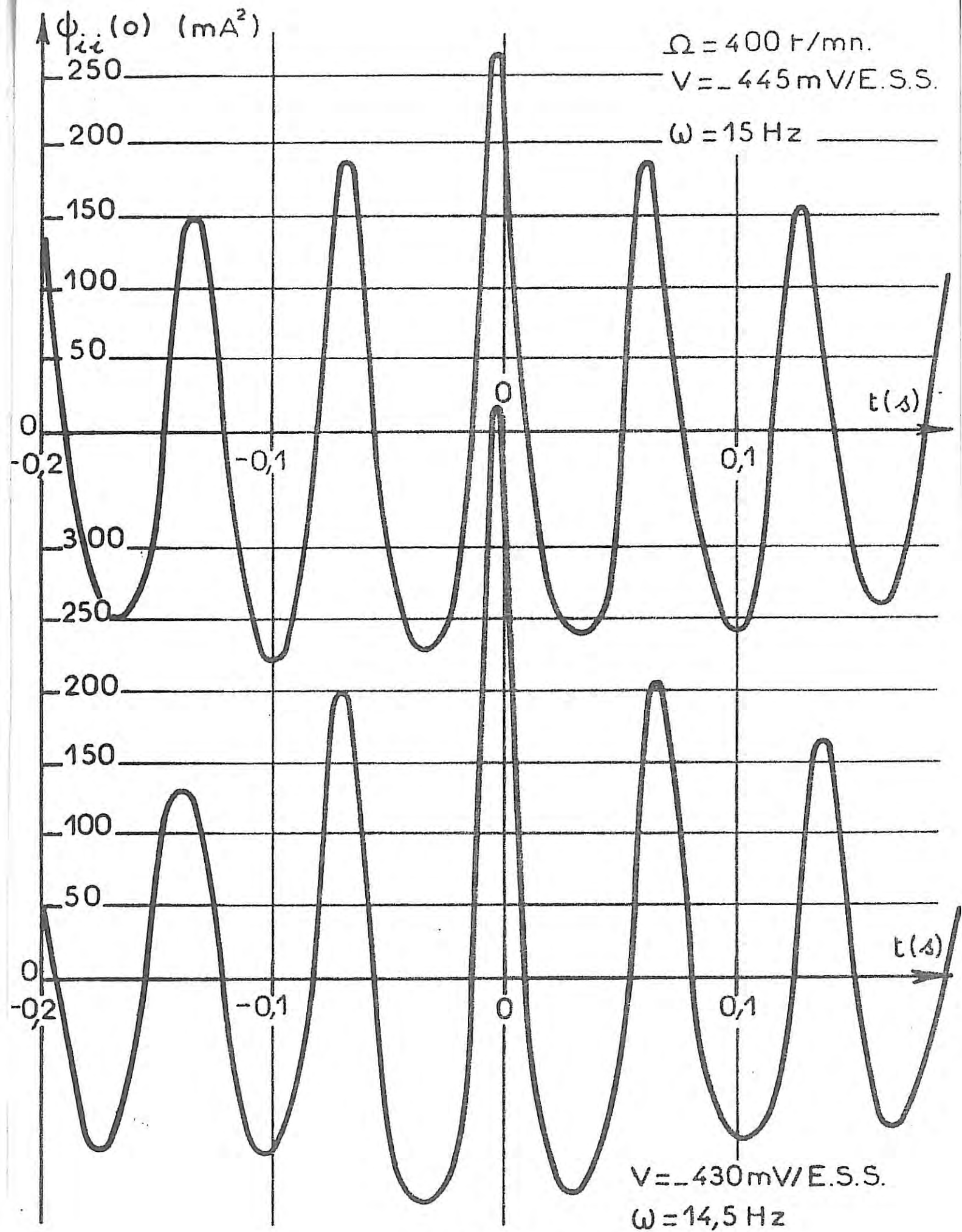


FIG. IV. 6

Fonctions de corrélation temporelle obtenues avec le corrélateur SAICOR 430A

$\Delta \phi_{i_i}(0)$
(mA²)

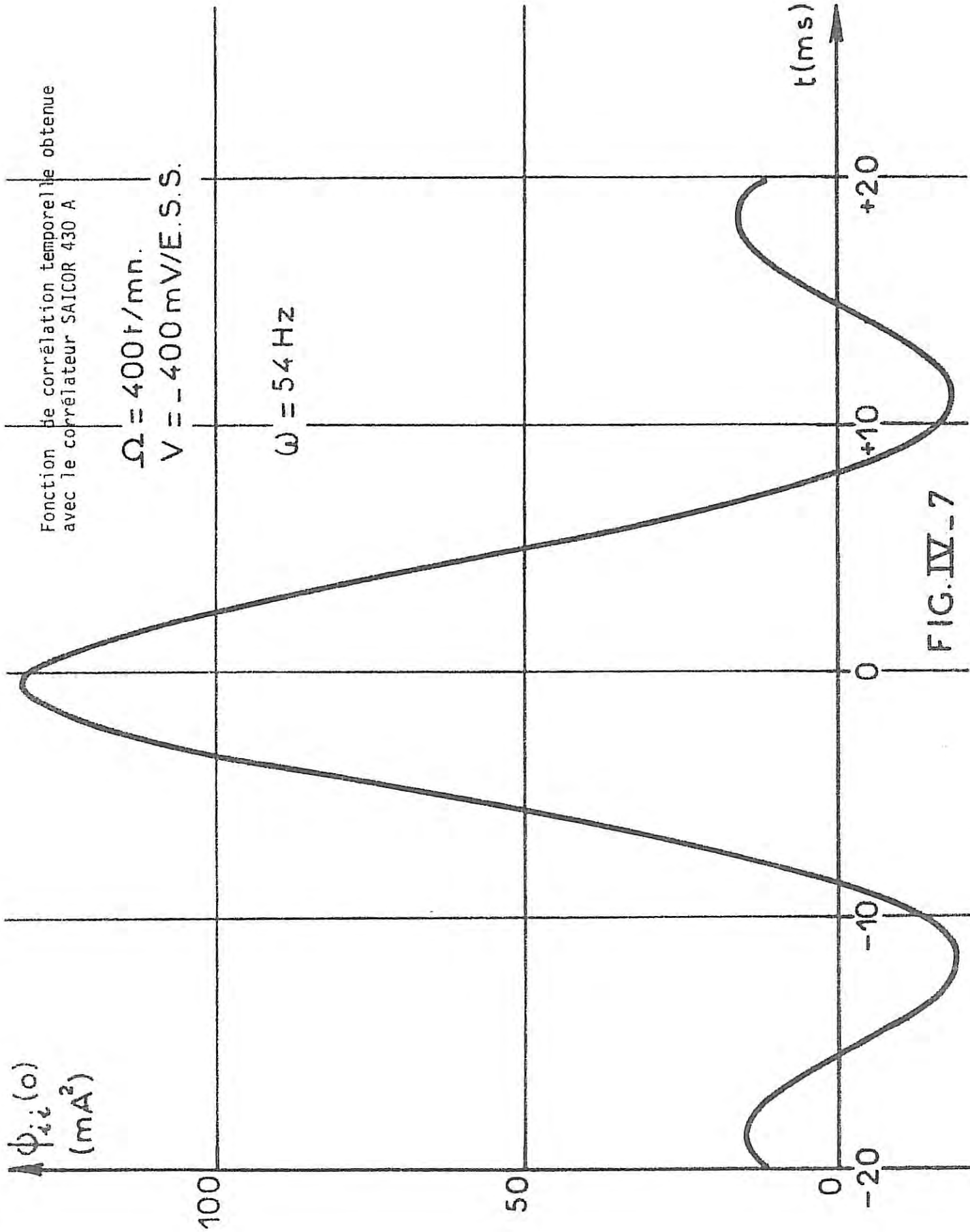


FIG. IV-7

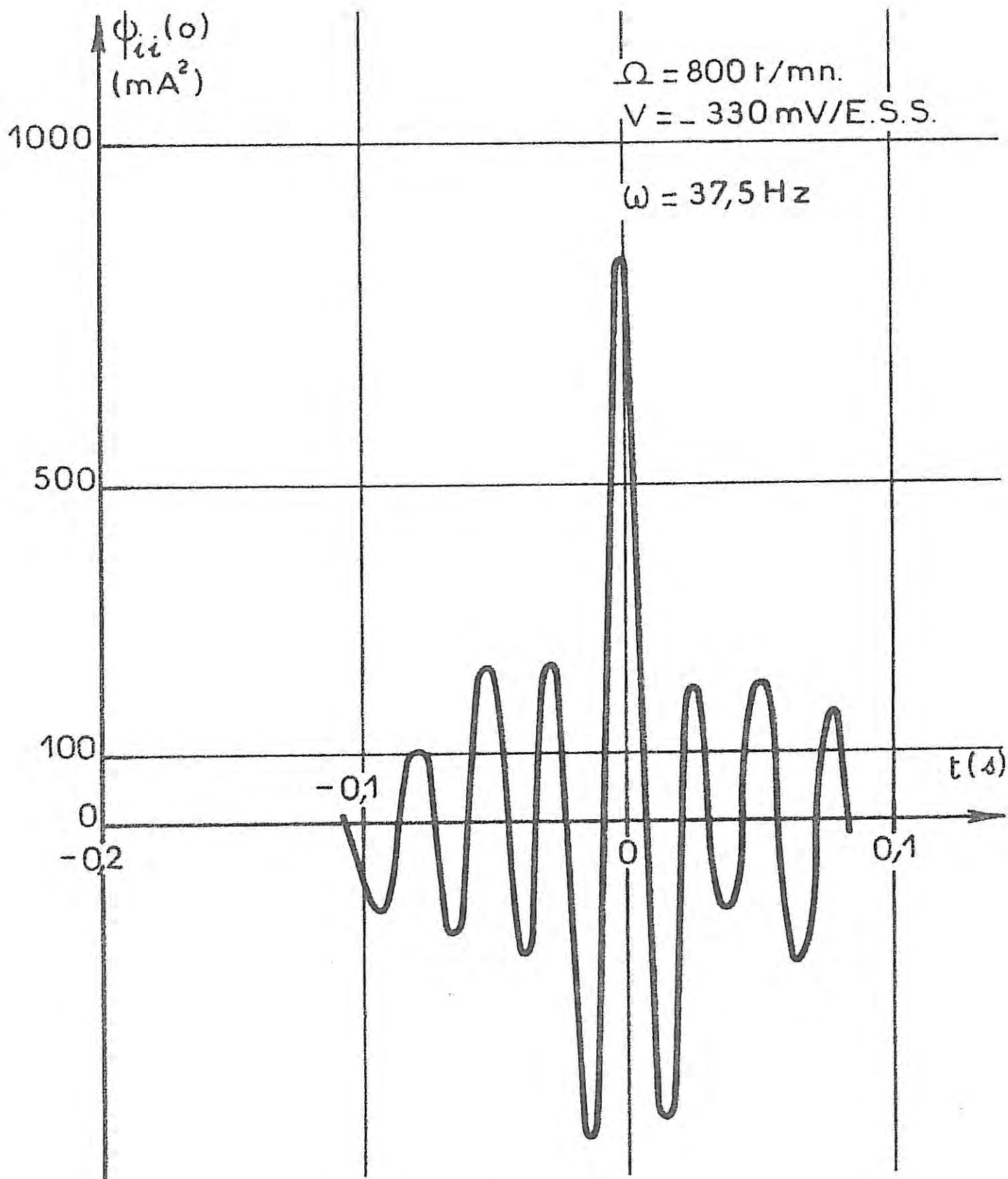


FIG. IV. 8

Fonction de corrélation temporelle obtenue avec le corrélateur SAICOR 430 A

$1000 \Delta \psi_{ii} (\text{o})$
 (mA^2)

Fonction de corrélation temporelle
obtenue avec le corrélateur SAICOR 430A

$$\Omega = 800 \text{ t/mn.}$$

$$V = -280 \text{ mV/E.S.S.}$$

$$\omega = 36,5 \text{ Hz}$$

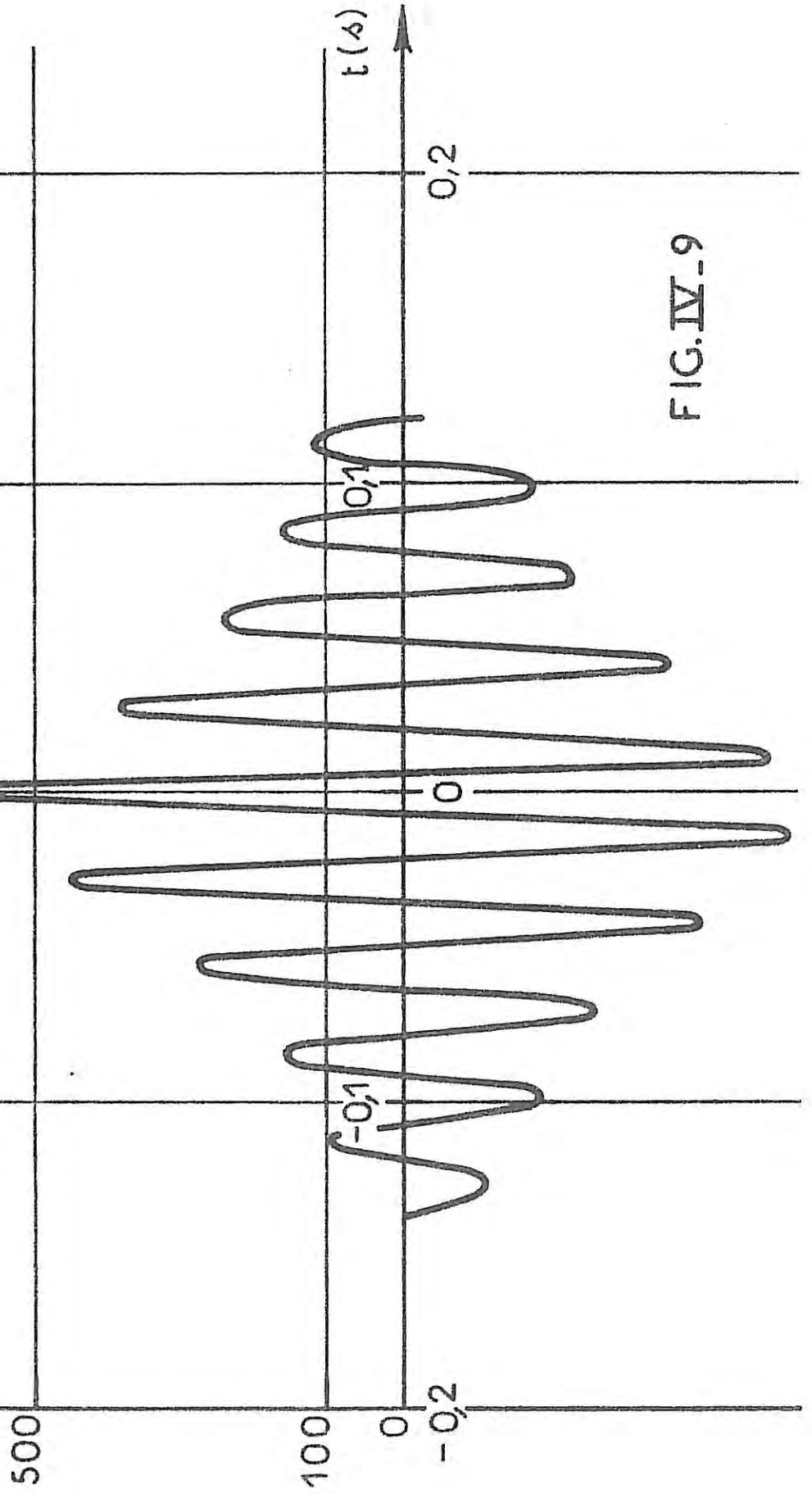


FIG. IV-9

Fonction de corrélation temporelle obtenue avec le corrélateur SAICOR 430 A

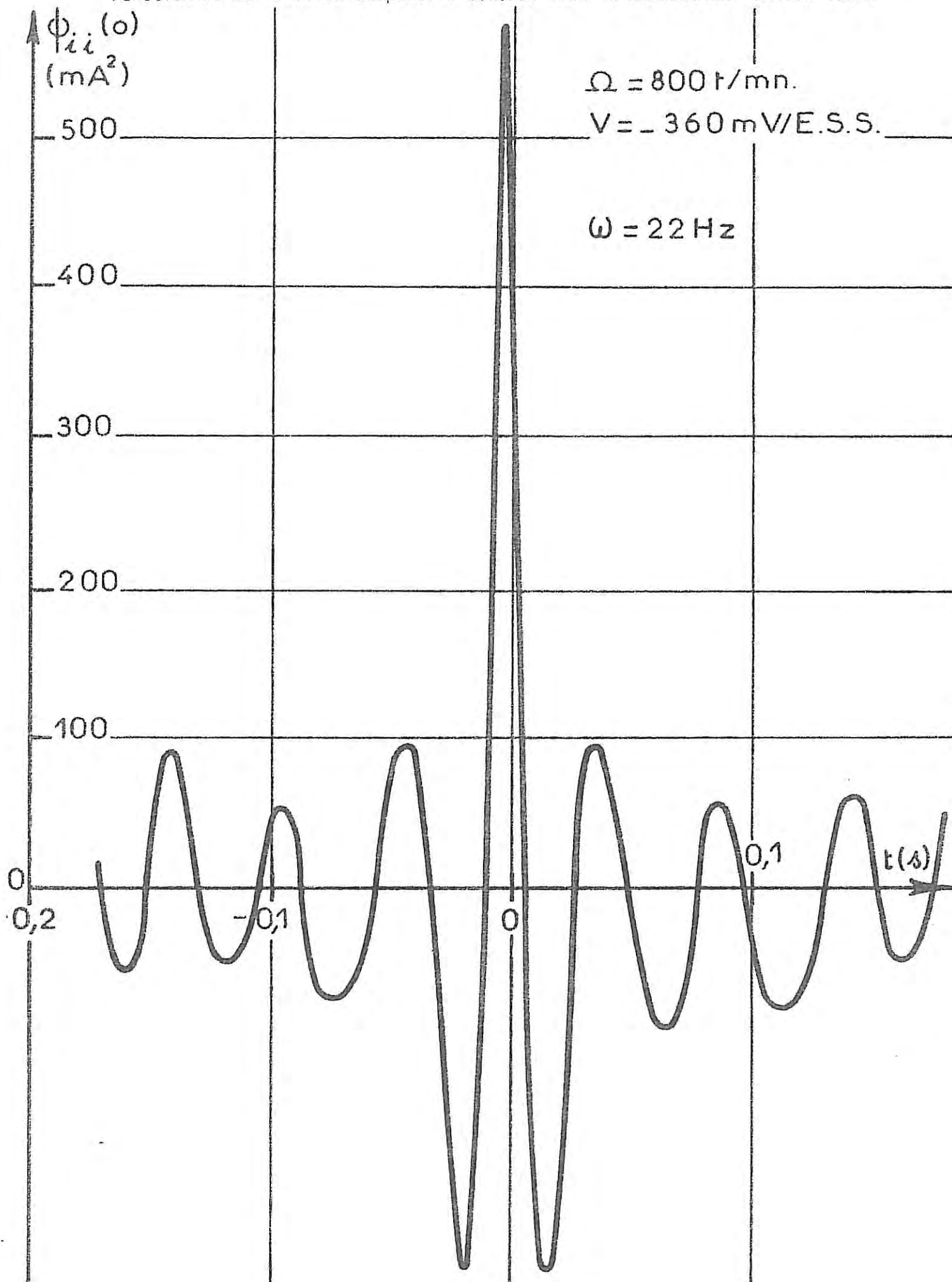


FIG. IV_10

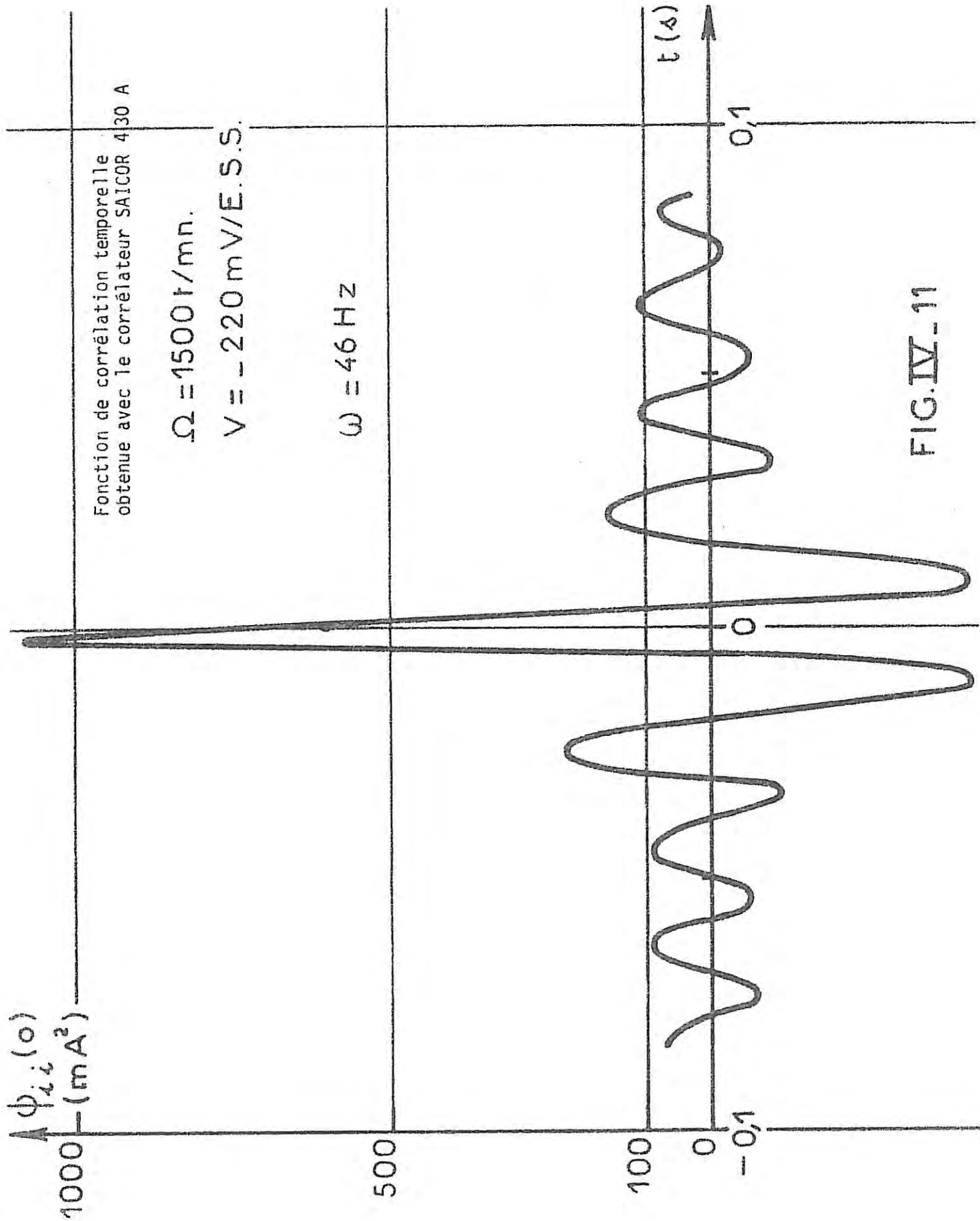


FIG.IV-11

II.2. Evolution de la fréquence des oscillations avec la vitesse de rotation Ω

Les valeurs des fréquences, déterminées comme il vient d'être précisé, sont reportées dans le tableau (IV.1). A chaque vitesse angulaire les mesures ont été effectuées à différents potentiels. A l'intérieur du domaine d'instabilités, on peut noter sur le tableau (IV.1) des variations de la fréquence de ces oscillations. En réalité, les valeurs retenues correspondent au plus grand domaine en potentiel où la fréquence conserve à peu près la même valeur (soulignée d'un trait). La fréquence f ainsi mesurée est sensiblement proportionnelle à la vitesse de rotation de l'électrode. Rappelons que Arvia et al [45] avaient obtenu une loi du type

$$f = A + B \Omega^{1/2} ;$$

dans l'un ou l'autre cas la fréquence des oscillations est bien dépendante du transport de matière.

La fréquence caractéristique σ attachée à une couche de diffusion d'épaisseur δ_N est telle que $\frac{\sigma \delta_N^2}{D} \sim 2,5$ [25], c'est-à-dire $\frac{\sigma}{\Omega} S_c^{1/3} \sim 1$.

En anticipant sur le paragraphe suivant et compte tenu des valeurs trouvées précédemment pour le nombre de Schmidt sur le palier de dissolution du fer [35], soit $S_c \sim 10000$, on trouverait pour $\Omega = 400 \text{ t.mn}^{-1}$ une valeur de $\sigma \sim 0,3 \text{ Hz}$; ceci est notablement inférieur à la valeur expérimentale, du tableau, de $14,5 \text{ Hz}$. Nous sommes conduits à admettre, alors, que la couche perturbée est en fait d'une épaisseur δ' plus faible que δ_N et telle que $\frac{\sigma'}{D} \delta'^2 \sim 2,5$ où σ' est la fréquence des oscillations à la même vitesse Ω . On en déduit :

$$\frac{\sigma'}{\sigma} \sim \left(\frac{\delta_N}{\delta'}\right)^2$$

soit dans l'exemple ci-dessus $\delta' \sim \frac{\delta_N}{7}$.

La proportionnalité de σ' à Ω ainsi trouvée semblerait indiquer, par ailleurs, que dans cette description du phénomène le rapport entre les épaisseurs de deux couches resterait le même, quelle que soit la vitesse de rotation.

Ω (t.mn ⁻¹)	V (mV/ESS)	f _c (Hertz)	$\psi_{ii}(0)$ (mA ²)	$\Delta I_{r.m.s.}$ (mA)
400	- 400	54	132	11,5
	- 430	14,5	400	20
	- 445	15	256	16
800	- 280	36,4	680	26
	- 330	37,5	856	29
	- 360	22	576	24
1 500	- 120	60	840	29
	- 220	46	1 120	33,5
	- 240	40	960	31
2 500	+ 70	29	344	18,5
	- 20	75	1 280	36
	- 120	40	584	24,2

TABLEAU IV.1

II.3. Variation de l'amplitude des oscillations avec la vitesse de rotation Ω

La valeur quadratique moyenne de l'amplitude des oscillations est voisine de $\psi_{ii}^{1/2}(0)$. Les valeurs de $\psi_{ii}(0)_{mA}$ et de $\psi_{ii}^{1/2}(0)_{mA}$ soulignées dans le tableau (IV.1) correspondent, à chaque vitesse angulaire, au domaine de potentiel de l'électrode où la fréquence est stable ; ce sont, d'ailleurs, les valeurs les plus élevées des amplitudes à chaque vitesse. L'amplitude de ces oscillations augmente avec Ω mais il ne se dégage pas de corrélation simple (du type loi de puissance par exemple) entre $\psi_{ii}(0)$ et $\Omega^{1/2}$ comme c'est le cas pour un processus diffusif classique [46]. En fait la résistance d'électrolyte (chute ohmique) ainsi que la capacité de double couche, aux fréquences rencontrées dans cette étude, doivent intervenir de façon déterminante pour fixer l'amplitude des oscillations. En effet, ces oscillations de courant doivent engendrer, en régulation potentiostatique, par le seul jeu de la chute ohmique, des oscillations importantes du potentiel à l'interface métal - électrolyte. Cependant, l'amplitude des oscillations du courant de dissolution ne représente qu'une fraction modeste (10 à 20 % suivant les cas) du courant moyen, ce qui indique que l'électrode n'est jamais, ni totalement passivée, ni totalement réactivée.

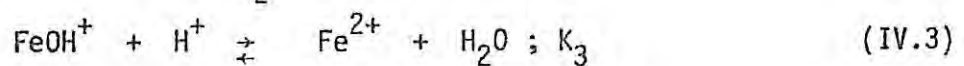
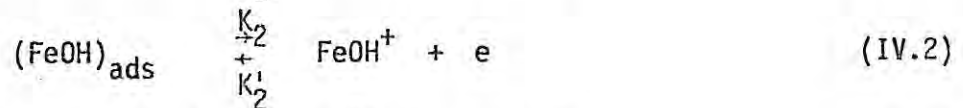
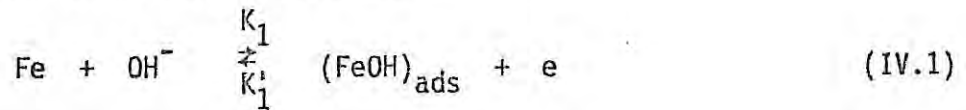
II.4. Conclusions

D'après ce qui précède, et dans l'hypothèse d'une couche à saturation de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, on peut conclure que cette couche, au voisinage du potentiel de Flade (1ère région d'instabilités) est soumise sur toute la surface de l'électrode à une succession de dissolutions et de précipitations : la région perturbée est interne et ne représenterait qu'une fraction faible de l'épaisseur totale de la couche. S'il n'en était pas ainsi et que l'on admette la coexistence à la surface de l'électrode de portions actives et repassivées, il en résulterait des variations aléatoires du courant qui une fois filtrées par la couche de diffusion donneraient une réponse de type poissonien avec une constante de temps de l'ordre du Hertz, caractéristique de l'épaisseur totale de la couche. Les valeurs de la puissance du signal confirment d'ailleurs que la surface, ni ne se passive, ni ne s'active complètement au cours des oscillations ; en effet, $i_{moyen} - i_{r.m.s.}$ est nettement supérieur au courant de passivité et de même $i_{moyen} + i_{r.m.s.}$ est inférieur au courant mesuré à l'établissement de la sursaturation.

III. IMPEDANCE ELECTROHYDRODYNAMIQUE (EHD)

Ce dernier volet va nous permettre de compléter l'étude du transport de matière sur le fer en dissolution anodique en apportant les données permettant de mieux caractériser les entités diffusionnelles. En nous appuyant sur les modèles réactionnels connus pour le fer, nous serons à même de développer les calculs conduisant à l'expression de l'impédance EHD et de confronter ensuite cette dernière avec l'expérience.

Dans tout le domaine d'activité précédant le palier de dissolution, nous adopterons le modèle d'activation préconisé par Bockris [2] et qui implique les trois étapes suivantes :



La première étape serait en fait précédée d'une chimisorption très rapide de l'ion hydroxyde. Les étapes (IV.1) et (IV.2) sont des étapes électrochimiques. La dernière étape est une réaction chimique généralement considérée comme très rapide (K_3 très grand), auquel cas l'étape (IV.2) peut être écrite de façon irréversible.

On a respectivement :

$$\text{K}_1 = k_1 \exp (b_1 V)$$

$$\text{K}'_1 = k'_1 \exp (- b'_1 V)$$

$$\text{K}_2 = k_2 \exp (b_2 V) \quad (\text{IV.4})$$

$$k'_2 = k'_2 \exp (- b'_2 V)$$

$$\text{K}_3 = \frac{|\text{Fe}^{2+}| \cdot |\text{H}_2\text{O}|}{|\text{FeOH}^+| \cdot |\text{H}^+|}$$

Formellement l'influence du transport de matière peut s'introduire en deux points de la chaîne réactionnelle :

a) au niveau de l'apport des réactants vers l'interface, c'est-à-dire les ions hydroxydes (réaction IV.1), avec au préalable dans certains cas la dissociation du solvant.

b) au niveau de l'élimination des produits de dissolution en imposant alors une valeur finie à la constante K_3 de l'équilibre et en considérant également la réaction (IV.2) réversible.

III.1. Modèle simplifié avec diffusion des réactants

L'élimination de FeOH^+ étant supposée infiniment rapide ($K_3 \rightarrow \infty$) sa concentration superficielle est nulle. Il subsiste donc seulement un recouvrement relatif à $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$

$$c_{\text{OH}^-} = c(y) \quad (\text{IV.5})$$

$$c(\text{FeOH})_{\text{ads}} = \beta\theta \quad ; \quad \beta = \text{cte}$$

θ est la fraction de l'interface recouverte par FeOH_{ads} , le fer occupant la surface complémentaire $1 - \theta$; on en déduit :

$$I_1 = F\{K_1(1 - \theta)c - K_1'\beta\theta\} \quad (\text{IV.6})$$

$$I_2 = FK_2\beta\theta$$

Seul I_1 est ici partiellement contrôlé par le transport. I_1 et I_2 sont les courants associés aux réactions (IV.1) et (IV.2).

L'équation d'évolution du recouvrement θ s'écrit :

$$\frac{d\theta}{dt} = \sum_i v_i$$

les v_i étant les vitesses de réaction de création ou de destruction de

Fonctions de corrélation temporelle
obtenues avec le corrélateur
SAICOR 430 A

$$\Omega = 1500 \text{ t/mn.}$$

$$\omega = 60 \text{ Hz}$$

$$V = -120 \text{ mV/E.S.S.}$$

$$G = 10$$

$$t = 0,5 \text{ mn}$$

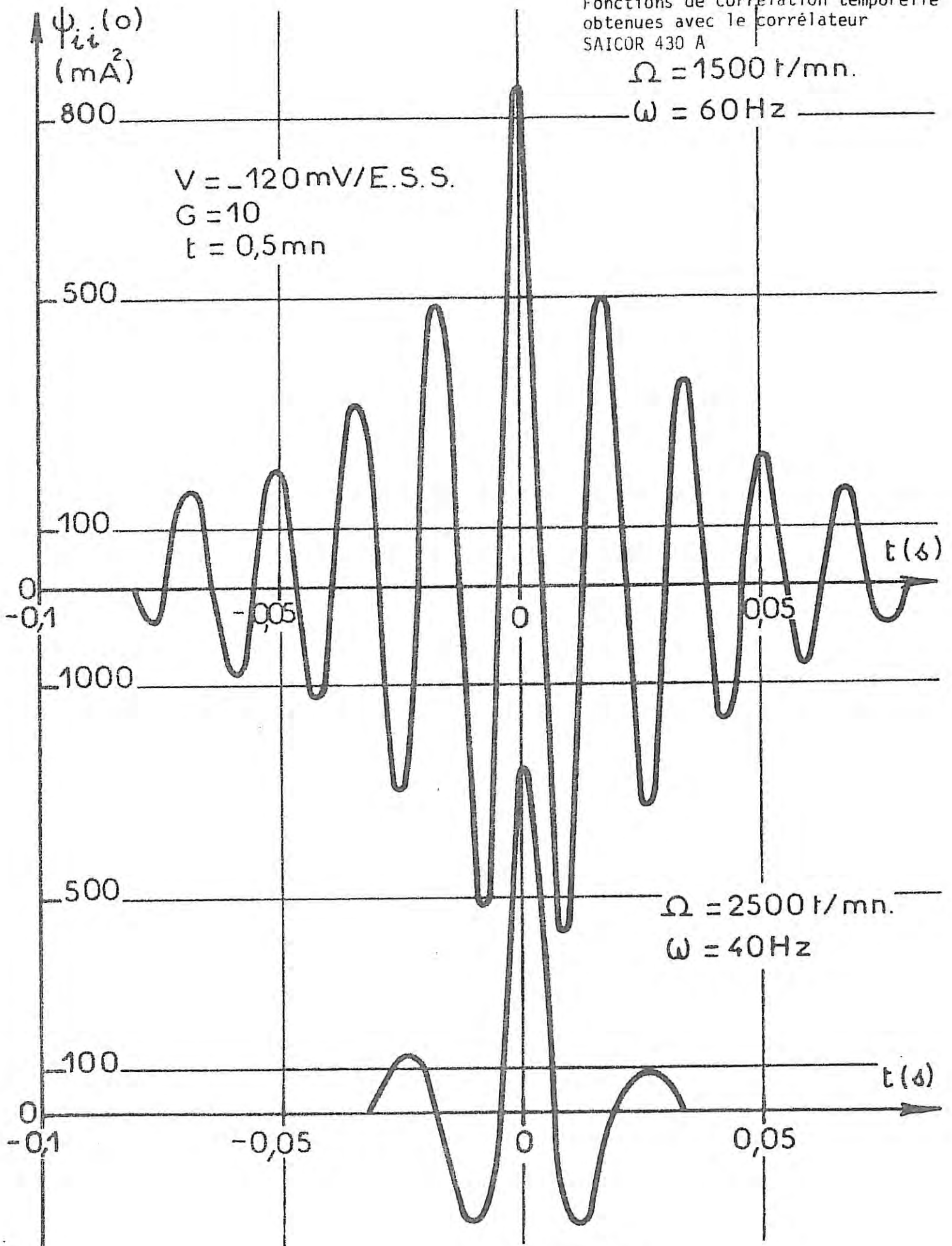
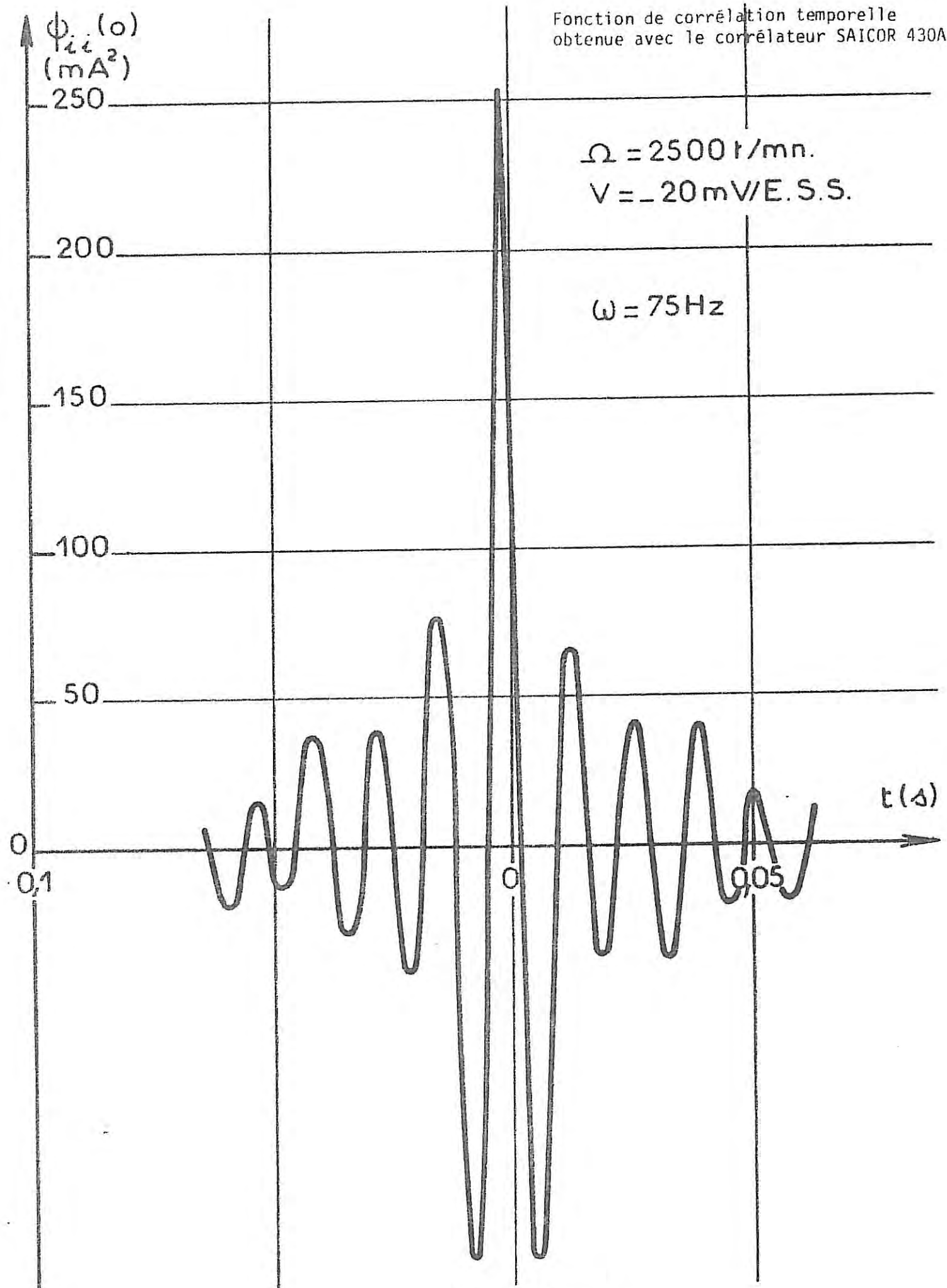


FIG. IV. 12

Fonction de corrélation temporelle
obtenue avec le corrélateur SAICOR 430A



$$\Omega = 2500 \text{ r/mn.}$$

$$V = -20 \text{ mV/E.S.S.}$$

$$\omega = 75 \text{ Hz}$$

FIG. IV. 13

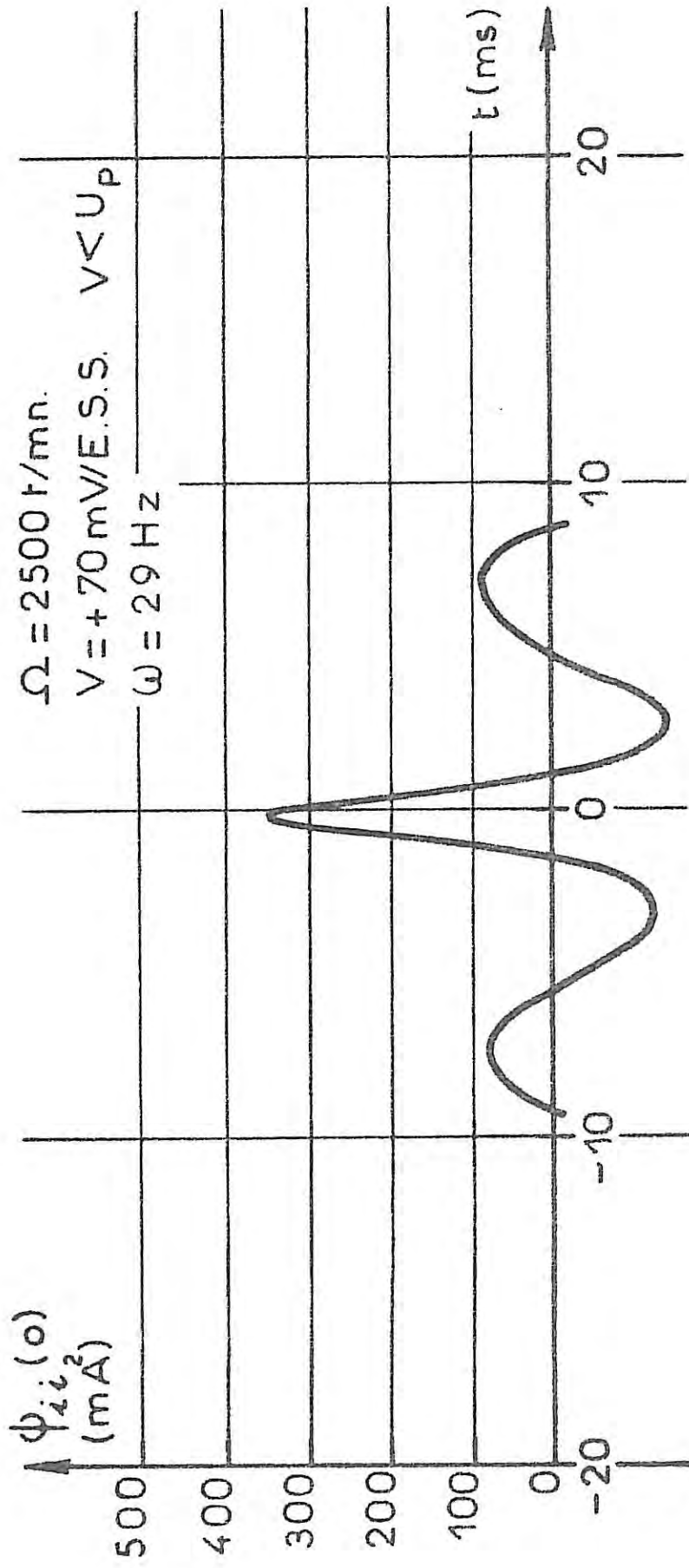


FIG. IV-14

Fonction de corrélation temporelle obtenue avec le corrélateur SAICOR 430 A

l'adsorbat de recouvrement θ . Dans le cas présent :

$$\frac{d\theta}{dt} = K_1(1-\theta)c - K_2\beta\theta - K_1'\beta\theta \quad (IV.7)$$

L'état stationnaire du système est réalisé pour $\frac{d\theta}{dt} = 0$, soit :

$$\theta = \frac{K_1c}{K_1c + (K_2 + K_1')\beta} \quad (IV.8)$$

$$I = I_1 + I_2 = \frac{2F K_1 K_2 \beta c}{K_1c + (K_2 + K_1')\beta} \quad (IV.9)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \delta I_1 &= F \{ [b_1 K_1 (1-\theta)c + b_1' K_1' \beta \theta] \delta V - (K_1c + K_1'\beta) \delta \theta + K_1 (1-\theta) \delta c \} \\ \delta I_2 &= F \{ b_2 K_2 \beta \delta V + K_2 \beta \delta \theta \} \end{aligned} \right. \quad (IV.10)$$

En régime de modulation sinusoïdale :

$$j\sigma\beta\delta\theta = \{ b_1 K_1 (1-\theta)c + K_1' b_1' \beta \theta - b_2 K_2 \beta \theta \} \delta V \\ + \{ - K_1c - K_1'\beta - K_2\beta \} \delta \theta + K_1 (1-\theta) \delta c$$

$$\text{Soit : } \delta\theta = \frac{\{ b_1 K_1 (1-\theta)c + K_1' b_1' \beta \theta - b_2 K_2 \beta \theta \} \delta V + K_1 (1-\theta) \delta c}{j\sigma\beta + K_1c + K_1'\beta + K_2\beta} \quad (IV.11)$$

En reportant dans (IV.10) :

$$\frac{\delta I_1}{F} = \{ b_1 K_1 (1-\theta)c + b_1' K_1' \beta \theta - (K_1c + K_1'\beta) \frac{b_1 K_1 (1-\theta)c + K_1' b_1' \beta \theta - b_2 K_2 \beta \theta}{j\sigma\beta + K_1c + K_1'\beta + K_2\beta} \} \delta V \\ + \left\{ K_1 (1-\theta) - \frac{(K_1c + K_1'\beta) K_1 (1-\theta)}{j\sigma\beta + K_1c + K_1'\beta + K_2\beta} \right\} \delta c \quad (IV.12)$$

$$\frac{\delta I_2}{F} = b_2 K_2 \beta \theta + K_2 \beta \frac{b_1 K_1 (1-\theta) c + b_1' K_1' \beta \theta - b_2 K_2 \beta \theta}{j\sigma\beta + K_1 c + K_1' \beta + K_2 \beta} \delta V + \frac{K_2 \beta K_1 (1-\theta)}{j\sigma\beta + K_1 c + K_1' \beta + K_2 \beta} \delta c \quad (IV.13)$$

La différentielle totale du courant, une fois la somme effectuée et les termes facteurs de δV et δc regroupés, et si l'on pose alors

$$\begin{aligned} A &= b_1 K_1 (1-\theta) c + b_1' K_1' \beta \theta \\ B &= (K_1 c + K_1' \beta) (b_1 K_1 (1-\theta) c + K_1' b_1' \beta \theta - b_2 K_2 \beta \theta) \\ N &= K_1 c + K_1' \beta + K_2 \beta \\ L &= K_1 (1-\theta) \\ E &= (K_1 c + K_1' \beta) K_1 (1-\theta) \\ G &= b_1 K_1 (1-\theta) c + (b_2 K_2 + b_1 K_1') \beta \theta \\ H &= [b_1 K_1 (1-\theta) c + K_1' b_1' \beta \theta - b_2 K_2 \beta \theta] (K_2 \beta - K_1' \beta - K_1 c) \\ M &= (K_2 - K_1') \beta K_1 (1-\theta) - K_1^2 c (1-\theta) \end{aligned} \quad (IV.14)$$

s'écrit :

$$\frac{\delta I}{F} = \left(G + \frac{H}{j\sigma\beta + N} \right) \delta V + \left(L + \frac{M}{j\sigma\beta + N} \right) \delta c \quad (IV.15)$$

III.1.1.1. Régulation galvanostatique $\delta I = 0$

On a, compte tenu de (IV.14) :

$$\frac{\delta I_1}{F} = \left(A - \frac{B}{j\sigma\beta + N} \right) \delta V + \left(L - \frac{E}{j\sigma\beta + N} \right) \delta c \quad (IV.16)$$

(IV.15) donne :

$$\delta V = \frac{-L + \frac{M}{j\sigma\beta + N}}{G + \frac{H}{j\sigma\beta + N}} \delta c \quad (IV.17)$$

Soit
$$\delta V = -\frac{j\sigma\beta L + LN + M}{j\sigma\beta G + GN + H} \delta c \quad (IV.18)$$

que l'on porte dans (IV.16), d'où :

$$\frac{\delta I_1}{F} = \left\{ -\left(A - \frac{B}{j\sigma\beta + N}\right) \frac{j\sigma\beta L + LN + M}{j\sigma\beta G + GN + H} + L - \frac{E}{j\beta + N} \right\} \delta c$$

Le transport de matière est couplé avec δI_1 seul, donc :

$$\frac{\delta I_1}{F} = -D \delta \left(\frac{\delta c}{\delta y} \right)_0$$

d'où
$$-D \delta \left(\frac{\delta c}{\delta y} \right)_0 = \{X\} \delta c_0 \quad (IV.19)$$

avec
$$X = L - \frac{E}{j\sigma\beta + N} - \left(A - \frac{B}{j\sigma\beta + N}\right) \frac{j\sigma\beta L + LN + M}{j\sigma\beta G + GN + H}$$

On se trouve dans le cas général, mentionné au chapitre II, où la distribution de concentration $c(y, \sigma)$ est une combinaison linéaire des distributions connues des solutions à concentration interfaciale constante $c_1(y, \sigma)$ et à flux constant $c_2(y, \sigma)$:

$$c(y, \sigma) = \alpha c_1(y, \sigma) + \gamma c_2(y, \sigma)$$

avec évidemment, d'après la relation stationnaire, $\alpha + \gamma = 1$.

Reportons $c(y, \sigma)$ dans (IV.19) :

$$-D \delta \left(\alpha \frac{\partial c_1}{\partial y} + \gamma \frac{\partial c_2}{\partial y} \right)_0 = \{X\} (\alpha \delta c_1 + \gamma \delta c_2)$$

avec $\delta\left(\frac{\partial c_2}{\partial y}\right)_0 = 0$ $\delta c_1|_0 = 0$

D'où $-\alpha D \delta\left(\frac{\partial c_1}{\partial y}\right)_0 = \gamma\{X\} \delta c_2|_0$ (IV.20)

L'impédance EHD en régulation galvanostatique $\frac{\delta V}{\delta \Omega}$ s'écrit :

$$Z_{\text{EHD}} = \frac{\delta V}{\delta c}|_0 \cdot \frac{\delta c}{\delta \Omega}|_0$$

Le premier terme est donné par (IV.18)

$$\delta c = \gamma \delta c_2$$

sachant que

$$\frac{\delta\left(\frac{\partial c_1}{\partial y}\right)_0}{\delta c_2|_0} = - \frac{A_i'(s)}{A_i(s)} \frac{3^{1/3}}{\delta_N}$$

on trouve :

$$\gamma = \frac{1}{1 + \frac{\{X\}}{D} \frac{A_i(s)}{A_i'(s)} \frac{\delta_N}{3^{1/3}}}$$

Finalement :

$$Z_{\text{EHD}} = - \frac{L + \frac{M}{j\sigma\beta+N}}{G + \frac{H}{j\sigma\beta+N}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\{X\}}{D} \frac{A_i(s)}{A_i'(s)} \frac{\delta_N}{3^{1/3}}} \cdot \frac{3}{2\Omega_0} e^{-0,26pj} \frac{c_\infty - c_0}{\kappa} \frac{K_1(s)}{A_i'(s)} \quad (\text{IV.21})$$

A fort courant les variations relatives dues aux recouvrements dans l'impédance sont faibles. Ainsi, le premier terme dépend peu de la fréquence. Le second terme contient l'impédance de diffusion qui reste également un terme correctif. La réponse globale de l'impédance électrohydrodynamique se ramène donc à celle de la réponse galvanostatique qui correspond au 3e terme. L'ajustement des valeurs expérimentales fournira donc le paramètre de fréquence adimensionnel s , c'est-à-dire en fait $S_c^{1/3}$, d'où le coefficient de diffusion moléculaire D de l'espèce diffusante, ici OH^- ou le solvant.

III.1.2. Régulation potentiostatique $\delta V = 0$

V est le potentiel réel à l'interface et non pas la tension imposée entre l'électrode et une électrode de référence.

$$\frac{\delta I_1}{F} = \left\{ L - \frac{E}{j\sigma\beta + N} \right\} \delta c$$

$$- D \delta \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_0 = \left\{ L - \frac{E}{j\sigma\beta + N} \right\} \delta c \quad (IV.22)$$

D'après (IV.14) on tire :

$$\frac{\delta I}{\delta c} = \left\{ K_1(1 - \theta) + \frac{(K_2 - K'_1)\beta K_1(1 - \theta) - K_1^2 c(1 - \theta)}{j\sigma\beta + K_1 c + K'_1 \beta + K_2 \beta} \right\}$$

L'impédance EHD s'écrit :

$$Z_{EHD} = \frac{\delta I}{\delta c} \Big|_0 \cdot \frac{\delta c}{\delta \Omega} \Big|_0$$

et comme précédemment on déduit le terme γ :

$$\gamma = \frac{1}{1 + \frac{\left\{ L - \frac{E}{j\sigma\beta + N} \right\}}{D} \cdot \frac{A_i(s)}{A'_i(s)} \frac{\delta_N}{3^{1/3}}}$$

Finalement :

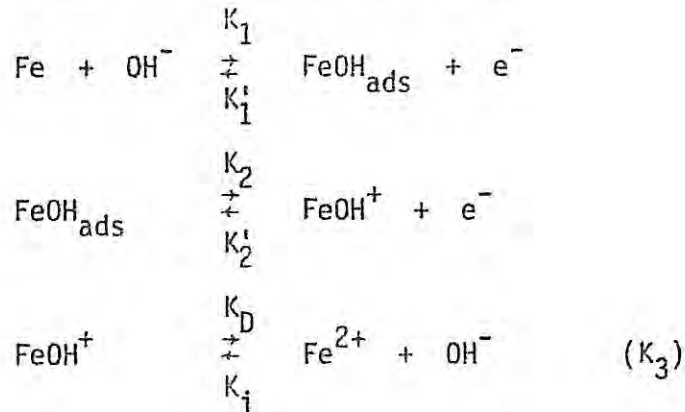
$$Z_{EHD} = \left\{ K_1(1 - \theta) + \frac{(K_2 - K'_1)\beta K_1(1 - \theta) - K_1^2 c(1 - \theta)}{j\sigma\beta + K_1 c + K'_1 \beta + K_2 \beta} \right\} \times \quad (IV.23)$$

$$\frac{1}{1 + \frac{\left\{ L - \frac{E}{j\sigma\beta + N} \right\}}{D} \cdot \frac{A_i(s)}{A'_i(s)} \frac{\delta_N}{3^{1/3}}} \cdot \frac{3}{2 \Omega_0} \exp(-0,26 j\omega) \frac{c_\infty - c_0}{\kappa} \frac{K_1(s)}{A'_i(s)}$$

La conclusion est la même que précédemment et la réponse globale s'apparente plutôt à une réponse de type galvanostatique.

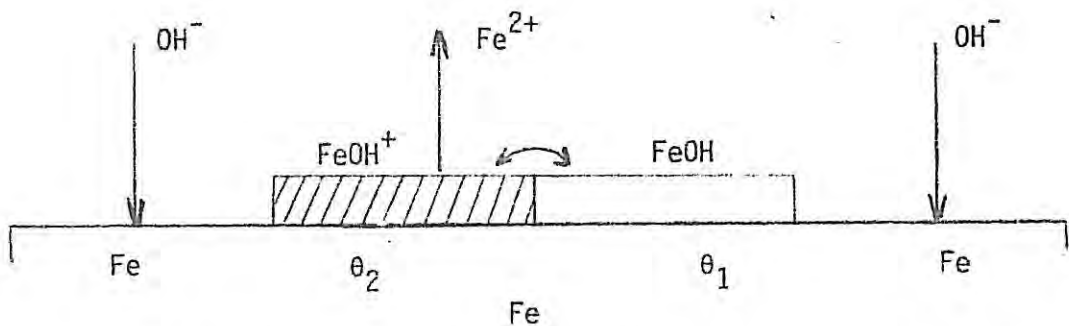
III.2. Limitation du transport due à l'élimination du produit de dissolution

Dans ce cas la réaction de dissolution chimique conserve une vitesse finie et il faut faire intervenir un recouvrement non nul de l'espèce FeOH^+ . Le schéma réactionnel s'écrit donc :



En supposant constante la concentration en OH^- qui n'est globalement pas consommée dans la séquence envisagée, on peut la faire entrer dans la constante K_3 de la loi d'action de masse.

L'interface peut être schématisé de la façon suivante :



La fraction de surface en fer en contact avec l'électrolyte est :

$$1 - \theta_1 - \theta_2$$

$$c_{\text{FeOH}_{\text{ads}}} = \beta \theta_1$$

$$c_{\text{FeOH}^+} = \beta \theta_2$$

De la même façon que précédemment, d'après (IV.1) et (IV.2), on tire les courants I_1 et I_2 des deux premières étapes

$$\frac{I_1}{F} = K_1 c_{OH^-} (1 - \theta_1 - \theta_2) - K_1' \beta \theta_1 \quad (IV.24)$$

$$\frac{I_2}{F} = K_2 \beta \theta_1 - K_2' \beta \theta_2$$

L'équation d'évolution des recouvrements θ_1 et θ_2 s'écrit :

$$\frac{d\theta_1}{dt} = K_1 c_{OH^-} (1 - \theta_1 - \theta_2) - K_1' \beta \theta_1 - K_2 \beta \theta_1 \quad (IV.25)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = K_2 \beta \theta_1 - K_2' \beta \theta_2 - K_D \beta \theta_2 + K_i \theta_2 c_{Fe_0^{2+}}$$

En régime stationnaire :

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{d\theta_2}{dt} = 0$$

soit

$$(K_1 c_{OH^-} + K_1' \beta - K_2 \beta) \theta_1 + K_1 c_{OH^-} \theta_2 = K_1 c_{OH^-}$$

$$K_2 \beta \theta_1 - (K_2' \beta + K_D \beta - K_i c_{Fe_0^{2+}}) \theta_2 = 0$$

D'où :

$$\theta_1 = \frac{- K_1 K_2 \beta c_{OH^-}}{- (K_2' \beta + K_D \beta - K_i c_{Fe_0^{2+}}) (K_1 c_{OH^-} + K_1' \beta - K_2 \beta) - K_1 K_2 c_{OH^-} \beta} \quad (IV.26)$$

$$\theta_2 = \frac{K_1 c_{OH^-} (K_2' \beta + K_D \beta - K_i c_{Fe_0^{2+}})}{- (K_2' \beta + K_D \beta - K_i c_{Fe_0^{2+}}) (K_1 c_{OH^-} + K_1' \beta - K_2 \beta) - K_1 K_2 c_{OH^-} \beta} \quad (IV.27)$$

Ecrivons que la vitesse d'apparition de Fe^{2+} par voie chimique ou électrochimique est équilibrée par la disparition par diffusion à partir de l'interface :

$$K_D \beta \theta_2 - K_i c_{Fe_0^{2+}} = - D \left(\frac{\partial c_{Fe^{2+}}}{\partial y} \right)_0 \quad (IV.28)$$

Plaçons-nous maintenant en régime de modulation de vitesse sinusoïdale, de pulsation σ .

Les équations (IV.25) différenciées et réarrangées deviennent respectivement :

$$\begin{aligned} \{j\sigma\beta + K_1c_{OH^-} + K_1'\beta + K_2\beta\}\delta\theta_1 + \{K_1c_{OH^-}\}\delta\theta_2 = \\ \{K_1b_1c_{OH^-} (1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1'b_1'\beta\theta_1 - K_2b_2\beta\theta_1\}\delta V \end{aligned} \quad (IV.29)$$

$$\begin{aligned} \{K_2\beta\}\delta\theta_1 - \{j\sigma\beta + K_2'\beta + K_D\beta - K_i c_{Fe^{2+}}\}\delta\theta_2 = \\ - \{K_2b_2\beta\theta_1 + K_2'b_2'\beta\theta_2\}\delta V - K_i\theta_2\delta c_{Fe^{2+}} \end{aligned} \quad (IV.30)$$

De même, la différentielle du courant total s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\delta I}{F} = \frac{\delta I_1 + \delta I_2}{F} = \\ \{K_1b_1c_{OH^-} + (K_2b_2\beta + K_1'b_1'\beta - K_1b_1c_{OH^-})\theta_1\}\delta V \\ - \{(K_1b_1c_{OH^-} - K_2'b_2'\beta)\theta_2\}\delta V + \{K_2\beta - K_1c_{OH^-} - K_1'\beta\}\delta\theta_1 \\ - \{K_1c_{OH^-} + K_2'\beta\}\delta\theta_2 \end{aligned}$$

En posant :

$$\begin{aligned} a &= j\sigma\beta + K_1c_{OH^-} + K_1'\beta + K_2\beta \\ b &= K_1c_{OH^-} \\ d &= K_1b_1c_{OH^-}(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1'b_1'\beta\theta_1 - K_2b_2\beta\theta_1 \\ a' &= K_2\beta \\ b' &= - (j\sigma\beta + K_2'\beta + K_D\beta - K_i c_{Fe^{2+}}) \\ d' &= - (K_2b_2\beta\theta_1 + K_2'b_2'\beta\theta_2) \\ e' &= - K_i\theta_2 \end{aligned}$$

on obtient finalement :

$$\delta\theta_1 = \frac{(b'd - bd')\delta V - be\delta c_{Fe^{2+}}}{ab' - ba'}$$

$$\delta\theta_2 = \frac{(ad' - da')\delta V - ae\delta c_{Fe^{2+}}}{ab' - ba'}$$

(IV.32)

et en reportant dans (IV.31) :

$$\begin{aligned} \frac{\delta I}{F} &= \{K_1 b_1 c_{OH^-} + (K_2 b_2 \beta + K_1' b_1' \beta - K_1 b_1 c_{OH^-})\theta_1 - (K_1 b_1 c_{OH^-} - K_2' b_2' \beta)\theta_2 \\ &+ (K_2 \beta - K_1 c_{OH^-} - K_1' \beta) \cdot \frac{b'd - bd'}{ab' - ba'} - (K_1 c_{OH^-} + K_2' \beta) \frac{ad' - da'}{ab' - ba'}\} \delta V \\ &+ \{-(K_2 \beta - K_1 c_{OH^-} - K_1' \beta) \frac{be}{ab' - ba'} + (K_1 c_{OH^-} + K_2' \beta) \frac{ae}{ab' - ba'}\} \delta c_{Fe^{2+}} \\ &= f\delta V + g\delta c_{Fe^{2+}} \end{aligned}$$

(IV.33)

En nous limitant à une régulation galvanostatique ($\delta I = 0$) on tire (IV.33) :

$$\frac{\delta V}{\delta c_{Fe^{2+}}} = - \frac{g}{f}$$

Pour obtenir l'ensemble de la réponse galvanostatique, il faut différencier la relation (IV.28) :

$$K_D \beta \delta\theta_2 - K_i \delta c_{Fe^{2+}} = - D \delta \left(\frac{\delta c_{Fe^{2+}}}{\delta y} \right)_0$$

Soit en effectuant

$$\left[K_D \beta \frac{g(ad' - da') + f(ae)}{f(ab' - ba')} + K_i \right] \delta c_{Fe^{2+}} = D \delta \left(\frac{\delta c_{Fe^{2+}}}{\delta y} \right)_0$$

L'impédance électrohydrodynamique s'écrit :

$$Z_{EHD} = \frac{\delta V}{\delta c} \Big|_0 \quad \frac{\delta c}{\delta \Omega} \Big|_0$$

Le terme γ vaut :

$$\gamma = \frac{1}{1 + \frac{\{K_D \beta \frac{g(ad' - da') + fae}{f(ab' - ba')} + K_i\} \cdot A_i(s)}{D} \cdot \frac{\delta_N}{3^{1/3}} \cdot \frac{A_i(s)}{A_i'(s)}}$$

Finalement :

$$Z_{EHD} = -\frac{g}{f} \cdot \gamma \cdot \frac{3}{2\Omega_0} \cdot \exp(-0,26 j\omega) \cdot \frac{c_\infty - c_0}{\kappa} \cdot \frac{K_1(s)}{A_i'(s)}$$

Ici encore, on peut en déduire que la réponse sera globalement du type galvanostatique, le paramétrage en fréquence fournissant le nombre de Schmidt relatif à l'ion Fe^{2+} .

III.3. Mesure de l'impédance EHD au palier de dissolution

Les mesures ont été effectuées sur un échantillon de Fer Johnson en solution H_2SO_4 (1M) à 25°C et (1N) à 25°C et 35°C.

III.3.1. Résultats en H_2SO_4 (1M)

Les diagrammes ont été tracés aux vitesses de rotation $\Omega = 225$ (x), 400 (o), 625 (Δ) t.mn⁻¹.

Les potentiels correspondent au domaine de stabilité du courant de dissolution c'est-à-dire plus anodique que le premier domaine d'oscillations et moins anodique que le potentiel de passivation. Dans ces conditions, les diagrammes obtenus (Fig. IV.15) coïncident remarquablement avec les diagrammes théoriques calculés en régulation potentiostatique, le supplément de phase observé en HF (ici quelques Hertz) provenant de la quantité 0,26 j ω entre la vitesse instantanée du disque et celle du fluide. Les modules A aux différentes vitesses de rotation sont normalisées à 1 par la valeur de l'impédance à fréquence nulle. A partir de ces courbes nous avons ajusté le

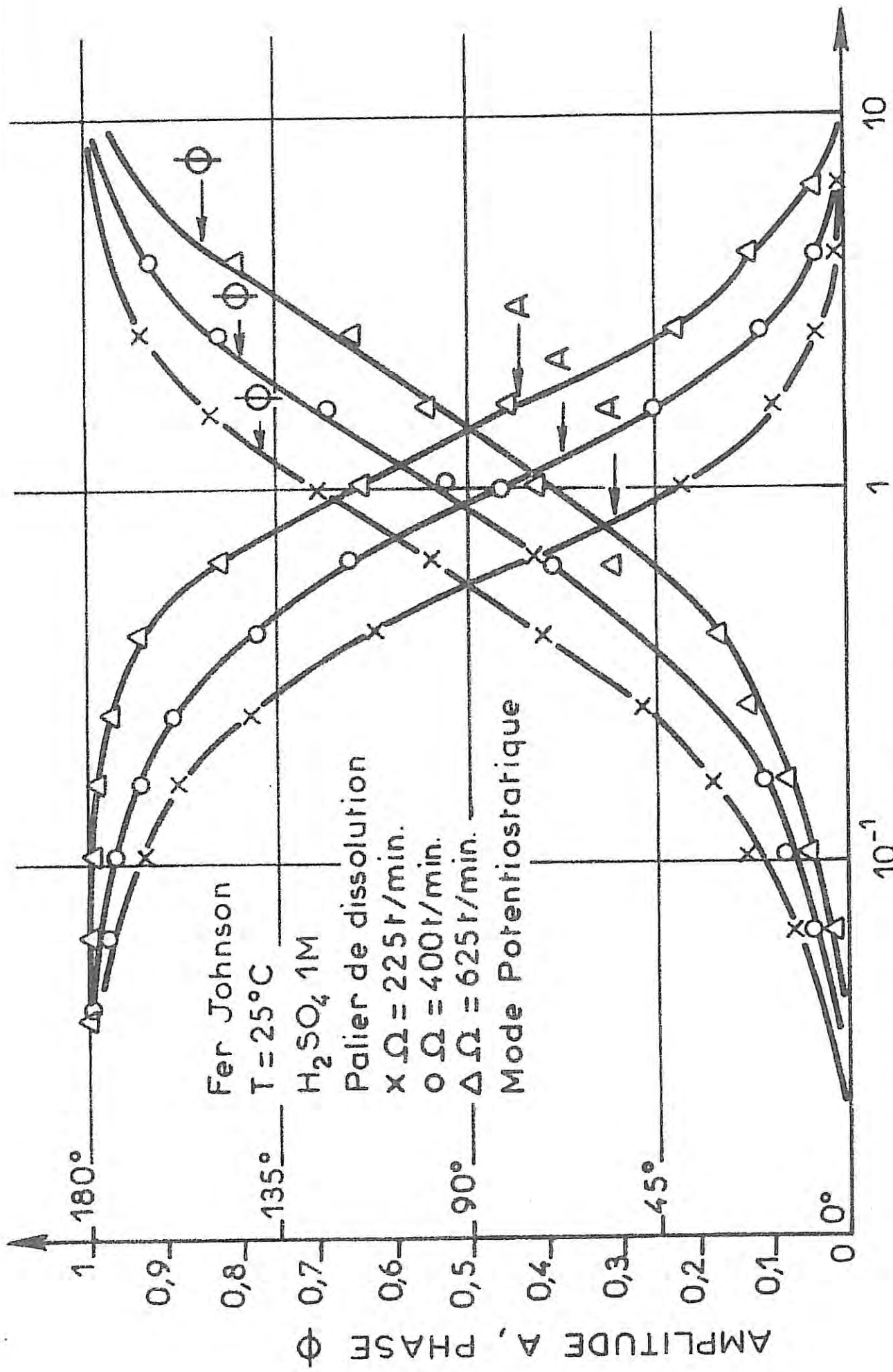


FIG. IV. 15

Diagrammes expérimentaux d'impédance électrohydrodynamique en représentation de Bode

paramètre $\rho S_c^{1/3}$ et nous en avons déduit le nombre de Schmidt S_c . Les résultats sont reportés dans le tableau (IV.2) : on trouve une valeur moyenne de 8800 qui est assez proche de la valeur de 10000 que nous avons obtenue au cours d'un travail récent [35]. Par ailleurs, nous pouvons déduire également, de l'impédance à fréquence nulle, la valeur du courant limite I_d d'après $\frac{dI}{d\Omega} = \frac{I_d}{2\Omega}$. Les valeurs de I_d calculées de cette façon (colonne V du tableau (IV.2))⁰ sont proches des valeurs mesurées des paliers (colonne IV). Il semble donc que la couche précipitée subsiste même au-delà des instabilités, car cette valeur trouvée pour le nombre de Schmidt ne peut correspondre, compte tenu de la viscosité cinématique d'une solution molaire H_2SO_4 , à l'un quelconque des ions impliqués dans le transport de matière.

III.3.2. Résultats en H_2SO_4 (1N)

Les diagrammes ont été tracés à un potentiel légèrement plus cathodique que le domaine d'instabilités puisque le domaine stable avant la passivité n'existe pas à ce pH comme l'indique la figure (IV.5). Compte tenu de la proximité du palier de dissolution, la régulation adoptée est de type potentiostatique. Les courbes ont été obtenues respectivement à 25°C et 35°C et sont représentées sur les figures (IV.16) et (IV.17). L'ajustement des données expérimentales à la courbe théorique potentiostatique est ici moins bon que dans le cas de la solution 1M. D'autre part, les valeurs des nombres de Schmidt apparents calculées dans les deux cas sont beaucoup trop importantes par rapport aux courants mesurés. La seule hypothèse que l'on peut raisonnablement formuler est que le contrôle par le transport de matière -malgré la proximité du pseudo-palier- est très partiel. Dans ces conditions, comme nous l'avons établi lors de la discussion des modèles, le contrôle est plutôt galvanostatique. Un dépouillement des données conformément à une réponse de type galvanostatique fournit alors des valeurs nettement plus faibles (voir Tableau IV.2) du nombre de Schmidt, soit en moyenne 2000 à 25°C et 1250 à 35°C. Notons que cette variation du nombre de Schmidt avec la température est bien conforme aux variations correspondantes de la viscosité cinématique et du coefficient de diffusion moléculaire. La valeur 2000 trouvée ici en moyenne pour S_c à 25°C est assez proche de la valeur 2100 déterminée par Bruckenstein et al [47] pour l'ion Fe^{2+} dans ce même milieu à partir de mesures polarographiques sur électrode tournante de platine.

Cette similitude inciterait à penser qu'à des courants proches du palier de dissolution le contrôle partiel par le transport de matière s'effectuerait par l'intermédiaire de la diffusion à partir de l'interface de produits de dissolution, donc Fe^{2+} . Rappelons toutefois que l'ajustement médiocre aux courbes théoriques implique certainement une influence notable de la relaxation des recouvrements dans ce domaine de fréquences.

III.4. Mesure de l'impédance EHD à des courants inférieurs au courant de dissolution

Les deux diagrammes présentés à titre d'exemple sur les figures (IV.18) et (IV.19) ont été tracés à 20 mA ($\Omega = 400 \text{ t.mn}^{-1}$) et 50 mA ($\Omega = 225 \text{ t.mn}^{-1}$), soit respectivement à 1/6 et 1/2 du courant de palier, en imposant une régulation galvanostatique. L'ajustement des données avec la réponse galvanostatique est ici presque aussi satisfaisant que sur le palier de dissolution en solution molaire, et les valeurs de S_c trouvées sont assez faibles et situées autour de 500. Cette valeur serait a priori conforme à une diffusion des OH^- ou du solvant. Compte tenu de l'ordre de grandeur de la composante diffusionnelle par rapport au courant total, soit environ de 1 mA autour de 400 t.mn^{-1} , et en supposant la surface entièrement débloquée et le courant limite atteint ($c_{\text{OH}^-} = 0$ en $y = 0$), ceci impliquerait une concentration en ions grammes OH^- /litre près de l'interface de l'ordre de 10^{-2} , donc très basique. Or, la variation de la composante diffusionnelle dans ce domaine de potentiel avec la vitesse angulaire Ω infirme partiellement cette hypothèse. En effet, la composante diffusionnelle I_d ne semble pas suivre parfaitement une variation du type $I_d \propto \Omega^{1/2}$, mais plutôt obéir à une relation du type $I_d^{-1} = \lambda^{-1} + \mu^{-1} \Omega^{1/2}$ dont l'explication est à rechercher dans l'existence d'une cinétique mixte (transfert de charge - transport de matière) et/ou d'un blocage partiel de l'interface vis-à-vis de la diffusion (voir Chap. II).

En supposant donc que la surface est partiellement bloquée vis-à-vis de la diffusion et que celle-ci est due à Fe^{2+} , on peut tenter d'évaluer l'ordre de grandeur du blocage. En effet, la différence entre le nombre de Schmidt vrai pour $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1M), soit $S_c = 2100$, et le nombre de Schmidt apparent $S_{c_{\text{app}}} = 450$, peut s'interpréter en terme de différence entre l'épaisseur de la couche de diffusion sur une surface totalement accessible du point

Mode	Milieu	T (°C)	V (mV/ESS)	I (mA)	I_d (mA/rds)	$\frac{\partial I}{\partial \Omega}$ (mA/rds ⁻¹)	$\frac{\partial V}{\partial \Omega}$ (mV/rds ⁻¹)	Ω (t.mn ⁻¹)	Sc_{app}	Sc_{galv}
P	H ₂ SO ₄ 1 N	25	+ 60	140	99			400	46 000	2 400
P	H ₂ SO ₄ 1 N	25	+ 180	175	195			625	27 500	1 700
P	H ₂ SO ₄ 1 N	35	+ 100		1,19			225	22 000	1 400
P	H ₂ SO ₄ 1 N	35	+ 100		0,5			400	15 000	1 100
P	H ₂ SO ₄ 1 M	25		90	108			225	8 200	
P	H ₂ SO ₄ 1 M	25		130	148			400	9 900	
P	H ₂ SO ₄ 1 M	25		170	175			625	8 300	
G	H ₂ SO ₄ 1 M	25	- 700	50			2,3 10 ⁻²	225		400
G	H ₂ SO ₄ 1 M	25	- 818	20			6,63 10 ⁻³	400		560

P : mode
potentiostatique

G : mode
galvanostatique

TABLEAU IV.2

Diagrammes expérimentaux d'impédance électrohydrodynamique en représentation de Bode

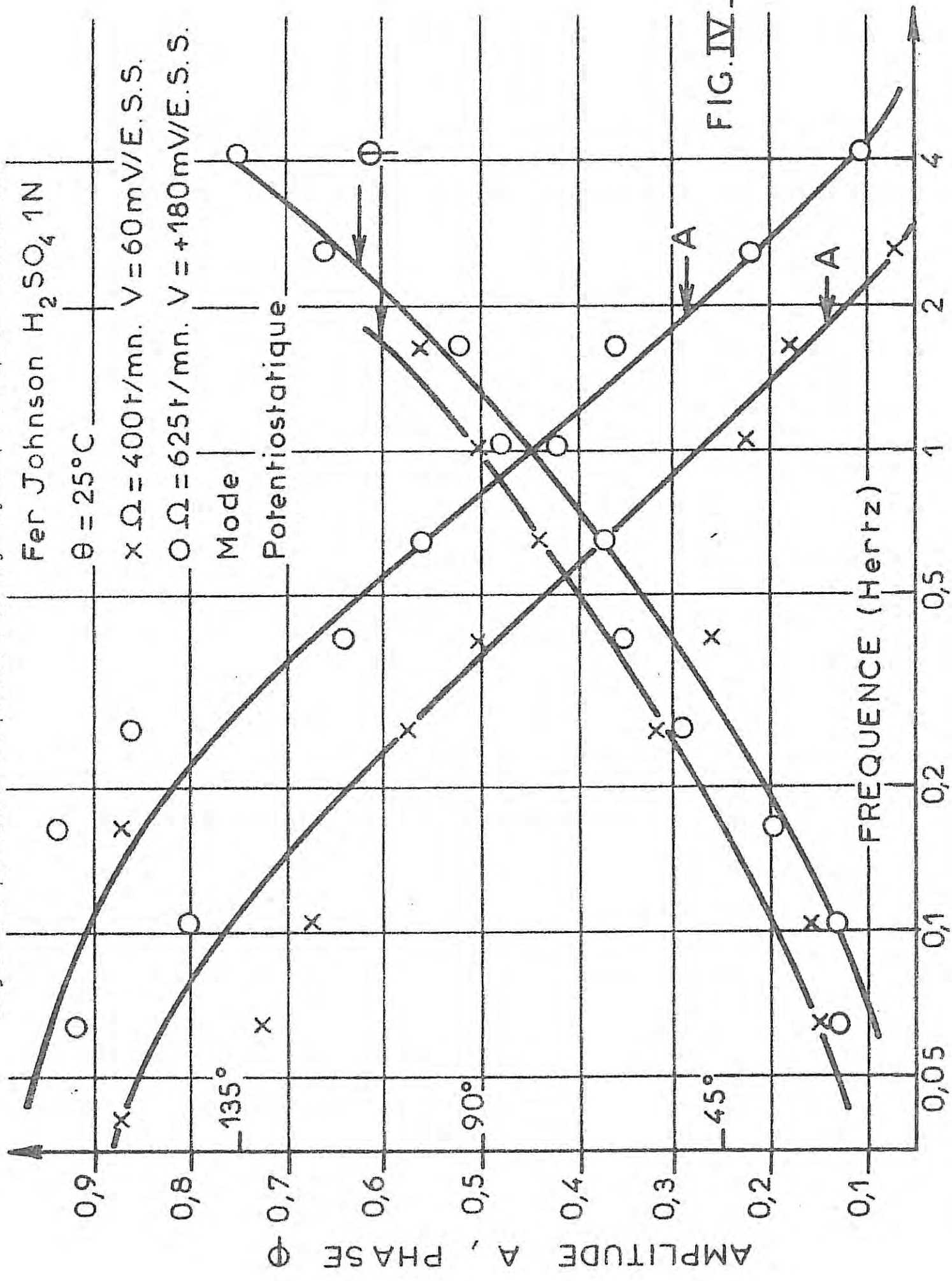


FIG. IV-16

Diagrammes expérimentaux d'impédance électrohydrodynamique en représentation de Bode

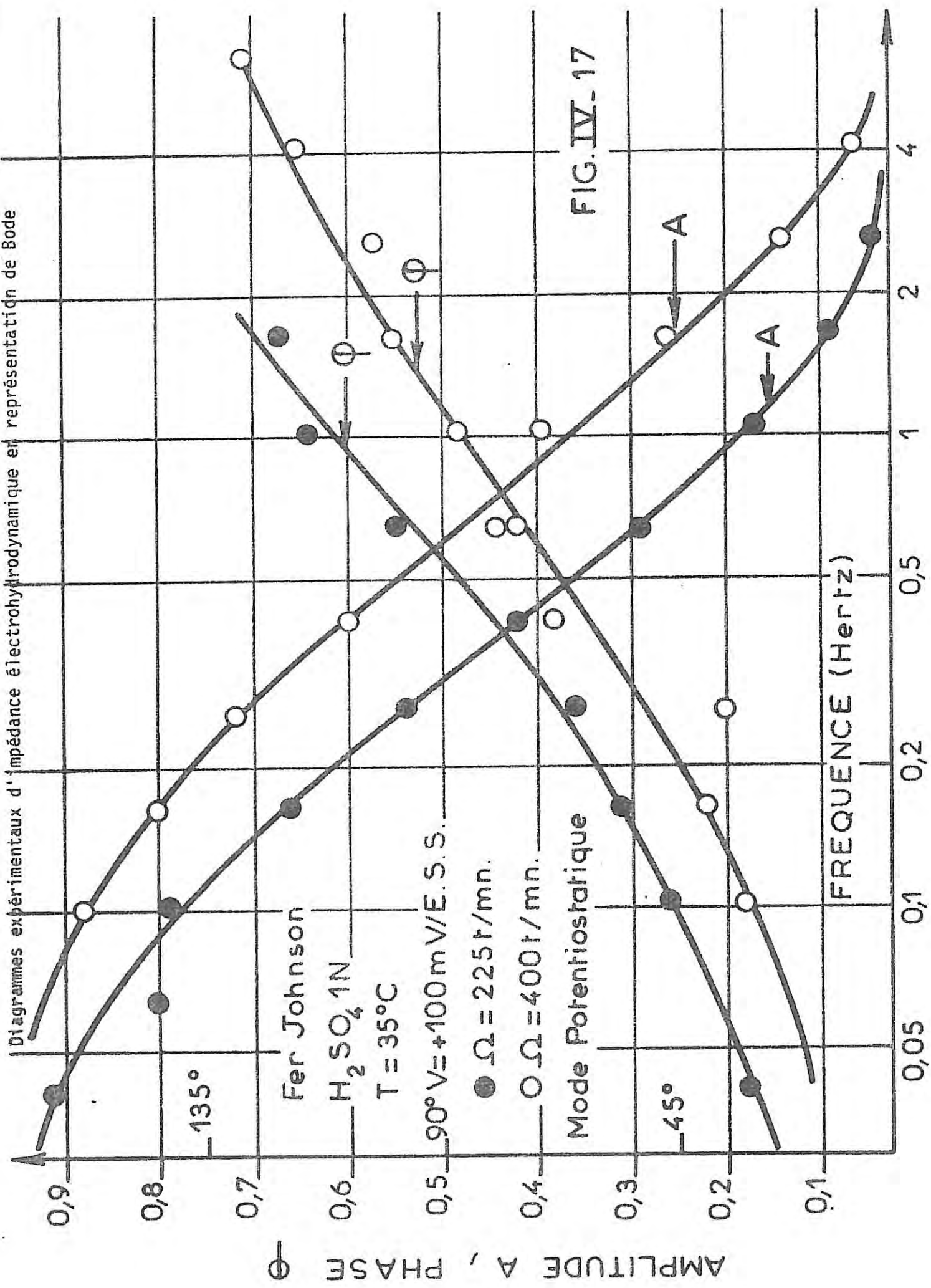


FIG.IV.-17

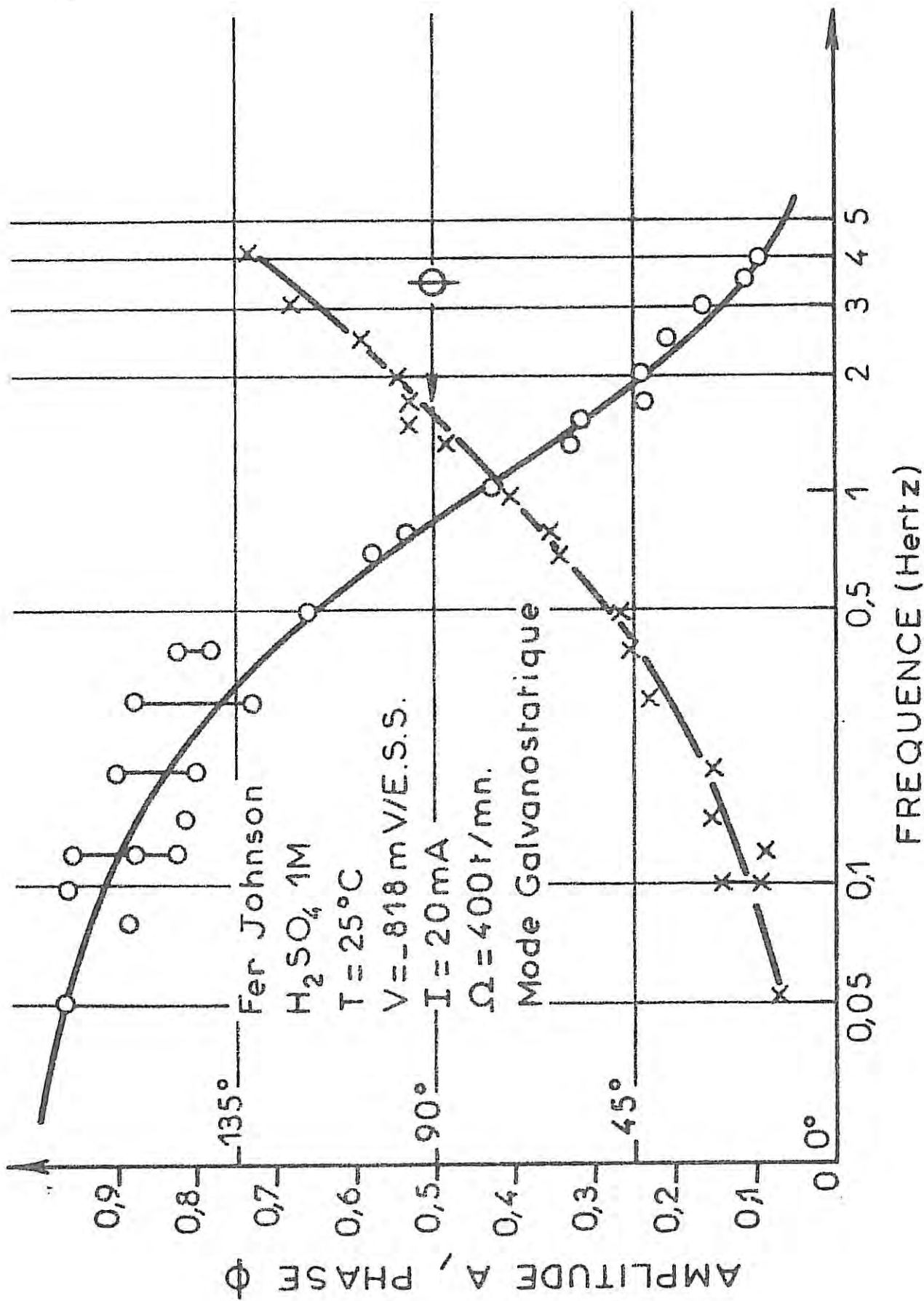


FIG. IV - 18

Diagramme expérimental d'impédance électrohydrodynamique en représentation de Bode

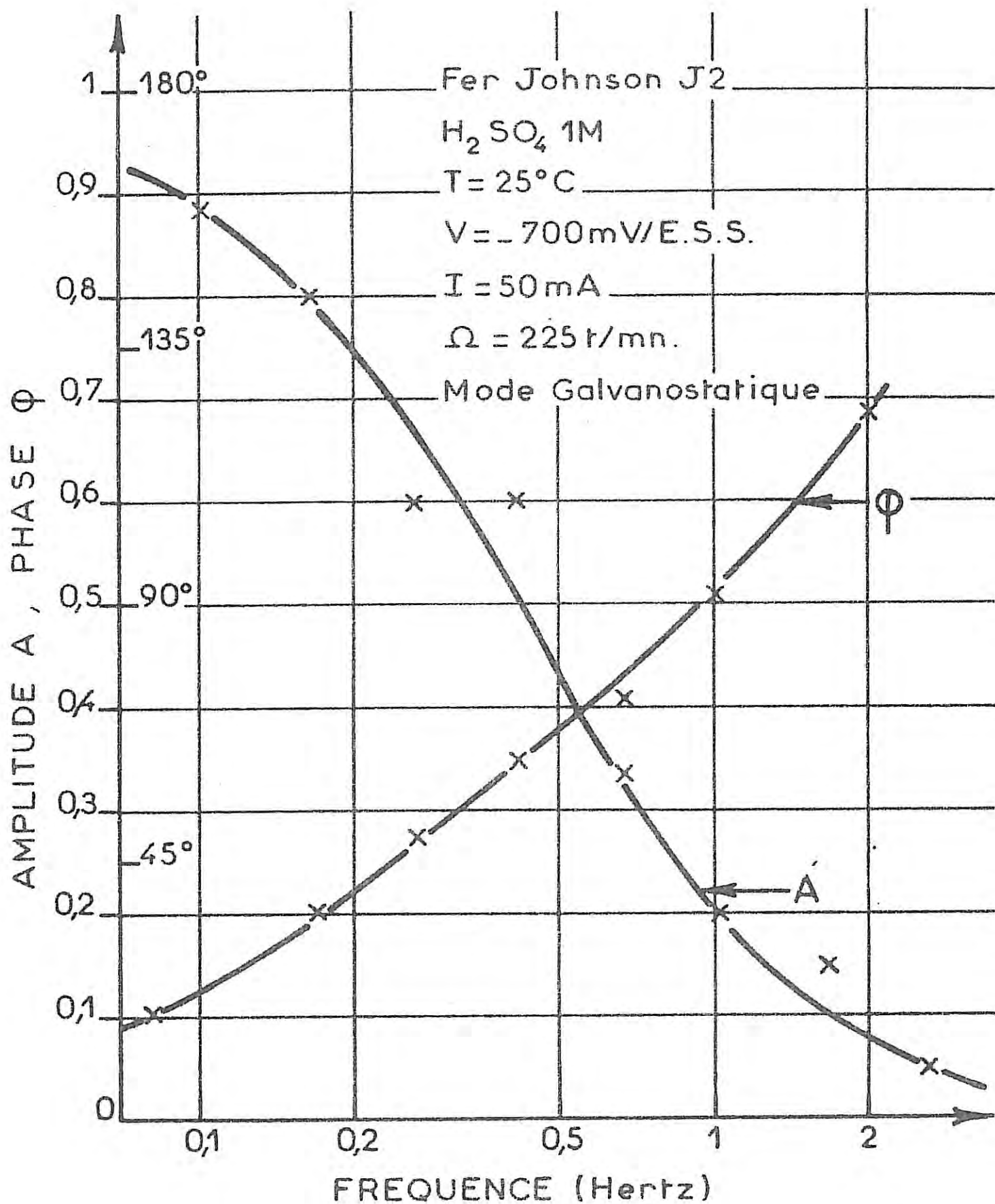


FIG. IV_19

Diagramme expérimental d'impédance électrohydrodynamique en représentation de Bode

de vue diffusionnel et celle sur une surface partiellement bloquée (voir figure II.1). On peut écrire que :

$$1,57 p S_c^{1/3} = \frac{\sigma \delta^2}{D}$$

En régime de sites indépendants, on a :

$$\delta \propto (r_1/r)^{1/3}$$

où r_1 est le rayon d'un site actif et r le rayon extérieur de l'électrode. On en déduit que

$$\left(\frac{r_1}{r}\right) \propto \left(\frac{S_{c_{app}}}{S_{c_v}}\right)^{1/2}$$

Pour un site unique, ceci correspondrait à un diamètre de site environ 2,25 fois plus faible que le rayon de l'électrode, c'est-à-dire à une surface active vis-à-vis de la diffusion d'environ 20 % de la surface totale, ce qui en fait ne permet pas d'utiliser les résultats relatifs aux sites indépendants et indique que le blocage est probablement inférieur à la valeur de 80 % évaluée de cette façon. D'après les valeurs absolues de I_d , on en déduit une concentration volumique en Fe^{2+} extrapolée à l'interface de l'ordre de 10^{-2} ions.grammes/litre.

Pour étayer ces interprétations, il sera indispensable de comparer quantitativement les variations de $I_d(\Omega)$ à différents potentiels avec les impédances électrohydrodynamiques dans les mêmes conditions.

Du point de vue expérimental, on peut également envisager d'utiliser une microélectrode placée à la surface de l'électrode de fer : en utilisant des balayages potentiocinétiques sur l'électrode de platine, l'électrode de fer étant polarisée dans des conditions stationnaires, on pourrait connaître le pH local et la concentration interfaciale en Fe^{2+} .

Les résultats présentés dans ce chapitre s'interprètent cependant de façon cohérente en supposant que le contrôle partiel de la cinétique globale s'effectue par l'intermédiaire de la diffusion des ions Fe^{2+} vers le sein de la solution, et ce, dans tout le domaine d'activité.



CHAPITRE V

ETUDE EXPERIMENTALE DU TRANSPORT DE MATIERE SUR LES ALLIAGES FER-CHROME EN MILIEU SULFURIQUE DESAERE

Dans le domaine des alliages à haute résistance à la corrosion, le chrome est un des éléments de base. Sa présence au sein de la matrice cristalline permet la formation de couches d'oxydes enrichies en chrome, ceci pour des teneurs supérieures à 12 % en poids de cet élément [48-51]. Le film, dénommé film passivant, se comporte comme un isolant entre l'acier et la solution corrosive. Toutefois, selon les conditions dans lesquelles se trouve placé l'alliage, le film passivant peut être entamé, voire détruit, entraînant une dissolution localisée ou généralisée du métal. Les paramètres qui sont a priori susceptibles de jouer le plus sur les modalités de la passivation et de la perte de passivité sont : la fraction pondérale du chrome dans l'alliage, le pH et la température.

Plusieurs études [52-55] ont été consacrées à l'influence de la fraction pondérale en chrome dans l'alliage sur la dissolution anodique d'alliages ferritiques FeCr en milieu sulfurique, renseignant ainsi sur le comportement global de ces alliages. De même, le rôle joué par le pH, et notamment l'analogie entre les effets sur le fer, du pH et de l'addition de chrome en faible concentration, ont été soulignés dans [16].

L'évolution des courbes stationnaires I-V avec l'augmentation de la teneur en chrome en partant du fer pur montre que l'influence du transport de matière disparaît progressivement en valeur absolue. Or, on sait que la cinétique de transfert de charge a généralement une activation thermique supérieure à celle d'une diffusion volumique ; si la perte progressive du

contrôle de la cinétique par le transport de matière dans les alliages FeCr est due à une décroissance de la vitesse de la cinétique de transfert de charge, une élévation de la température devrait donc favoriser à nouveau, pour un alliage à teneur en chrome notable, un contrôle plus important par le transport de matière. Cette influence du transport de matière à haute température pourrait jouer un rôle dans les phénomènes de corrosion localisée de certains alliages où la température et l'écoulement sont des facteurs prépondérants (érosion - corrosion) comme nous l'avons mentionné au premier chapitre.

Le premier volet de ce cinquième chapitre sera donc consacré à l'étude, sur un alliage à teneur importante en chrome (17 %), de l'influence de la température afin d'évaluer l'importance du contrôle de la vitesse de la réaction par le transport de matière à température élevée.

Le second volet sera consacré à l'application de la méthode d'impédance électrohydrodynamique à l'étude de la composante diffusionnelle sur des alliages à teneur variable en chrome (de 0 à 22 %) à température ordinaire, conditions pour lesquelles les impédances électrochimiques ne montrent pas de contribution diffusionnelle décelable.

Enfin, nous avons également contrôlé l'état de l'interface par une analyse spatiale (cartographie X, profil X de concentration) des différents éléments présents après polarisation et attaque de l'électrode.

I. CONDITIONS EXPERIMENTALES

I.1. Matériaux

Nous avons travaillé avec du fer Johnson Matthey. En ce qui concerne les alliages FeCr, les échantillons à teneur variable en chrome étaient d'origine I.R.S.I.D. -sauf l'échantillon Fe17Cr d'origine Ugine Aciers, utilisé lors de la première étude et dont la composition est donnée au tableau (V.1)- et leur composition chimique figure au tableau (V.2).

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	S	P
Tôle	.065	.32	.46	.180	17.2	.014	.026	.003	.019
Barreau 9 281	.049	.42	.52	.30	17.1	.026	.035	.003	.021
Barreau 9 283	.053	.366	.466	.251	17.5	.014	.028	.003	.021

TABIEAU V.1

Alliages	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	S	F	O ₂	N ₂	C
Fer pur	n.d	< 0,0010	0,0130	N.D	n.d	N.D	n.d	0,0040	0,0043	0,0180	0,0041	0,0041
Fe 3 % Cr	0,0230	0,0045	0,0125	2,65	n.d	< 0,0010	< 0,0010	0,0045	0,0043	0,0158	0,0042	0,0040
Fe 5 % Cr	0,0090	< 0,0010	0,0060	5,05	n.d	N.D	n.d	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Fe 7 % Cr	0,0185	0,0050	0,0120	7,40	N.D	< 0,0010	0,0075	0,0060	0,0043	0,0125	0,0044	0,0031
Fe 12 % Cr	0,0270	0,0060	0,0110	12,25	N.D	< 0,0010	0,0120	0,0074	0,0045	0,0033	0,0027	0,0036
Fe 17 % Cr	0,0160	0,0030	0,0160	17,30	N.D	N.D	0,0430	0,0030	0,0020	N.D	0,0030	0,0020
Fe 22 % Cr	0,0460	0,0070	0,0120	22,50	N.D	0,0010	0,0058	0,0090	0,0043	0,0048	0,0035	0,0032

T A B L E A U V.2

Composition en % pondéral

Ils ont été élaborés (à l'I.R.S.I.D.) par fusion sous vide à partir de fer pur électrolytique et de chrome pur (> 99 %) d'origine Pechiney-Ugine Kuhlman. Tous les aciers ont subi un traitement de recristallisation dans le domaine α . De manière à être nettement en dehors de la boucle γ , les alliages contenant moins de 12 % de Cr ont été traités à 790°C, les autres à 800°C. Le refroidissement des échantillons a été effectué par trempe à l'eau très rapidement, ceci afin d'éviter, pour les teneurs inférieures à 12 %, un changement de phase pouvant engendrer des modifications structurales susceptibles de provoquer des dissolutions inhomogènes. Nous insistons particulièrement sur les conditions d'obtention des alliages car, comme nous le verrons par la suite, deux échantillons de même teneur en chrome mais de provenance différente ne présentent pas le même comportement anodique global.

I.2. Solutions électrolytiques et préparation des échantillons

Les solutions employées, quelle que soit leur concentration, ont été préparées en diluant à l'eau permutée une solution concentrée de H_2SO_4 de pureté "pour analyse".

Les échantillons gainés de Téflon (Cf. Chap. III) étaient polis au papier émeri jusqu'au degré 800, rincés à l'eau distillée puis à l'alcool absolu et enfin séchés à l'air. Ces opérations étaient effectuées après chaque tracé de caractéristique courant-tension ou de diagramme d'impédances.

II. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

II.1. Echantillon Fe17Cr en milieu H_2SO_4 (2M)

Nous avons choisi pour cette étude l'alliage à 17 % de chrome car il constitue la base de nombreux matériaux résistants à la corrosion.

II.1.1. Courbes stationnaires

Avant d'effectuer les tracés anodiques, on portait durant quelques minutes les électrodes à un potentiel correspondant à un courant cathodique global d'environ 1mA.

Nous avons relevé les caractéristiques $I(V)$ pour une suite de valeurs de la température, la vitesse de rotation Ω restant constante et égale à 1000 t.mn^{-1} (Fig. V.1).

La figure (V.2) représente les variations du maximum de courant anodique en coordonnées logarithmiques et en fonction de $-1/T$. Les potentiels correspondant à ces maximums, une fois effectuée la correction de chute ohmique, ont approximativement la même valeur. Ceci autorise donc le calcul de l'énergie d'activation, au niveau du pic d'activité, que l'on trouve sensiblement égale à 13 kcal/mole, ce qui est en accord avec les résultats antérieurs de Crolet [21]. Cette valeur est aussi à rapprocher des 15 kcal/mole obtenus par Caprani autour du pic de dissolution du titane en milieu sulfurique fluoré [56]. Il faut remarquer, dans les deux cas, un contrôle faible par le transport de matière qui donnerait une énergie d'activation moindre (3 à 4 kcal/mole). On peut cependant s'interroger sur la signification d'une droite d'Arrhénius dans ces conditions, c'est-à-dire où :

- d'une part la dissolution ne s'effectue pas suivant une étape élémentaire de transfert monoélectronique,
- d'autre part le courant critique de passivation résulte de la compensation globale entre l'activation et la passivation de l'alliage.

Le courant stationnaire pouvant être alors représenté comme un rapport de combinaisons linéaires d'exponentielles, il faut admettre qu'il existe entre elles des relations spécifiques telles que l'on observe globalement un tracé linéaire en coordonnées $(\log i, -\frac{1}{T})$.

A 10°C , le potentiel de corrosion se situe, après stabilisation du système électrochimique, aux environs de -930 mV/ESS . On observe jusqu'à 50°C un déplacement régulier du potentiel de corrosion vers des potentiels plus anodiques. Toutefois, ces variations se situant au voisinage de -900 mV/ESS et compte tenu du déplacement du potentiel standard

FIG.V.1

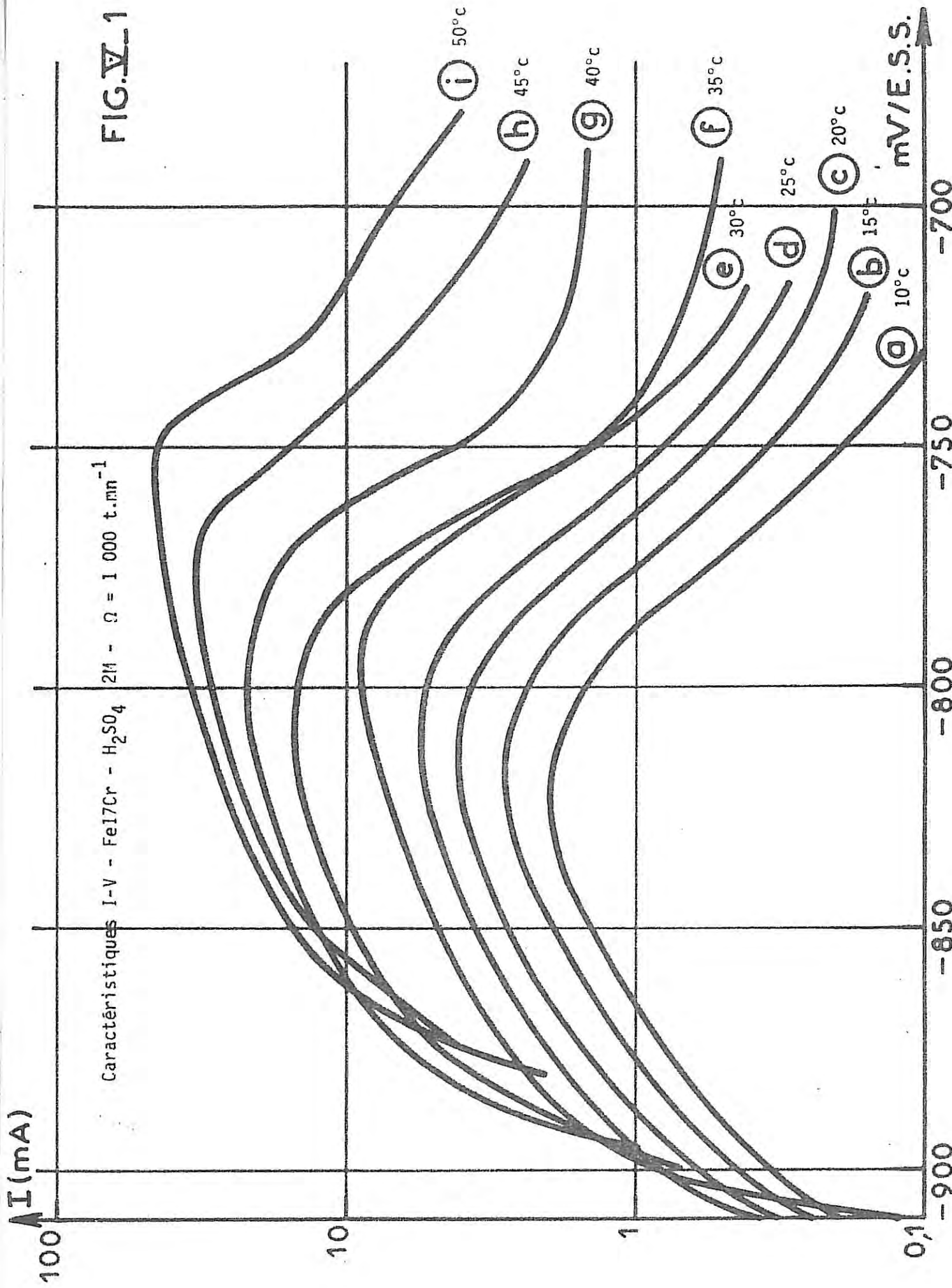
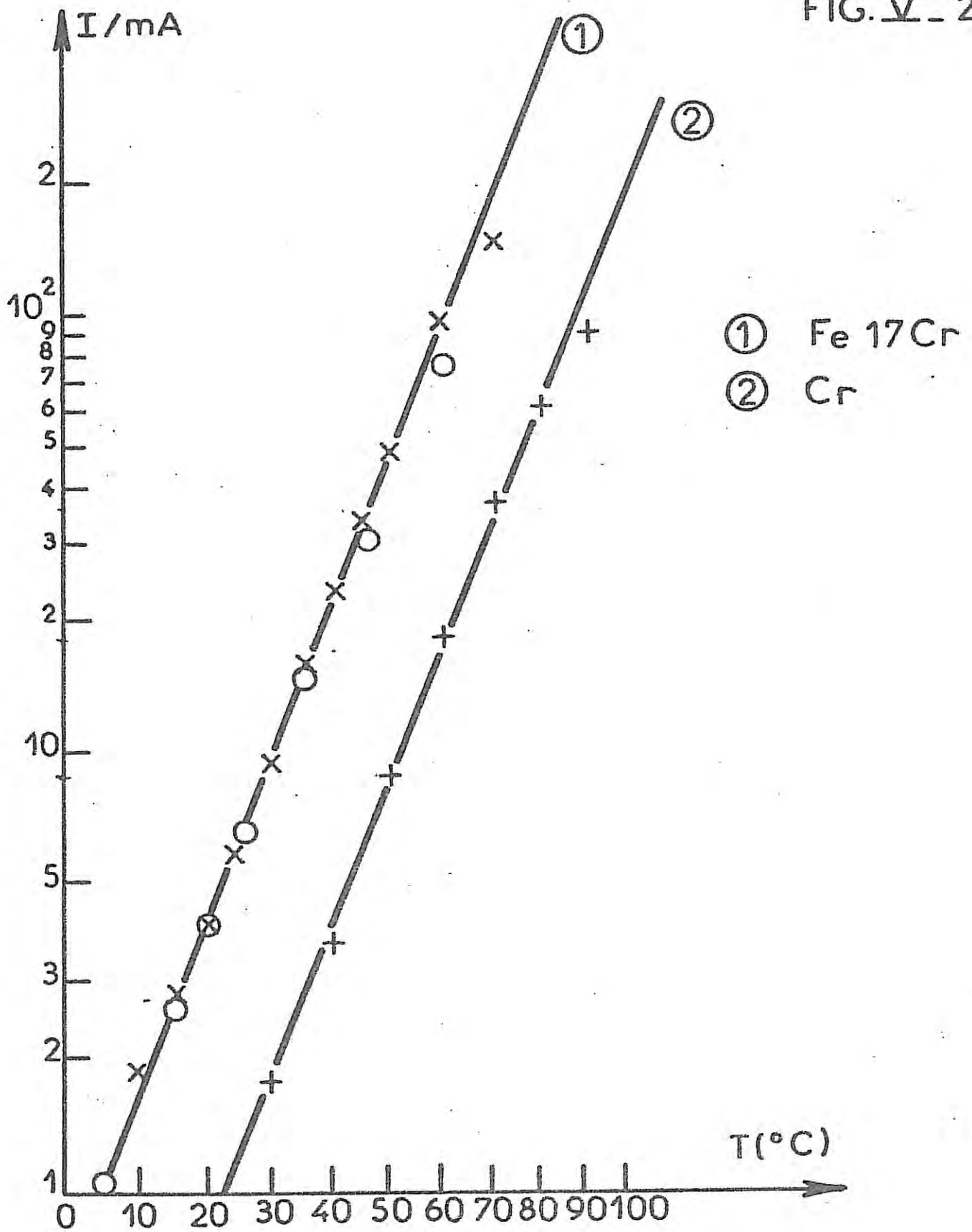


FIG. V. 2



Variations I_{\max} ($-1/T$), H_2SO_4 2M, $\Omega = 1\ 000\ \text{t.mn}^{-1}$

de l'électrode au sulfate avec la température ($\sim + 0,75 \text{ mV}/^\circ\text{C}$), on peut estimer le déplacement du potentiel de corrosion négligeable lorsque la température varie. Ce dernier résultat montre que les activations thermiques respectives des réactions anodiques et cathodiques sont sensiblement les mêmes.

Les courbes de la figure (V.1) ne présentent pas de palier de dissolution et sont en forme de cloche. A partir de 40°C , elles révèlent une soudaine transition entre le domaine d'activité et celui de passivité : cette discontinuité traduit l'existence d'états stationnaires multiples.

A température ordinaire, les courbes $I(V)$ sont peu dépendantes de Ω : le transport de matière ne semble donc pas être un facteur limitant.

Pour $T = 60^\circ\text{C}$ (Fig. V.3), l'augmentation de Ω a pour effet de translater le domaine de passivation vers des potentiels plus anodiques. Les courbes obtenues présentent alors une allure très semblable à celle des courbes trouvées par Gabrielli pour le fer pur à un pH voisin de 4 [12] à température ordinaire.

Notons qu'au-delà de 70°C la réaction cathodique de dégagement d'hydrogène devient telle que les bulles qui se forment sur le disque tournant interdisent tout relevé de la caractéristique courant-tension.

Il existe, après examen de ces courbes, une ambiguïté à lever : l'apparition des états stationnaires multiples est-elle due à la chute ohmique ou à un couplage diffusion - passivation même faible ?

Pour ce faire, on pouvait utiliser un convertisseur à impédance interne négative [12]. Dans le cas présent une simple compensation de la chute ohmique s'est avérée suffisante.

II.1.2. Tracé des caractéristiques avec compensation de chute ohmique

Nous avons donc procédé à de nouvelles expériences mais en utilisant un montage de compensation de chute ohmique, intégré au circuit de régulation employé (Fig. V.4). La compensation était presque totale ; cepen-

dant, la régulation n'a pas "accroché". La compensation de chute ohmique était faite en tenant compte d'une résistance d'électrolyte d'environ $1,1 \Omega$ à 25°C et décroissant ensuite avec la température [4].

Les courbes révèlent, dans les mêmes conditions, par rapport à celles obtenues sans compensation, une pente d'activité plus forte ; les courbes sont en forme de cloche mais elles sont sensiblement symétriques par rapport au pic d'activité et, surtout, le domaine de passivation peut être complètement décrit avec la régulation potentiostatique (Fig. V.5).

Les états stationnaires multiples observés avec l'élévation de température ne sont donc dus, dans le cas présent, qu'à un effet de chute ohmique. Cependant, les états de surfaces obtenus après maintien de l'électrode à même courant en activité et passivation sont très différents ; sur la figure (V.6) la courbe I-V correspond à une température de 80°C et a été tracée avec la compensation de chute ohmique. Dans la région de passivation, le dégagement d'hydrogène disparaît et l'attaque a été effectuée à l'endroit marqué d'un point ($\sim 80 \text{ mA}$) durant 5 mn.

A même courant et durant le même laps de temps, dans le domaine d'activité, la surface du disque présente une attaque uniforme. En revanche, en passivation, la quasi-totalité de l'électrode montre une absence d'attaque, la surface restant brillante, sans disparition du plan de polissage de référence, alors que l'on observe à la périphérie une zone d'attaque en forme de lunule. Afin d'éliminer les effets structuraux éventuels du substrat, l'expérience a été répétée et la localisation du point d'attaque correspondait toujours à la périphérie du disque mais en des points aléatoires. A ce potentiel, une variation de la vitesse de rotation de l'électrode entre 0 et 3000 t.mn^{-1} faisait varier le courant de 10 % environ : cependant, ni le rôle du potentiel, ni celui de la vitesse de rotation, n'apparaissent clairement, compte tenu de l'absence de symétrie cylindrique de l'attaque.

Pour compléter les enseignements de l'étude du Fe17Cr avec l'élévation de la température, il était intéressant d'examiner l'influence de la diminution de température sur la dissolution et passivation du fer pur. On pouvait ainsi espérer retrouver le comportement des fer-chrome en diminuant le contrôle par le transport au profit du transfert de charge.

FIG. V - 3

Fe Cr 17%

T = 60°C

△ Ω = 1200 t./mn.

○ Ω = 1500 t./mn.

■ Ω = 1800 t./mn.

× Ω = 2100 t./mn.

— Ω = 2400 t./mn.

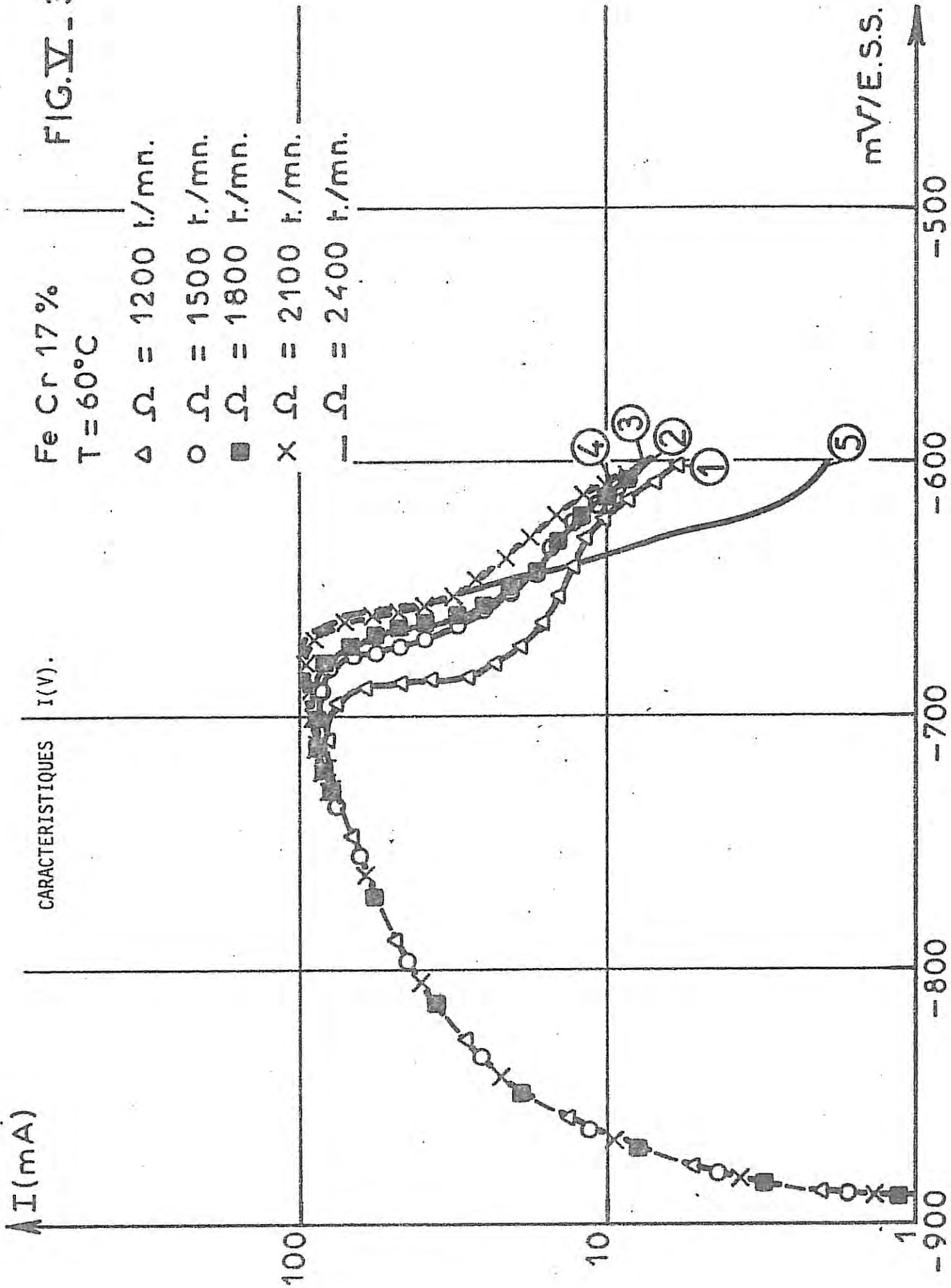
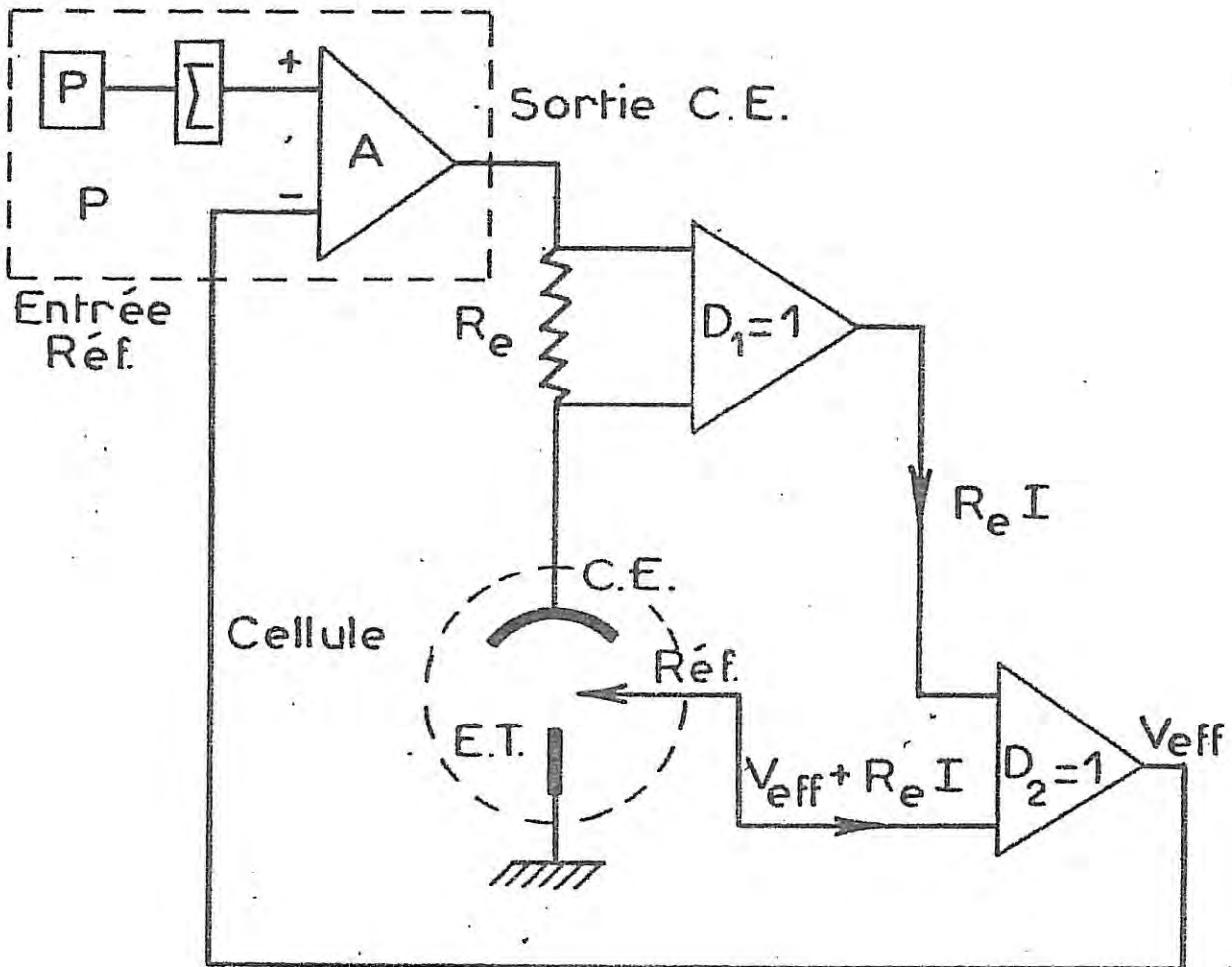


FIG. V-4



_Circuit de compensation de chute ohmique.

I (mA)

FIG. V-5 -
CARACTERISTIQUES I (V)

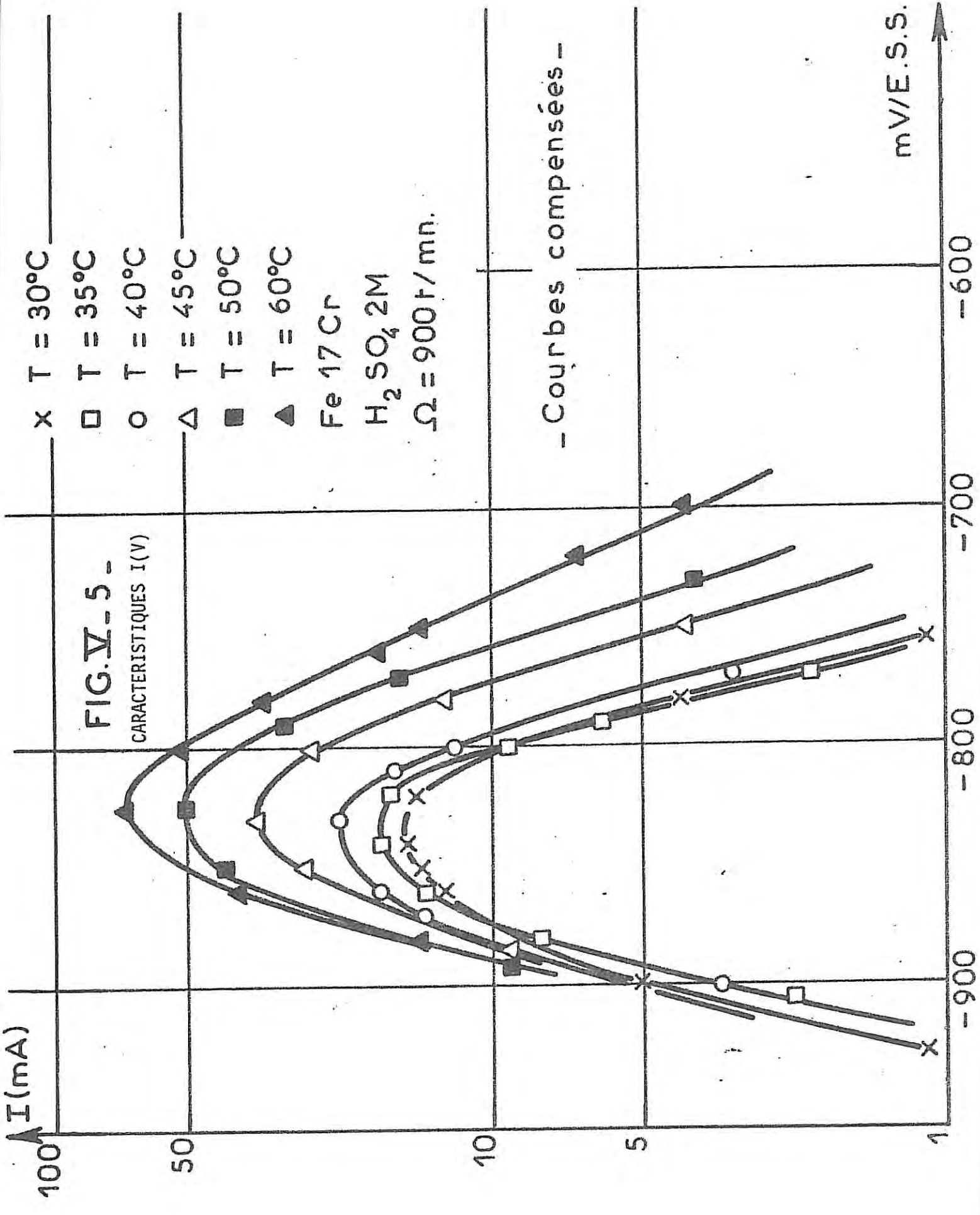
- x T = 30°C
- T = 35°C
- T = 40°C
- △ T = 45°C
- T = 50°C
- ▲ T = 60°C

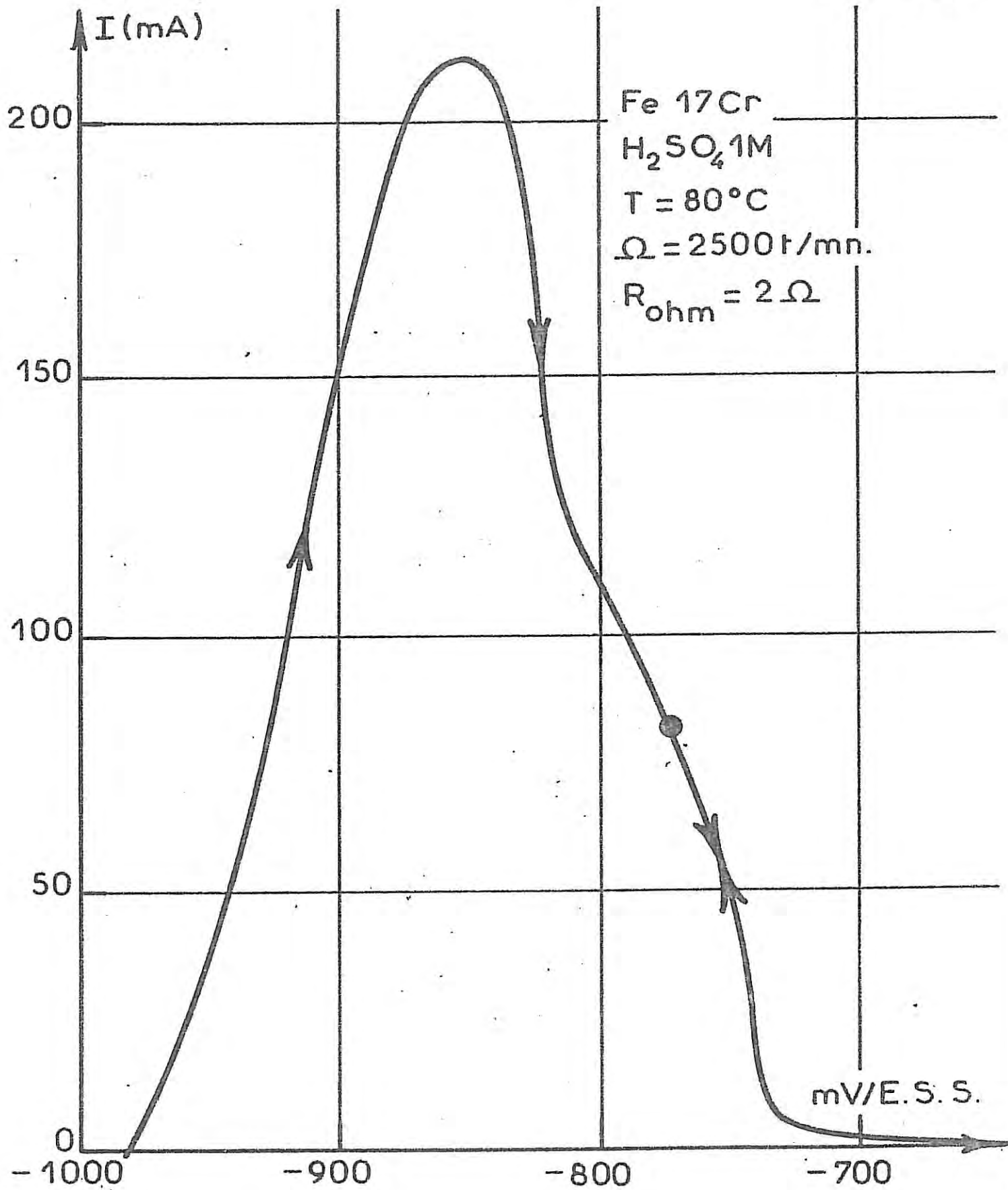
Fe 17 Cr
H₂SO₄ 2M
Ω = 900 t/mn.

- Courbes compensées -

mV/E.S.S.

-900 -800 -700 -600





Caractéristique I(V) obtenue avec le circuit de compensation de chute ohmique.

II.2. Echantillon de fer Johnson à $T = 0^{\circ}\text{C}$

Nous avons utilisé une solution normale de H_2SO_4 et nous nous sommes placés à $T = 0^{\circ}\text{C}$. Si on polarise l'interface à un potentiel anodique situé dans un domaine limité par U_A et U_P (Fig. II.1), respectivement potentiel de dépassivation-réactivation et potentiel de passivation, le courant diminue de façon rapide jusqu'à s'annuler. Très près du potentiel U_A , la diminution de courant au cours du temps est plus lente et ce dernier atteint une valeur limite avant d'effectuer des oscillations semblables à celles observées au palier de diffusion à température voisine de l'ambiante à une concentration molaire (voir Chap. IV).

Il est nécessaire de tracer les courbes lentement, en passant par une succession d'états stationnaires du système, car sinon le disque se passive même dans le domaine de potentiel correspondant à l'activation de l'interface.

Nous avons tracé deux caractéristiques $I(V)$ pour $\Omega = 120 \text{ t.mn}^{-1}$ et $\Omega = 210 \text{ t.mn}^{-1}$ (Fig. V.7) en mode potentiostatique classique, puis en mode potentiostatique avec compensation de la chute ohmique. Les instabilités au palier n'ont pas toutes été représentées pour la clarté de la figure. Remarquons que les paliers des courbes compensées sont légèrement plus bas, bien que les valeurs maximums enregistrées pour le courant lors de la montée en activité soient sensiblement égales à vitesse donnée.

La différence fondamentale entre les deux types de courbes réside dans l'absence d'états stationnaires multiples pour les tracés compensés. En effet, dans ce cas, le domaine de passivation est décrit en entier. La courbe corrigée présente donc la forme d'une cloche, la partie supérieure étant tronquée par le palier de dissolution.

Le diagramme d'impédance électrohydrodynamique relevé au palier de dissolution et tracé dans le plan complexe (Fig. V.8) correspond à un nombre de Schmidt de 30 000, c'est-à-dire à une solution de grande viscosité.

L'abaissement de la température fait donc disparaître les comportements anodiques spécifiques du fer dans le domaine de passivation.

III. IMPEDANCES ELECTROCHIMIQUES AVEC LES ECHANTILLONS DE Fe 17Cr

Nous avons complété l'étude en température sur les caractéristiques I-V du Fe 17Cr par le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique.

Les échantillons étaient soit des barreaux massifs, soit des pastilles découpées dans une tôle et collées sur l'électrode tournante avec une colle à l'argent.

Nous avons tracé des diagrammes aux potentiels, de corrosion, de demi-vague, de pic d'activité et pour un potentiel se situant dans la région de passivation, et ce, entre 25°C et 45°C.

L'analyse de l'ensemble des diagrammes représentés de façon synoptique (Fig. V.9) révèle la présence d'un nombre variable d'arcs capacitifs et selfiques dépendant du potentiel et de la température imposés. Chaque diagramme présente, en haute fréquence, un premier arc que l'on attribue habituellement à l'association de la capacité de double couche C_D en parallèle sur la résistance de transfert de charge R_T ; les autres arcs traduisent, par analogie avec le fer, les relaxations des recouvrements intermédiaires adsorbés (Fig. V.10 à 16).

Notons que les fréquences caractéristiques de la boucle H.F., déterminées approximativement par la valeur de la fréquence au maximum de la partie imaginaire de cette boucle, sont très petites. Si l'on admet le schéma simple R_T, C_D ci-dessus, on trouve des valeurs de C_D d'environ $800 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, manifestement trop fortes pour une capacité de couche double. On est donc conduit à admettre que la valeur de R_T (tableau V.3) contient à la fois les contributions de la dissolution de l'alliage et du dégagement d'hydrogène. Cette mixité explique vraisemblablement, aussi, les valeurs de $R_T \cdot I$ plus faibles (tableau V.3), même au palier, que celles obtenues pour le fer pur, à savoir 44 mV correspondant aux deux premières étapes électrochimiques du modèle de Bockris [5].

L'allure des diagrammes au voisinage du potentiel de corrosion s'apparente à celle du fer pur ; ils présentent deux boucles selfiques mal dissociées en B.F.

FIG. V - 7

Fer pur $\theta = 0^{\circ}\text{C}$

H_2SO_4 1N

$\times \Omega = 120 \text{ t/mn.}$

$\Delta \Omega = 210 \text{ t/mn.}$

$\circ \Omega = 120 \text{ t/mn.}$

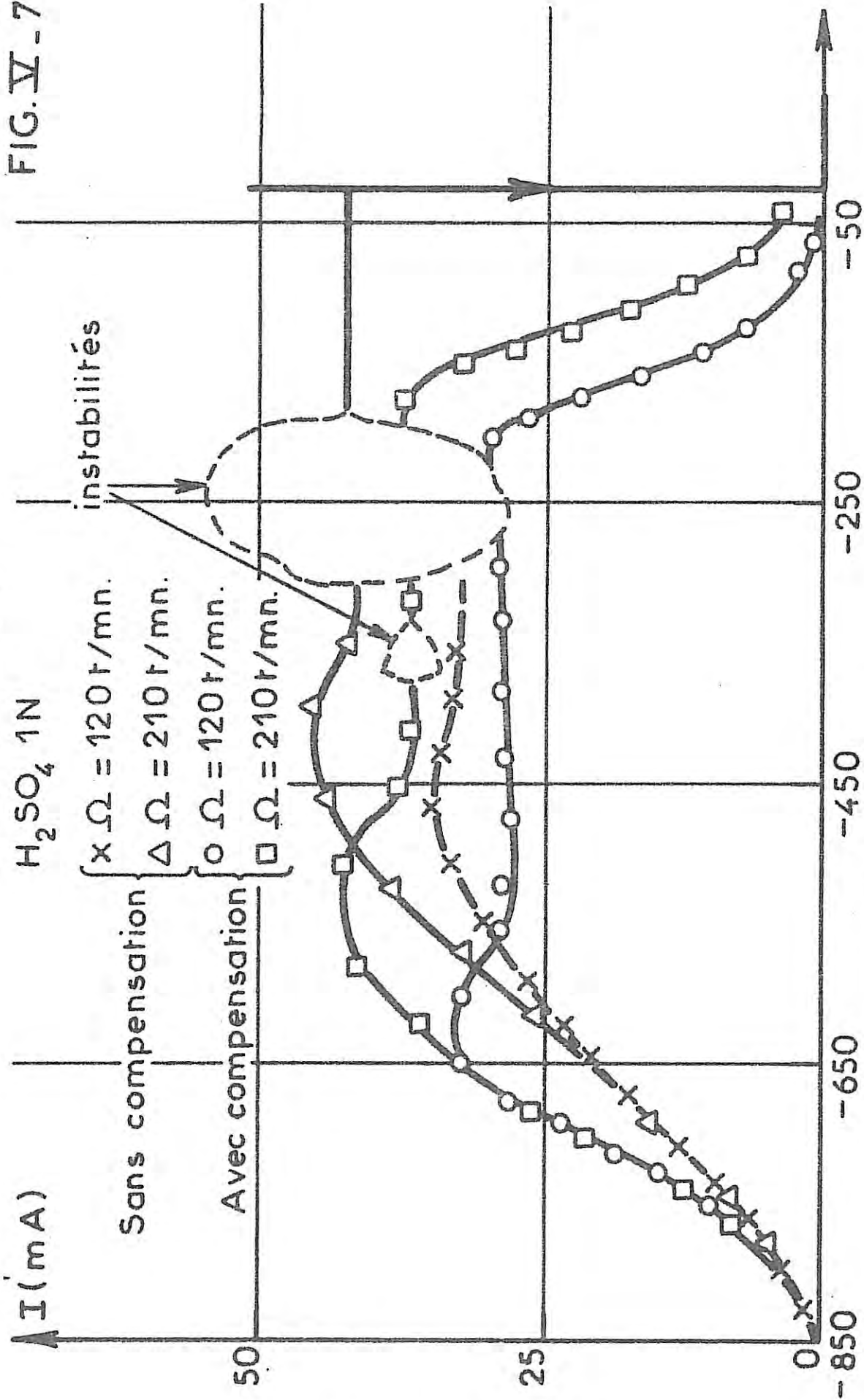
$\square \Omega = 210 \text{ t/mn.}$

I (mA)

Sans compensation

Avec compensation

instabilités



POTENTIEL (mV/E.S.S.)

COURANT (mA)

CARACTERISTIQUES I(V).

FIG. V - 8

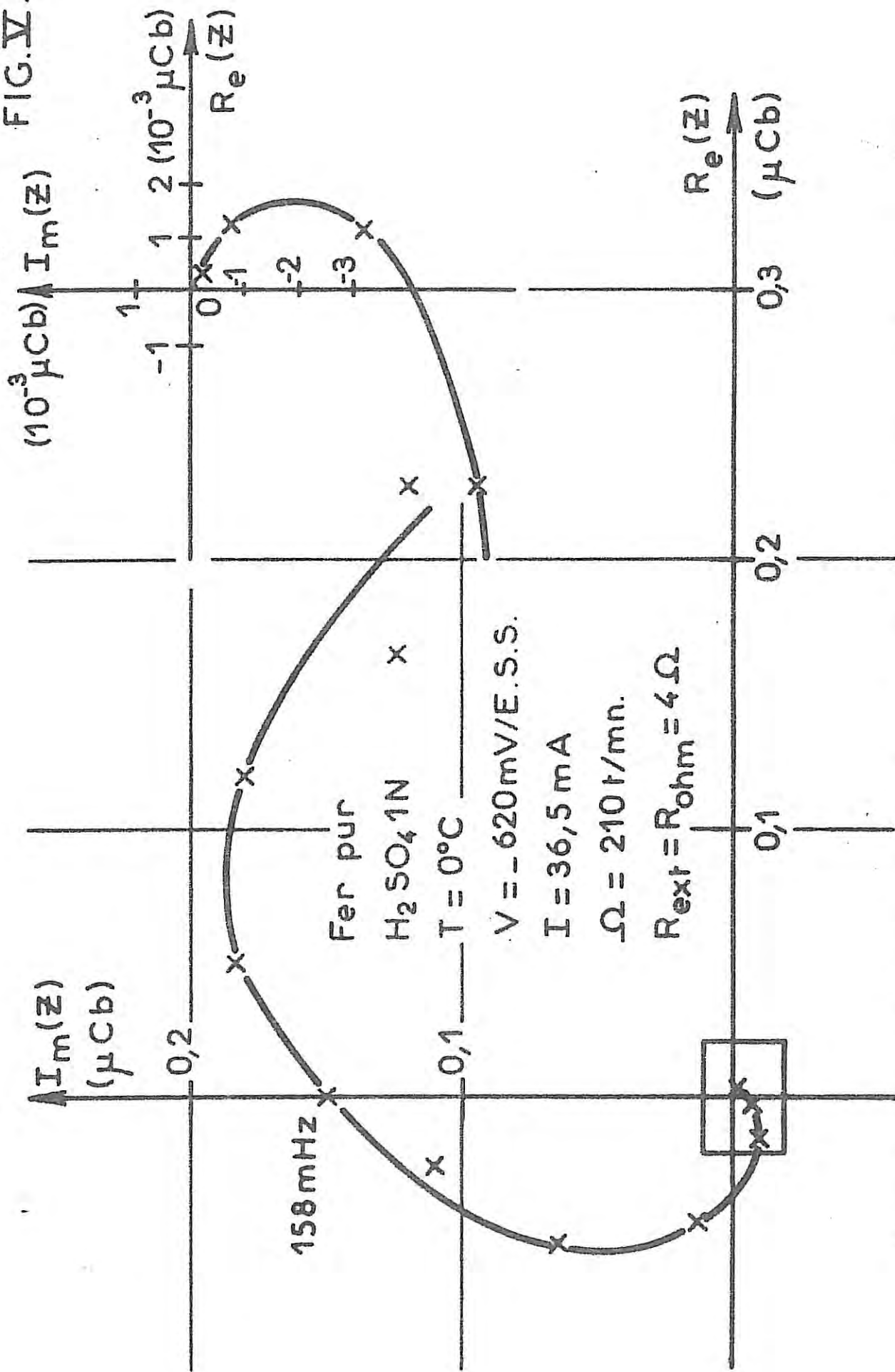
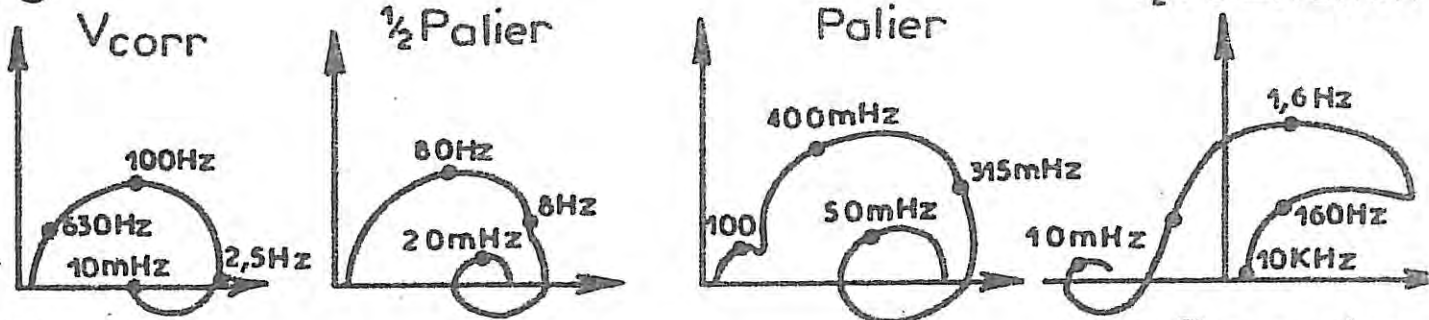


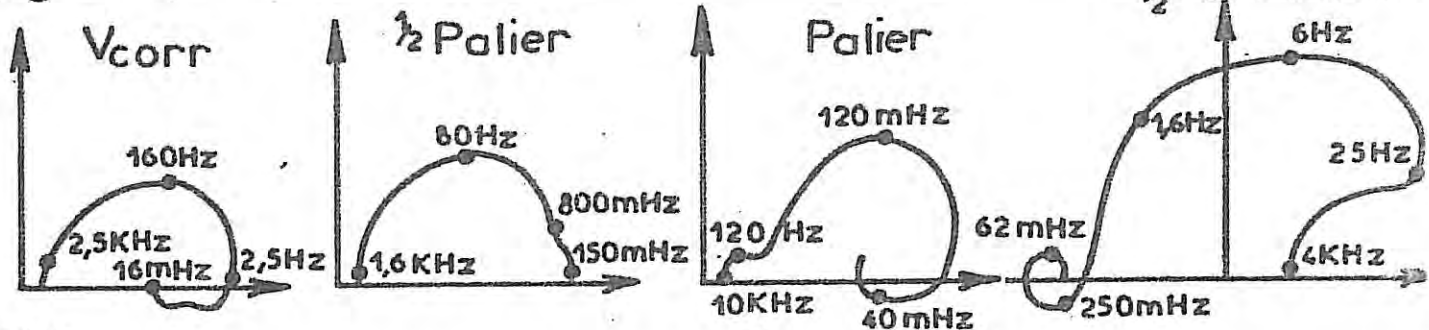
Diagramme d'impédance électrohydrodynamique obtenu avec le circuit de compensation de chute ohmique.

Barreaux

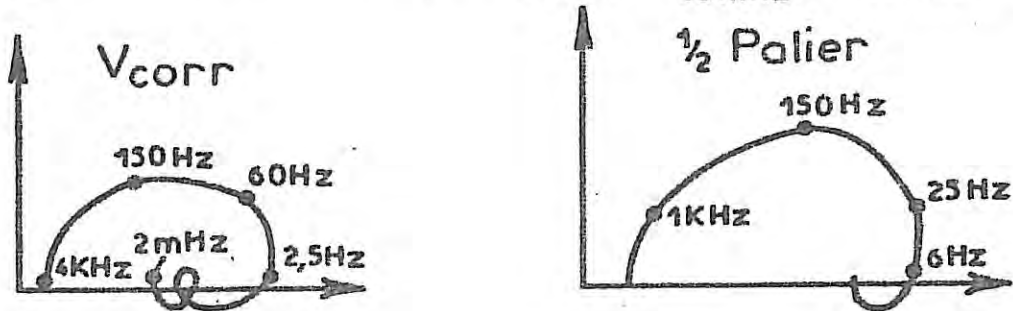
T=25°C



T=35°C



T=45°C



Pastilles

T=25°C

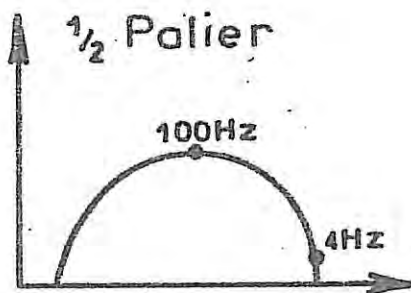
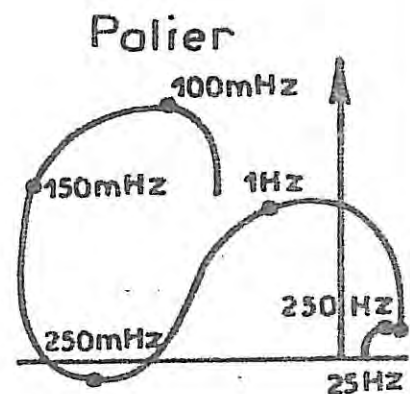
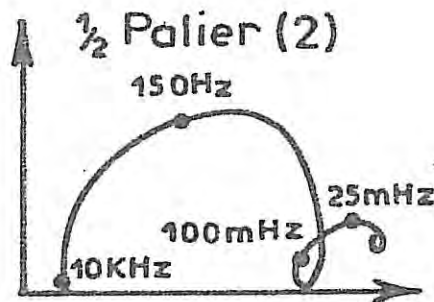
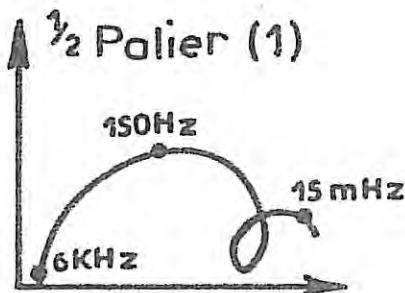


FIG.V - 9

T=30°C



T=35°C

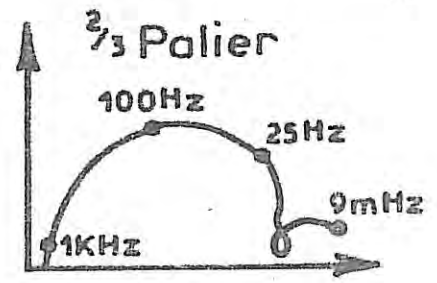
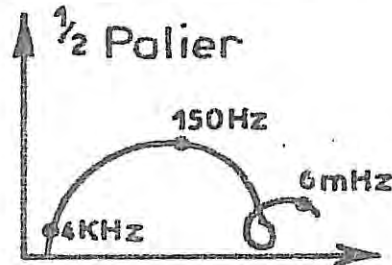
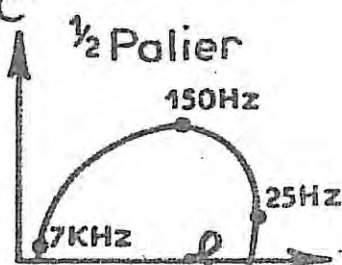


FIG. V-10

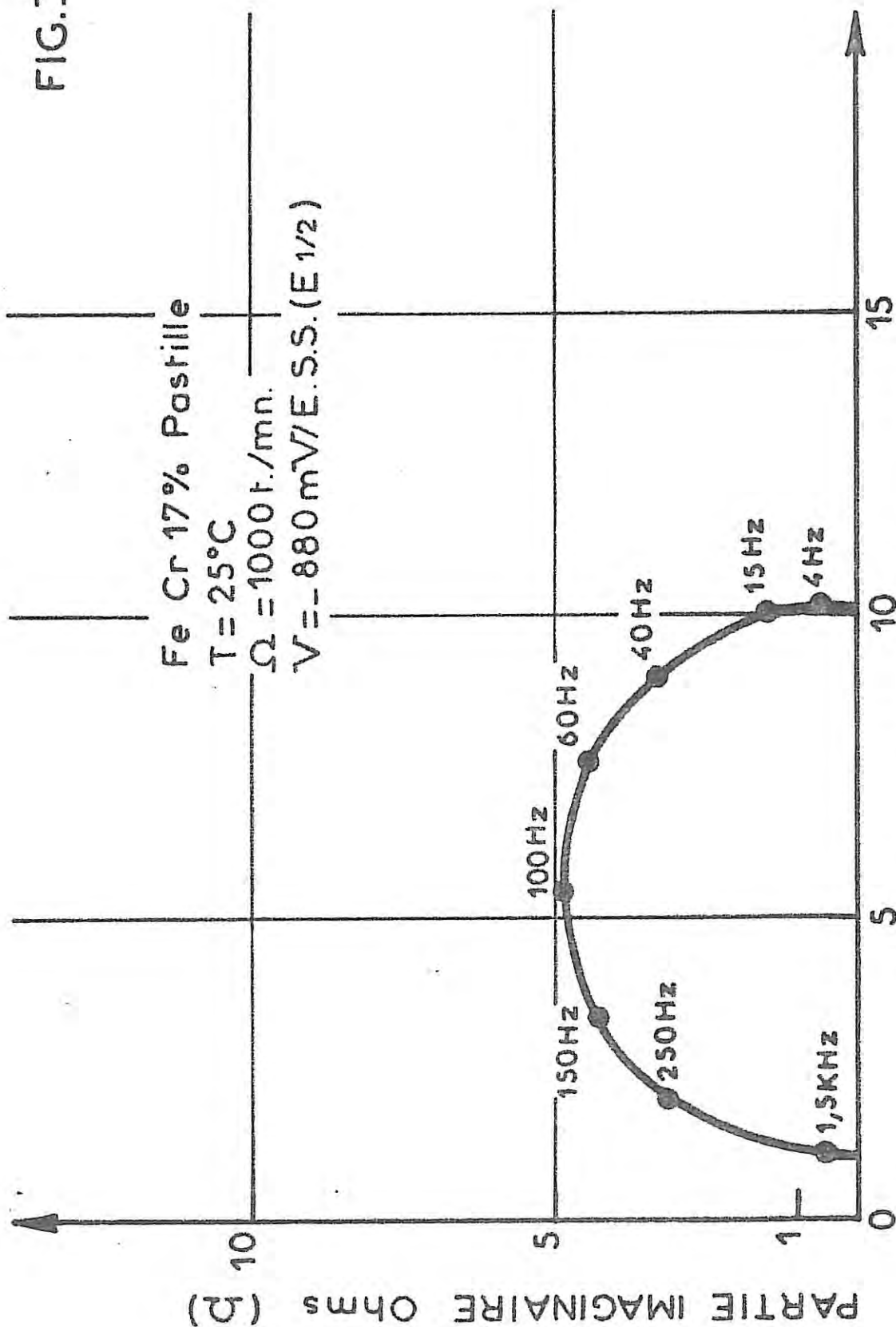
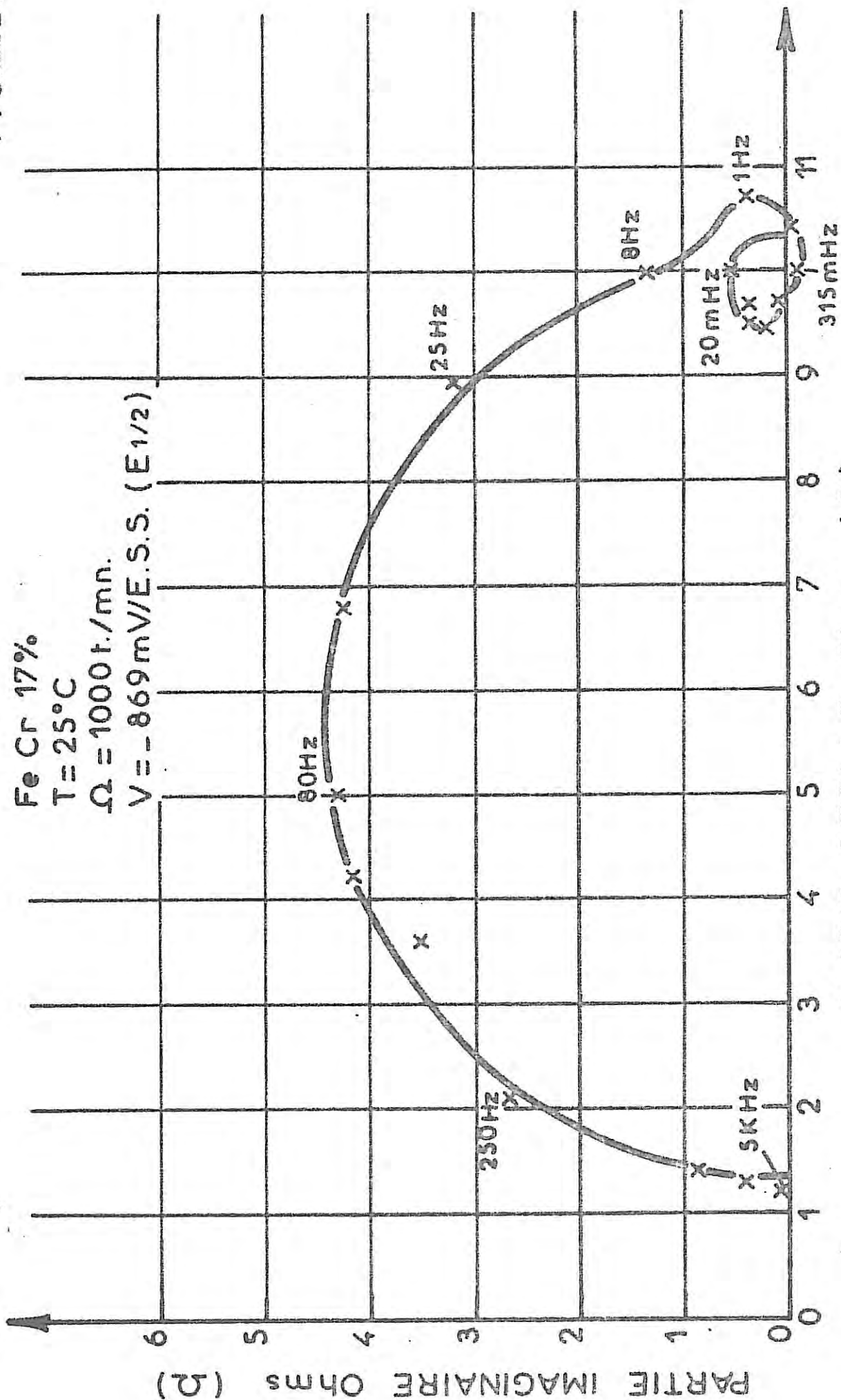


Diagramme d'impédance électrochimique en solution H_2SO_4 2M.

FIG.V - 11



PARTIE REELLE Ohms (Ω)

Diagramme d'impédance électrochimique en solution H₂SO₄ 2M.

FIG. V-12

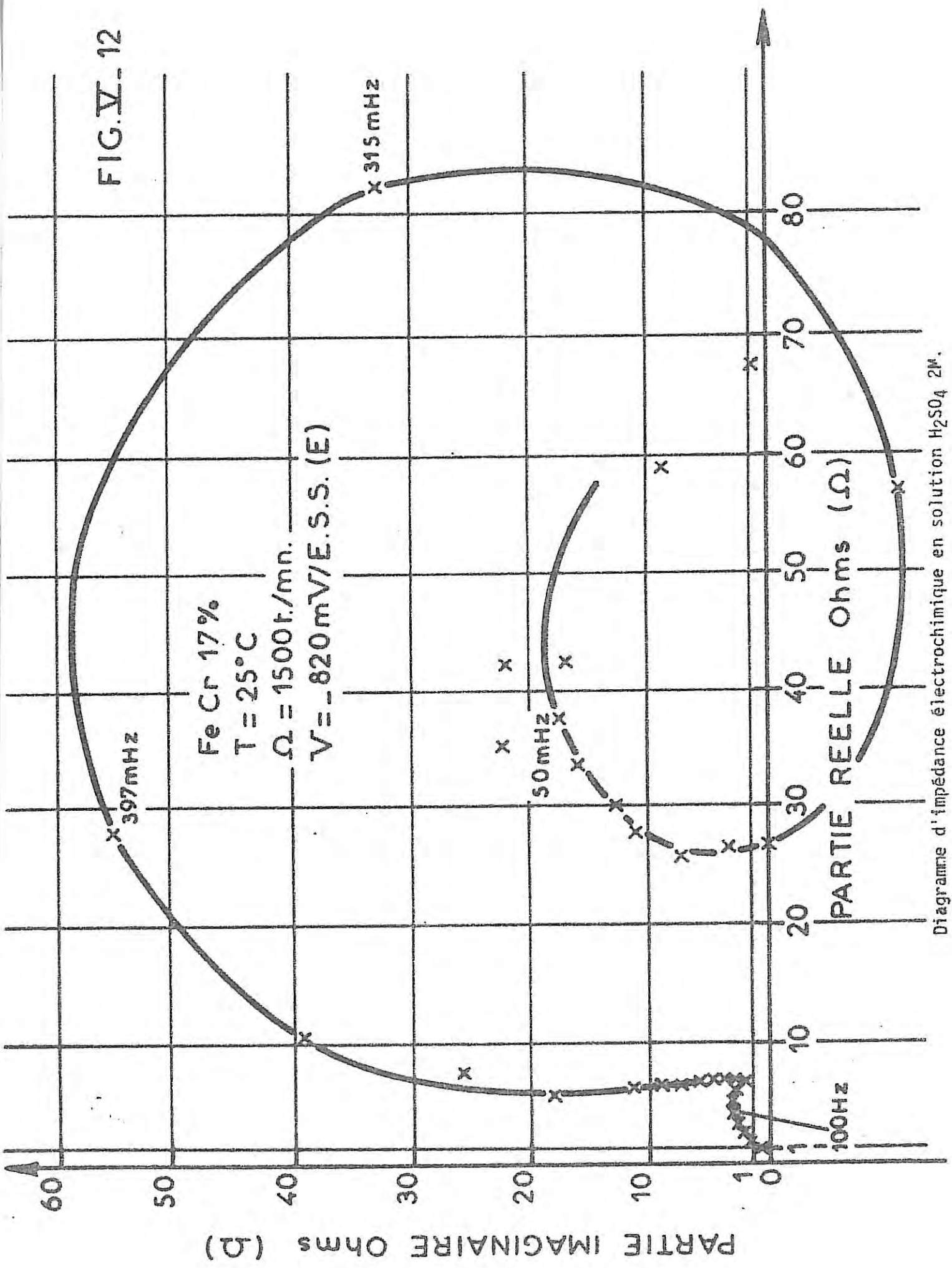
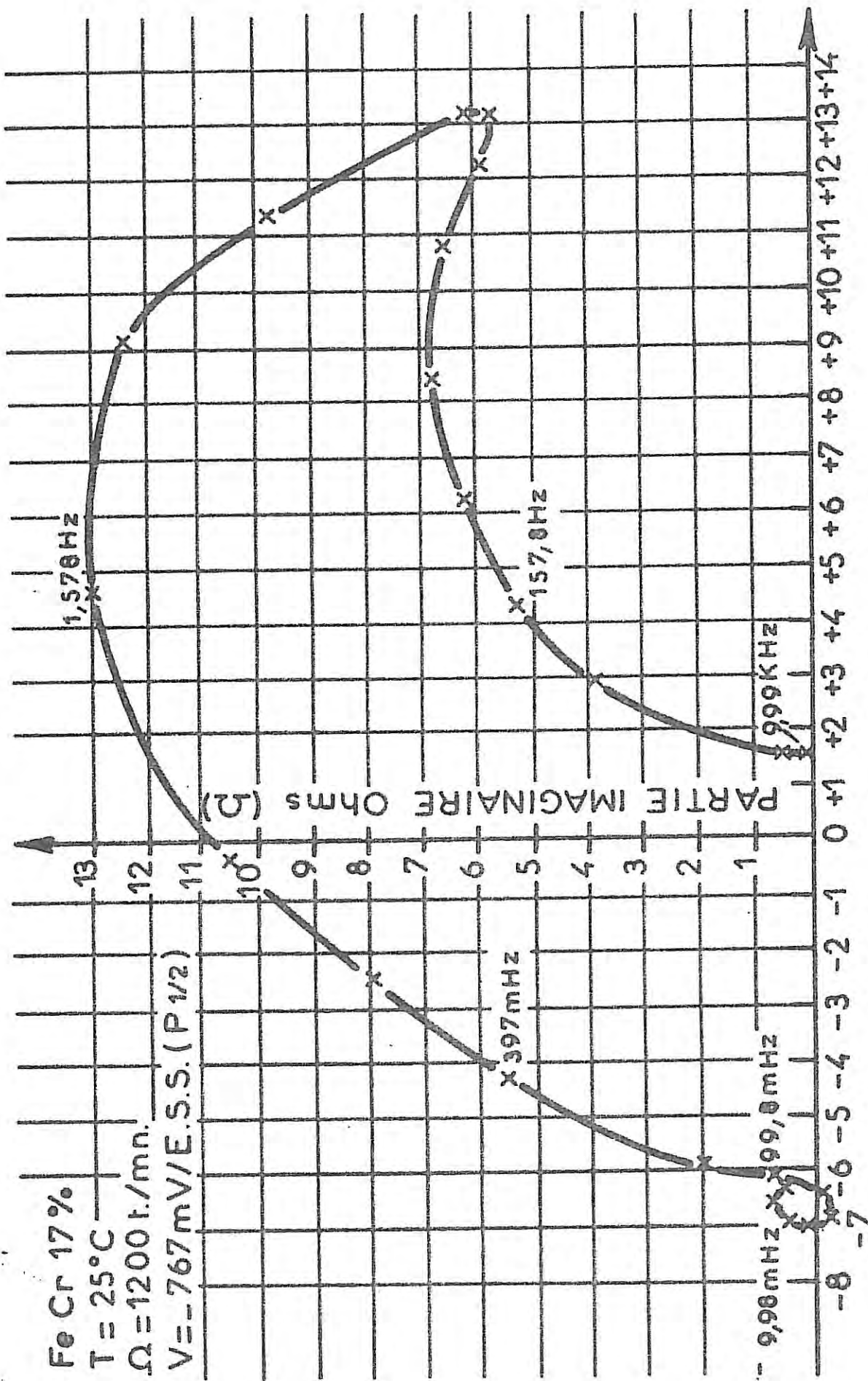


Diagramme d'impédance électrochimique en solution H₂SO₄ 2M.

FIG.V - 13



PARTIE REELLE Ohms (Ω)

Diagramme d'impédance électrochimique en solution H₂SO₄ 2M.

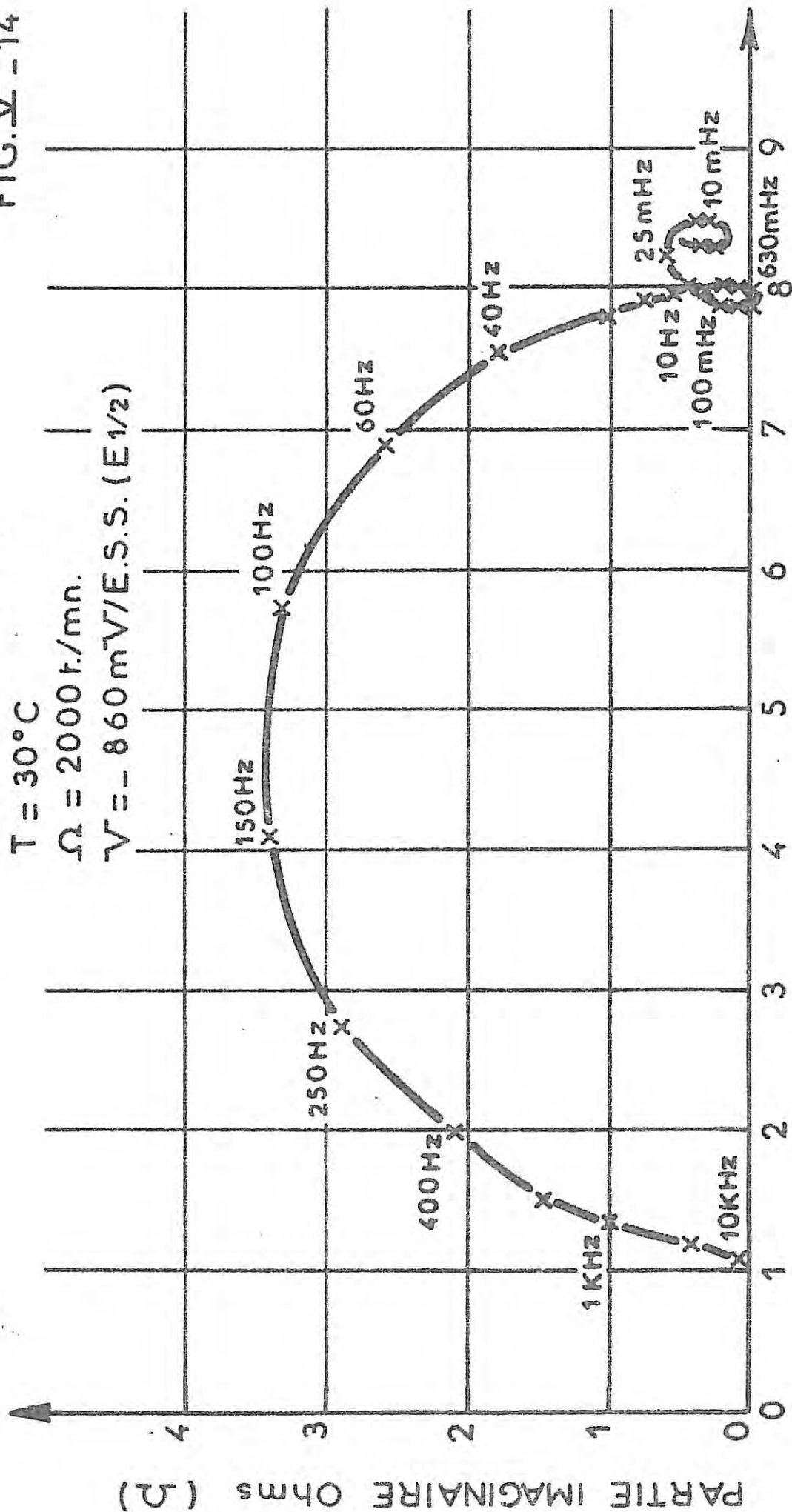
FIG.V - 14

Fe Cr 17% Pastille

T = 30°C

$\Omega = 2000 \text{ t./mn.}$

$V = -860 \text{ mV/E.S.S. (E}_{1/2})$



PARTIE REELLE Ohms (Ω)

Diagramme d'impédance électrochimique en solution H₂SO₄ 2M.

FIG.V. 15

FeCr 17% Postille

T = 30°C

$\Omega = 2000 \text{ t./mn.}$

V = -800 mV E.S.S. (E)

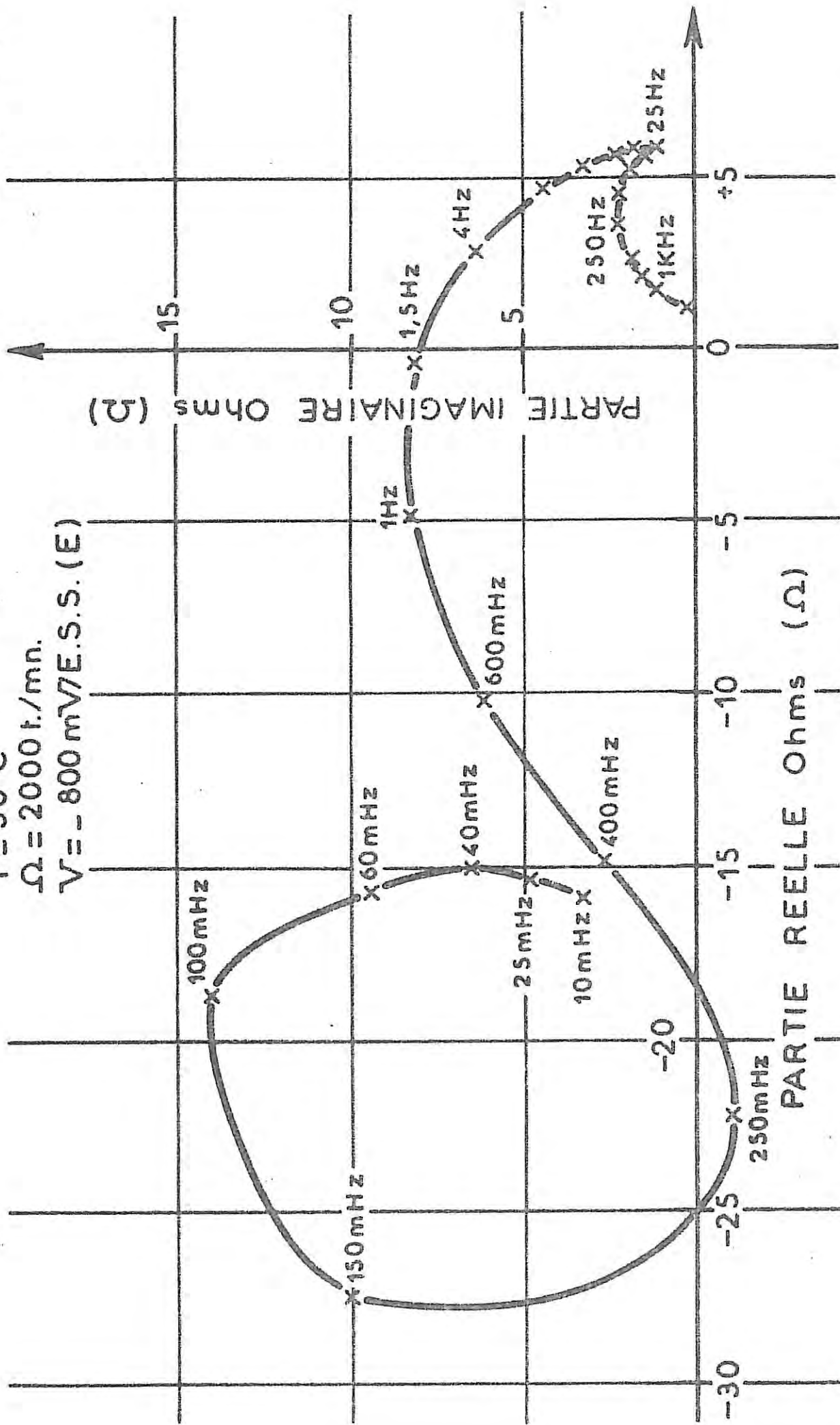
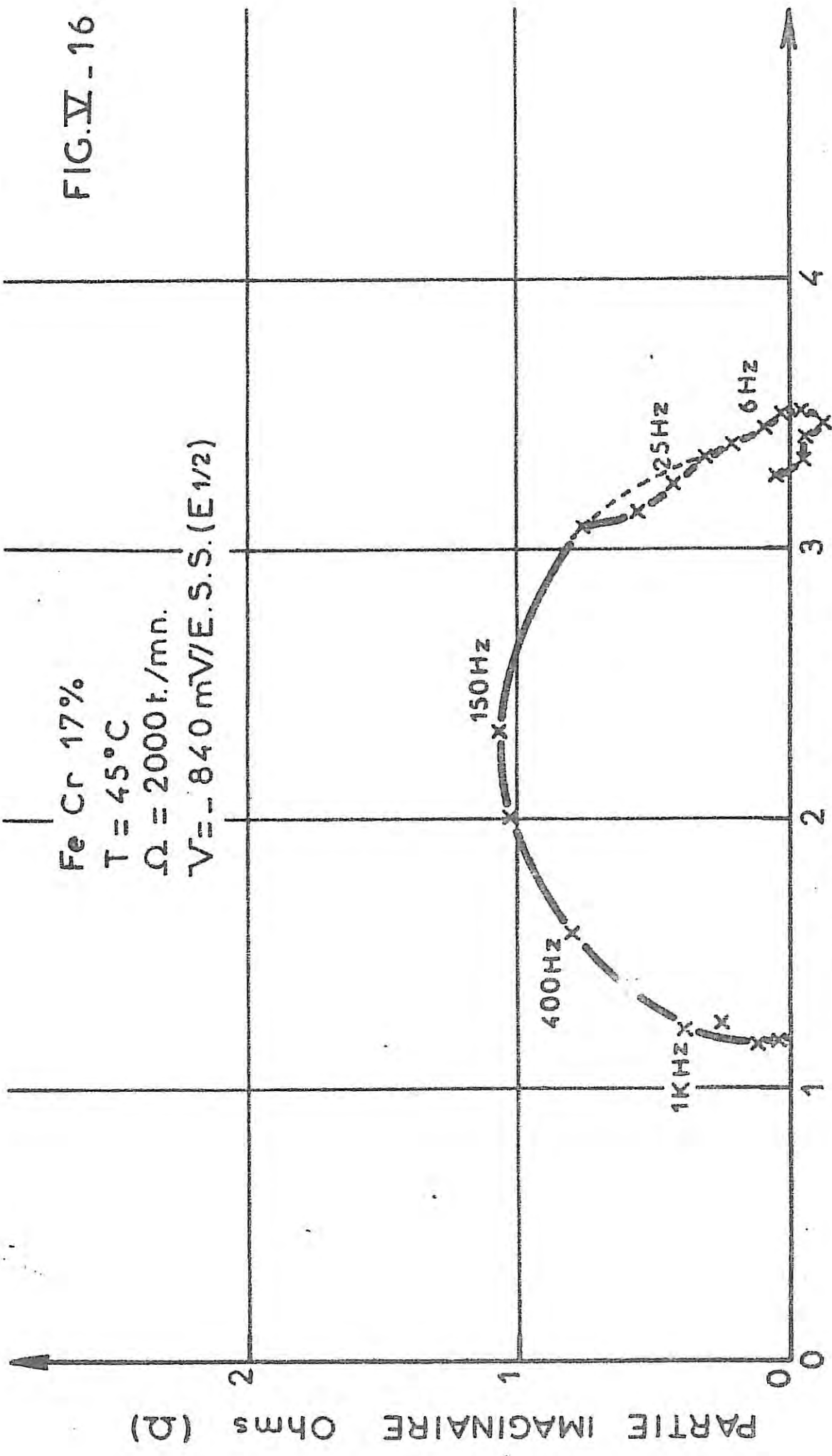


Diagramme d'impédance électrochimique en solution H₂SO₄ 2M.

FIG.V - 16



PARTIE REELLE Ohms (Ω)

Diagramme d'impédance électrochimique en solution H₂SO₄ 2M.

Fel/Cr	T (°C)	Potentiel imposé	R _T (Ω)	I (mA)	R _T I (mV)
Barreaux	25	E _{1/2} patier	9	3	27
		E patier	6	6	36
		E _{1/2} patier	3,6	7,5	27
	35	E patier	2	15	30
		E _{1/2} patier	2	17	34
	45	E _{1/2} patier	2		

TABEAU V.3

Au-delà du potentiel de demi-vague, il apparaît deux arcs capacitifs en basse fréquence dont les amplitudes croissent avec le potentiel et qui doivent correspondre au processus de passivation.

Au pic d'activité et en demi-passivation, les diagrammes sont semblables à ceux obtenus au Laboratoire en solution molaire avec l'échantillon I.R.S.I.D. de même teneur en chrome [14].

Dans tous les cas, on n'observe pas de boucle diffusionnelle caractéristique.

Nous avons pu constater que l'alliage Fe 17Cr d'Ugine Aciers n'avait pas le même comportement vis-à-vis de l'hydrogène que l'échantillon I.R.S.I.D. de même teneur. En effet, comme nous l'avons déjà précisé plus haut, l'échantillon d'Ugine présentait un dégagement d'hydrogène très intense même au pic d'activité pour des températures voisines de 50°C. Seule, une vitesse de rotation élevée ($> 2\ 500\ \text{t.mn}^{-1}$) permettait de chasser les bulles qui bloquaient l'interface. L'échantillon I.R.S.I.D. ne présente un tel comportement que pour des températures plus élevées.

Les compositions des deux alliages à 17 % de chrome sont très voisines, comme l'indiquent les tableaux V.1 et V.2, bien que le premier ait un taux d'impuretés plus élevé (sauf en soufre). La différence principale réside dans la structure cristalline des matériaux employés : l'échantillon I.R.S.I.D. présente, après un séjour en dissolution active, une attaque générale avec mise en évidence de domaines monocristallins de grande taille (Planche V.1) alors que l'échantillon Ugine présente une attaque à peu près uniforme.

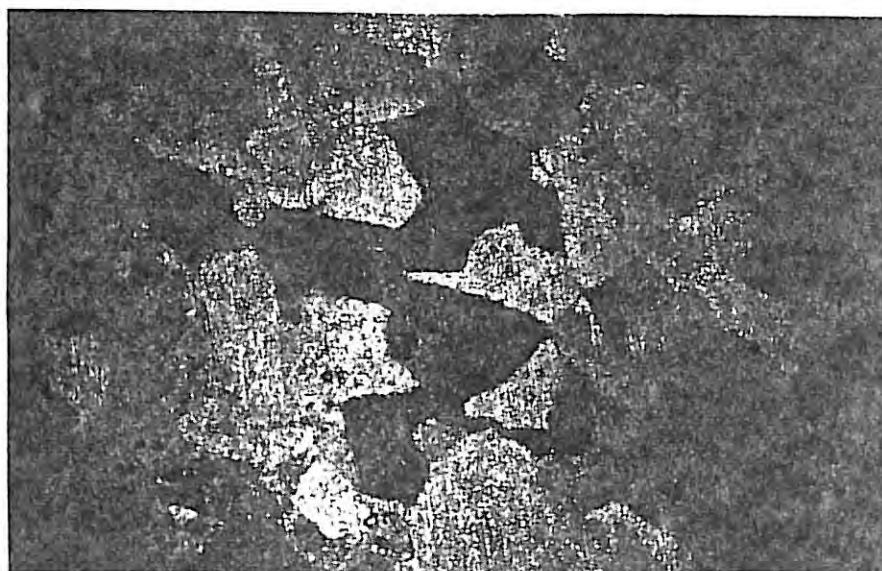
IV. INFLUENCE DE LA TENEUR EN CHROME A TEMPERATURE AMBIANTE

IV.1. Courbes stationnaires

Les tracés ont été effectués à partir du domaine cathodique en mode potentiocinétique (1 mV/Sec), quelle que soit la teneur en chrome et à 25°C.

L'alliage à 3 % de chrome (Fig. V.17) se comporte d'une façon voi-

- PLANCHE V.1 -



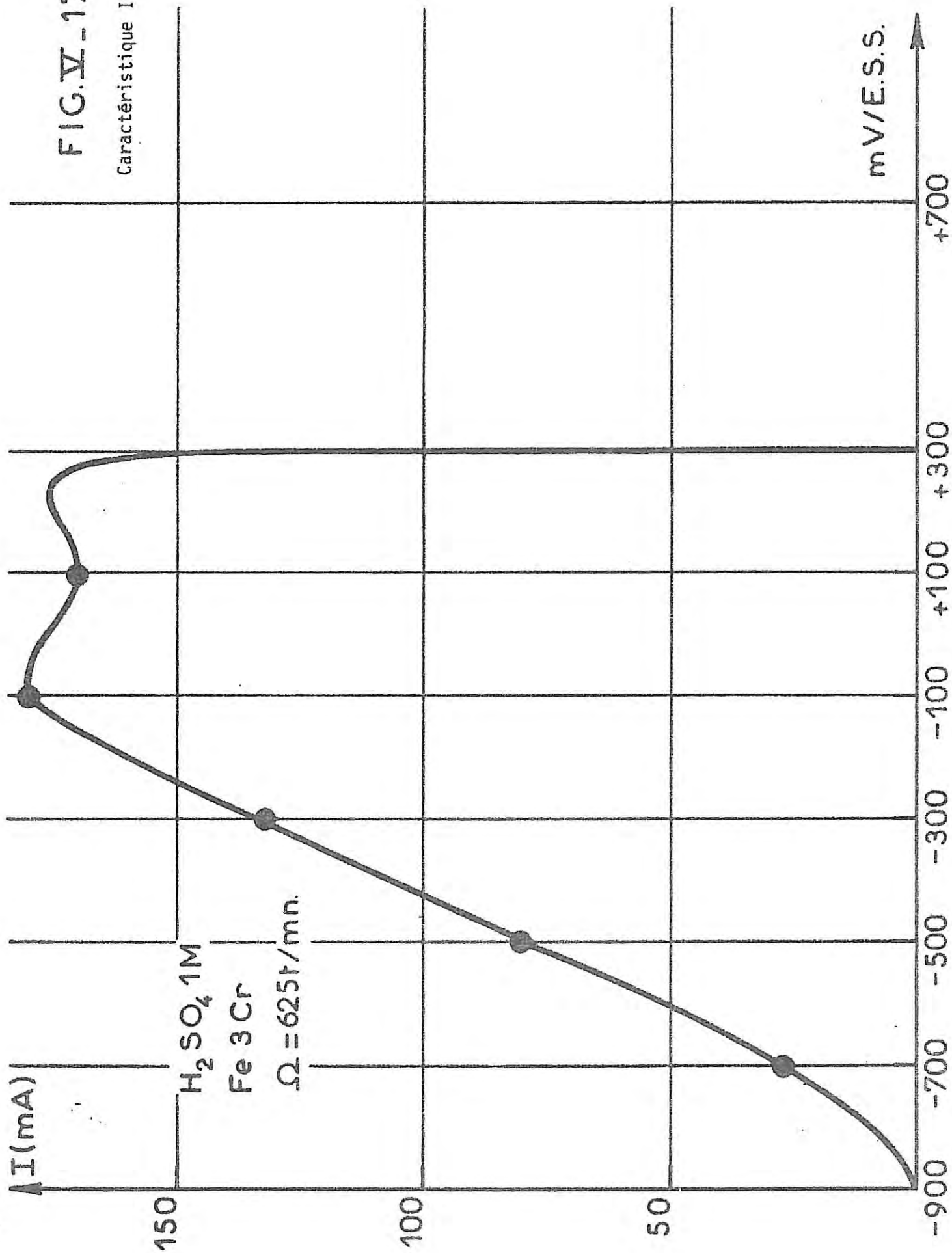
- Photographie au microscope optique -

Agrandissement : $G = 32$

Echantillon : Fe17Cr I.R.S.I.D. porté à un courant
anodique de 10 mA, durant 15 minutes, à
 $T = 50^{\circ}\text{C}$.
Vitesse de rotation de l'électrode :
 $\Omega = 1500 \text{ t.mn}^{-1}$.

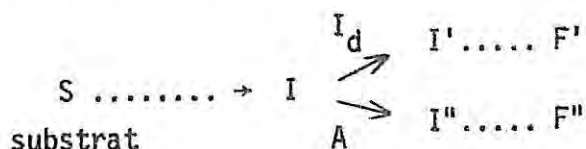
FIG.V-17

Caractéristique I(V).



sine de celle du fer. On observe un palier de dissolution dépendant du transport avec l'amorce d'une prépassivation qui se traduit par un léger dédoublement de ce palier. En fait, comme on l'a déjà observé au Laboratoire [15], il faut augmenter la teneur en chrome à 7 % pour qu'apparaissent deux pics distincts (Fig. V.18). Les alliages à 12 % (Fig. V.19) et 22 % de chrome (Fig. V.20) ne présentent plus qu'un seul pic de transition "actif-passif".

Par ailleurs, pour ces teneurs comprises entre 12 % et 22 % de chrome, le courant est la somme d'une composante diffusionnelle I_d et d'une composante non diffusionnelle A. La composante diffusionnelle satisfait à une relation du type $I_d^{-1} = \lambda^{-1} + \mu^{-1} \Omega^{-1/2}$ et rendrait compte d'après [19] d'une cinétique mixte sur une surface partiellement bloquée. Le modèle invoqué dans [19] fait intervenir un intermédiaire adsorbé unique, consommé, suivant un mécanisme à bifurcation, en deux étapes élémentaires dont l'une, limitée partiellement par le transport de matière correspond au courant I_d , et l'autre au courant A.



L'augmentation de la teneur en chrome accroît la composante diffusionnelle; ce fait a été attribué à la disparition des recouvrements cathodiques bloquants, le chrome favorisant notamment les processus cathodiques en réduisant les recouvrements par sites hydrogénés à longue durée de vie.

Cette description de l'interface à partir de l'analyse du transport de matière sera précisée en utilisant la méthode d'impédance électrohydrodynamique.

Au préalable, nous avons voulu examiner l'effet sur le substrat du passage du courant à partir d'une analyse X effectuée spatialement, et vérifier jusqu'à quel point le métal peut être considéré comme une entité unique, quel que soit le point de l'interface envisagé.

IV.2. Microscopie à balayage et analyse qualitative aux rayons X

Les états de surface obtenus après polarisation dans divers domaines de potentiel ont été examinés en analyse X au moyen d'un analyseur TRACOR de CAMBRIDGE.

Les essais ont été effectués sur l'échantillon Ugine Fe 17Cr porté respectivement au potentiel de corrosion pendant plusieurs minutes puis au pic d'activité ; ces deux manipulations étaient faites sans utiliser la compensation de chute ohmique et à $T = 25^{\circ}\text{C}$.

IV.2.1. Etalonnage

Dans un premier temps, des diagrammes étalons ont été obtenus à partir d'échantillons massifs, polis, respectivement de fer Johnson, de chrome et de Fe 17Cr. Les diagrammes sont représentés sur la figure (V.29). Les valeurs en ordonnées sont exprimées en unités arbitraires. Ces diagrammes conduisent sensiblement aux valeurs connues pour l'alliage, soit 18 % pour le chrome et environ 80 % pour le fer.

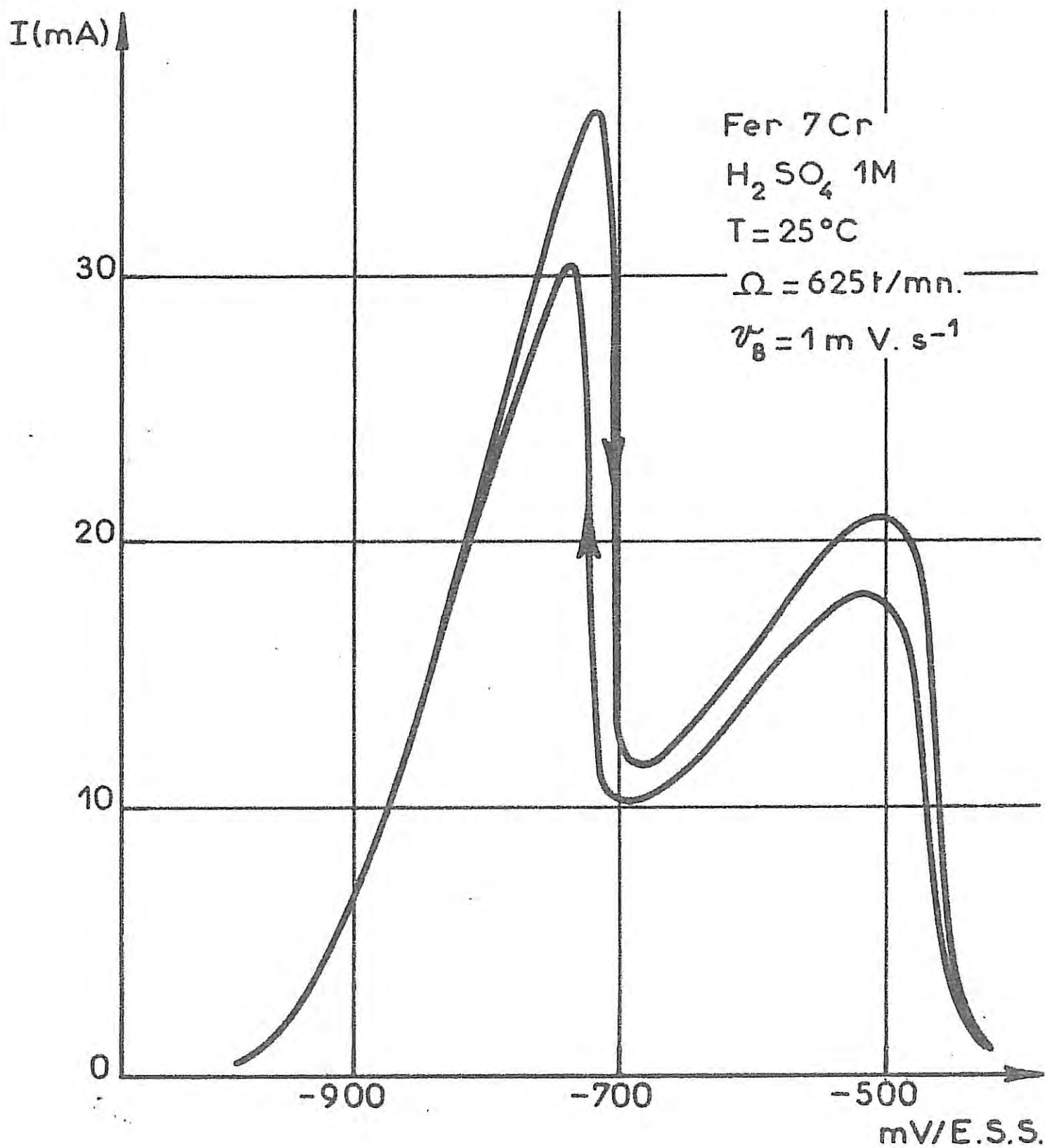
IV.2.2. Examen au potentiel de corrosion et au pic d'activité

Les photographies des surfaces prises au microscope à balayage (Planche V.2 et V.3) ne révèlent pas de différences notables entre les deux attaques. En revanche, les diagrammes d'analyse X en soufre, chrome et fer, des attaques au potentiel de corrosion et en activité, respectivement figure (V.30) et figure (V.31), sont différents ; chaque surface a été analysée en trois régions :

- une région centrale, C
- une région médiane située à égale distance du bord et du centre du disque, M
- une région située à la périphérie du disque de l'électrode, B.

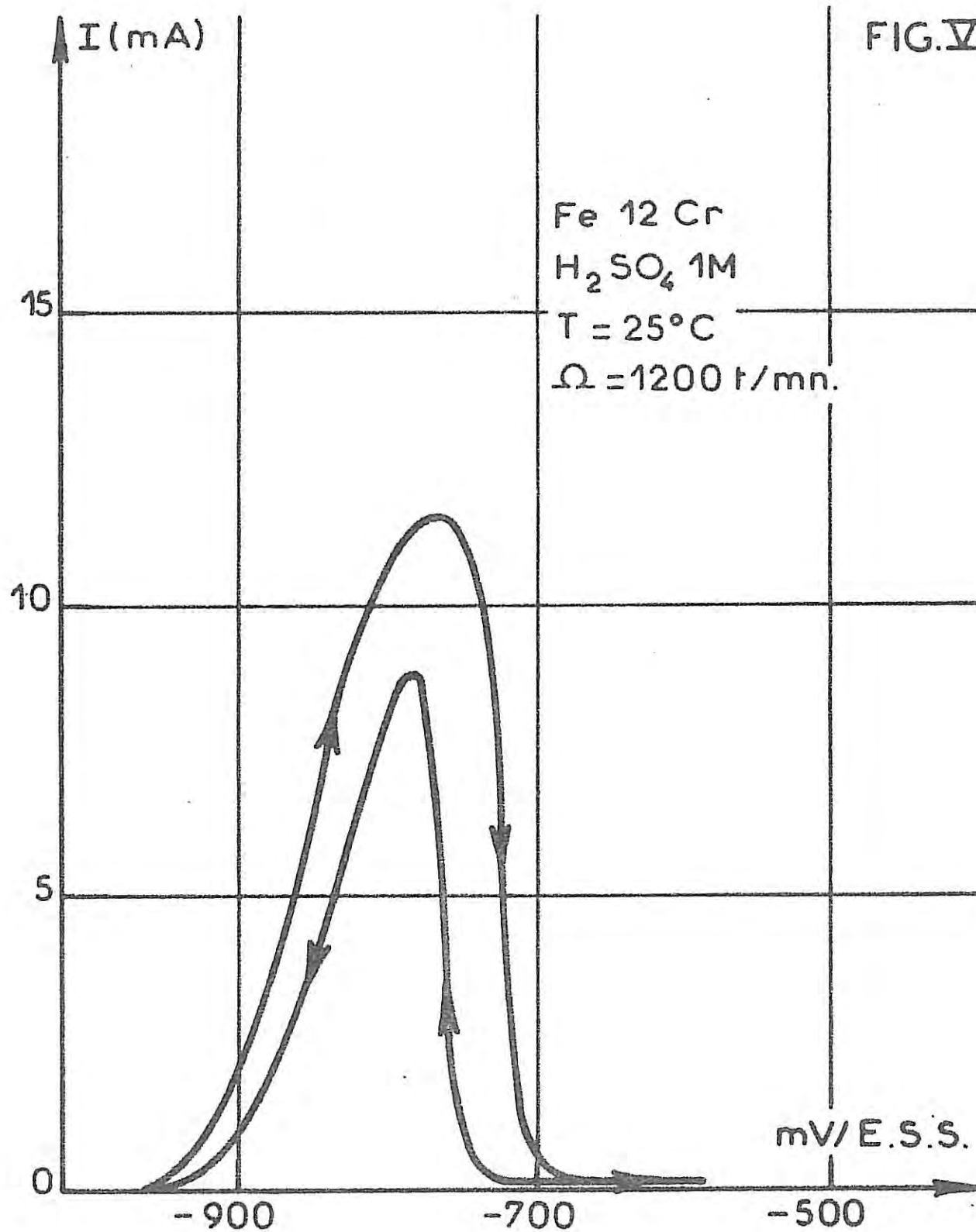
L'énergie du faisceau utilisé correspondait à une pénétration moyenne de 1μ dans la matrice. L'analyse a été faite en gardant une tension

FIG. V. 18



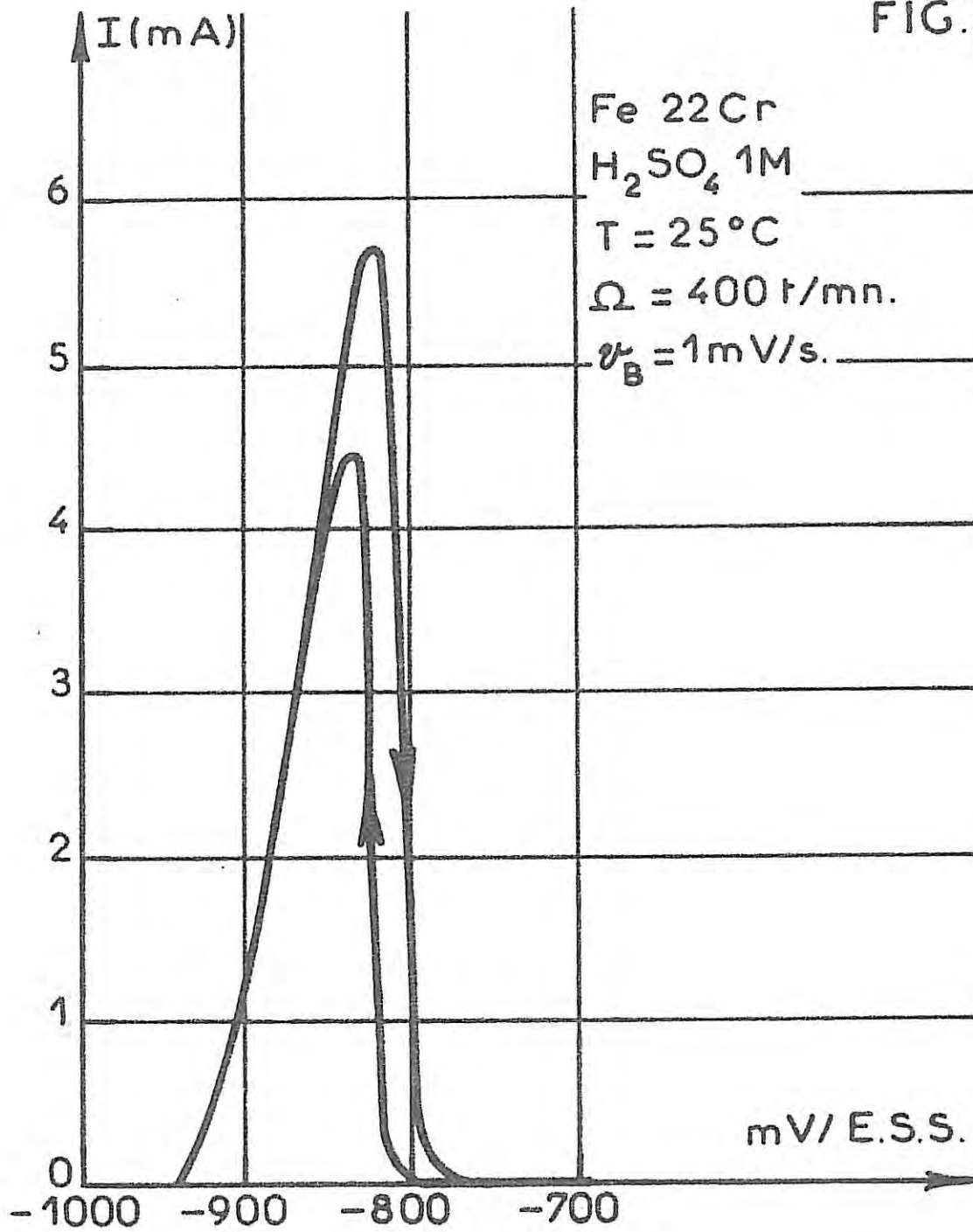
Caractéristique I(V) obtenue par un tracé potentiocinétique.

FIG.V-19

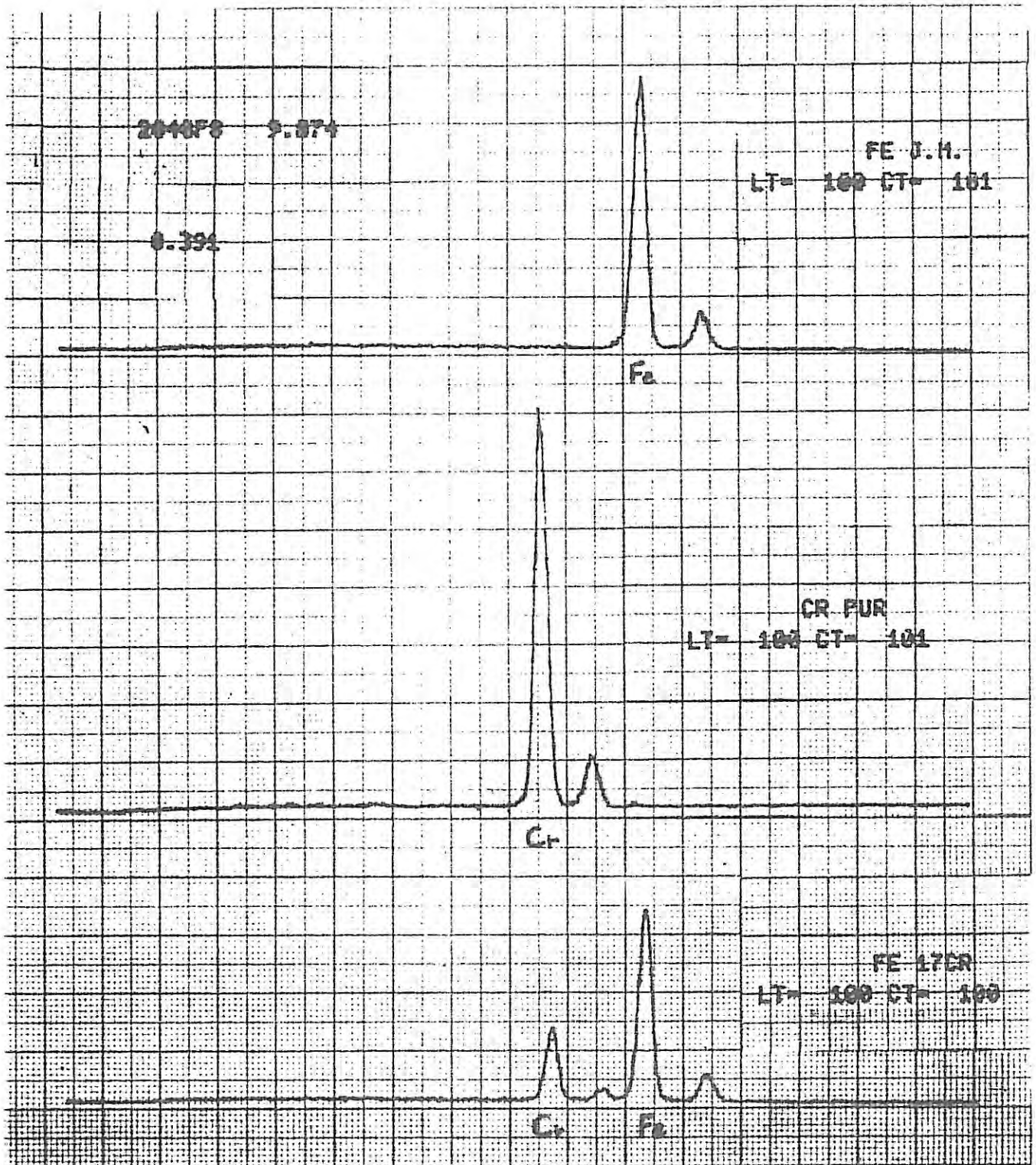


Caractéristique I(V) obtenue par un tracé potentiocinétique.

FIG. V. 20

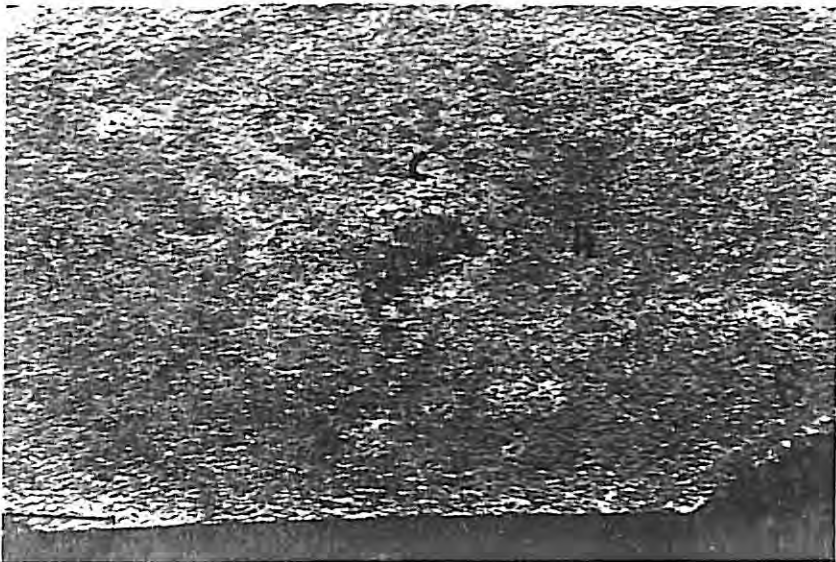


Caractéristique I(V) obtenue par un tracé potentiocinétique.



- FIG V. 29 -

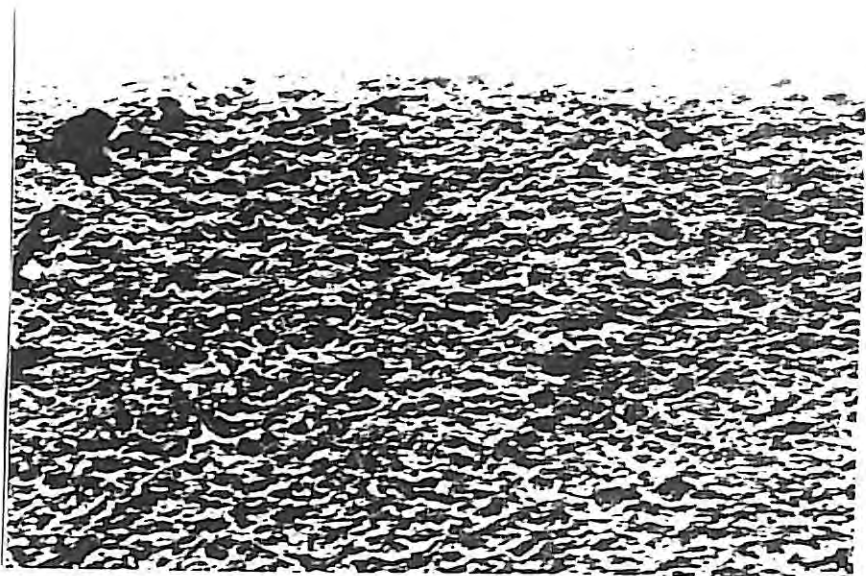
Diagrammes d'analyse X par dispersion d'énergie
obtenus avec un système TRACOR 1710.



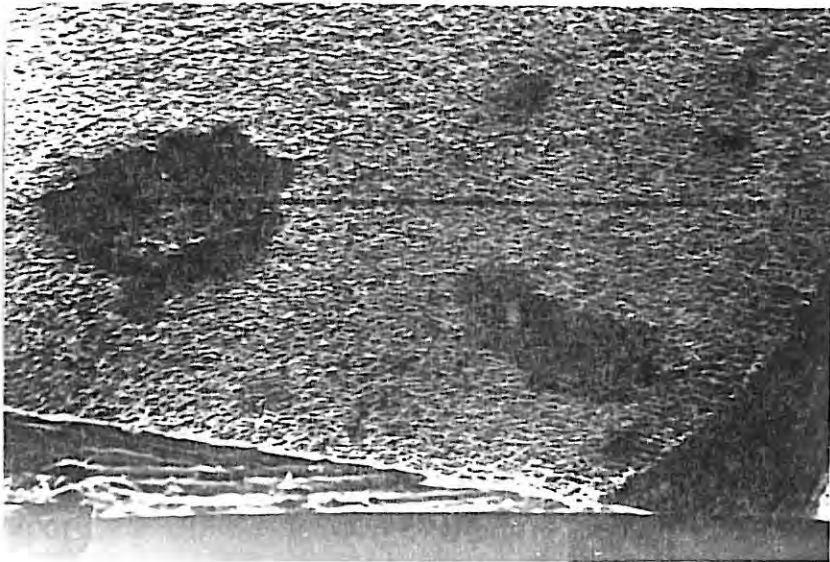
400 μ

PLANCHE V.2

Micrographies de la surface d'un disque de Fe17Cr porté à un courant faible correspondant à un potentiel voisin du potentiel de corrosion (domaine anodique).

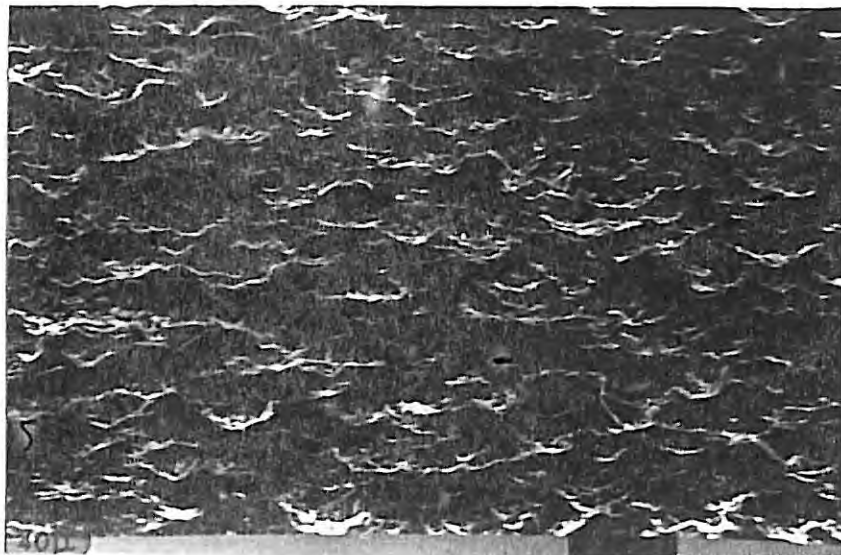


20 μ

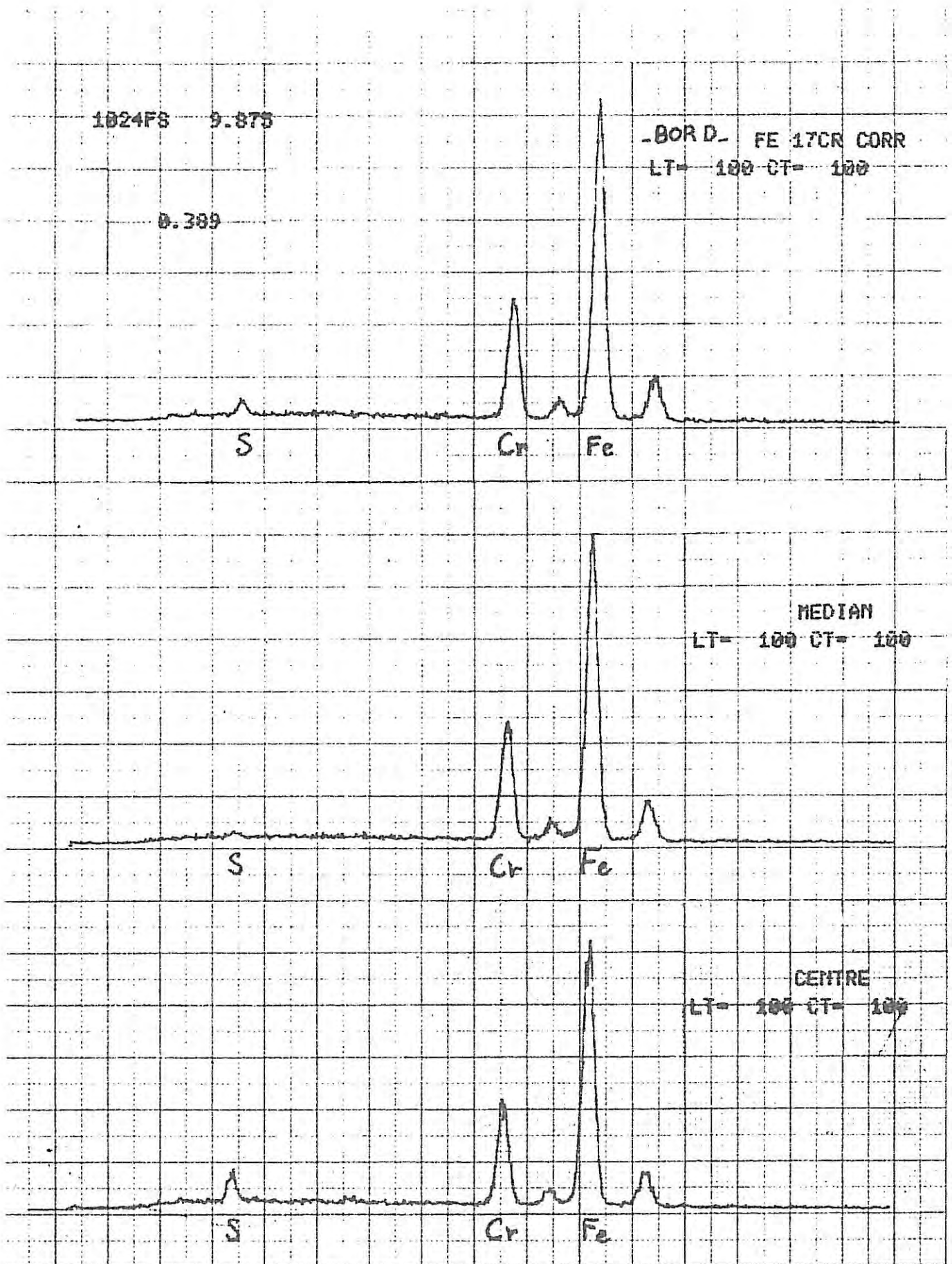


400 μ

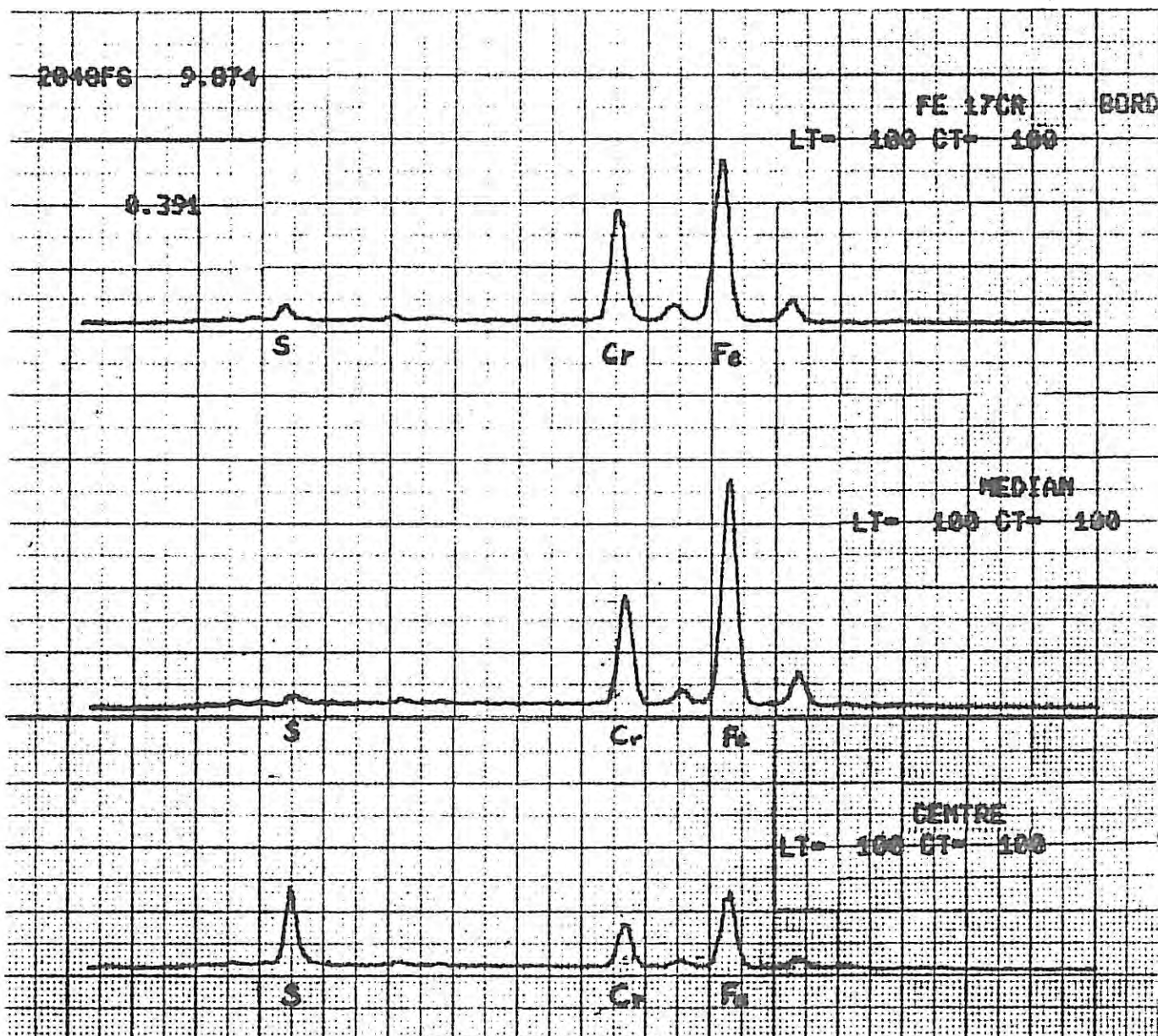
PLANCHE V.3 Micrographies de la surface d'un disque de Fe17Cr porté à un courant de 10 mA environ.



40 μ



- FIG I. 30 -



- FIG V. 31 -

Diagrammes d'analyse X par dispersion
d'énergie obtenus avec un système
TRACOR 1710.

d'accélération constante ; le faisceau n'ayant pas été interrompu entre les examens de surface et compte tenu du temps total d'analyse, l'intensité du faisceau n'a pu varier de façon sensible ; ainsi les variations des hauteurs de pic enregistrées peuvent être comparées entre elles de façon relative.

Au potentiel de corrosion (Figure V.30), les hauteurs relatives des pics du fer et du chrome se conservent quel que soit le point de la surface observé.

En activité (Figure V.31), en B, le pic du fer est plus faible que celui de l'étalon Fe 17Cr, tandis qu'en M il est sensiblement égal. Le chrome, aussi bien en M qu'en B, présente un pic plus élevé que celui de l'étalon Fe 17Cr. Précisons qu'en B et M les pics du chrome sont équivalents.

Par ailleurs, pour les deux types d'attaque, on note la présence d'un pic important de soufre, pouvant provenir de la matrice, surtout au centre du disque.

Ce fait est confirmé par la cartographie X et le profil X de concentration en soufre réalisé dans la région centrale (Planche V.4). Corrélativement, le profil X de concentration en chrome dans ce même domaine présente un minimum, ce qui est en bon accord avec la faible hauteur du pic du chrome sur le diagramme de la figure V.31.

Ces mesures révèlent, en résumé, l'inhomogénéité de l'interface et la formation vraisemblable, suivant le potentiel imposé, de couches comportant les éléments de l'alliage mais à des teneurs différentes des valeurs moyennes au sein de l'alliage massif.

Il faudrait toutefois se garder d'interpréter ces résultats de façon quantitative. En particulier, même en supposant l'état de surface excellent (microrugosité très faible), l'analyse n'indique qu'une réponse globale contenant, pour un élément donné, des informations sur son pourcentage dans une couche épaisse et celui dans le substrat métallique. Remarquons enfin que, en contradiction avec Kolotyркиn [18], nous n'avons pas observé un enrichissement en fer dans le domaine d'activité.

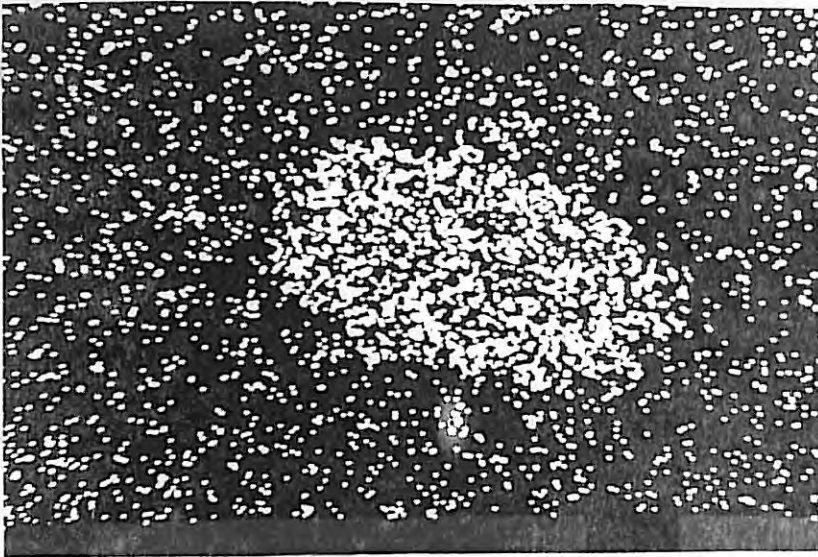
Cependant, le potentiel local de l'électrode étant distribué radialement au niveau du pic d'activité, les conditions de polarisation au centre de l'électrode correspondent plutôt à la dissolution active et celles à la périphérie plutôt à la passivation.

IV.3. Impédances électrohydrodynamiques

Les expériences ont été effectuées sur les différents teneurs en chrome (3 - 7 - 12 - 22 %) avec les deux modes de régulation (potentiostatique et galvanostatique) à diverses vitesses de rotation Ω et en solution H_2SO_4 molaire maintenue à température ambiante (25°C). Les diagrammes ont été relevés en représentation de Bode (amplitude et phase en fonction de $\log f$) et sont représentés sur les figures V.21 à 28. L'ensemble des résultats dépouillés -amplitudes des quantités $\frac{dI}{d\Omega}$, $\frac{dV}{d\Omega}$ à fréquence nulle et nombre de Schmidt- ainsi que les conditions expérimentales sont consignés dans le tableau (V.4).

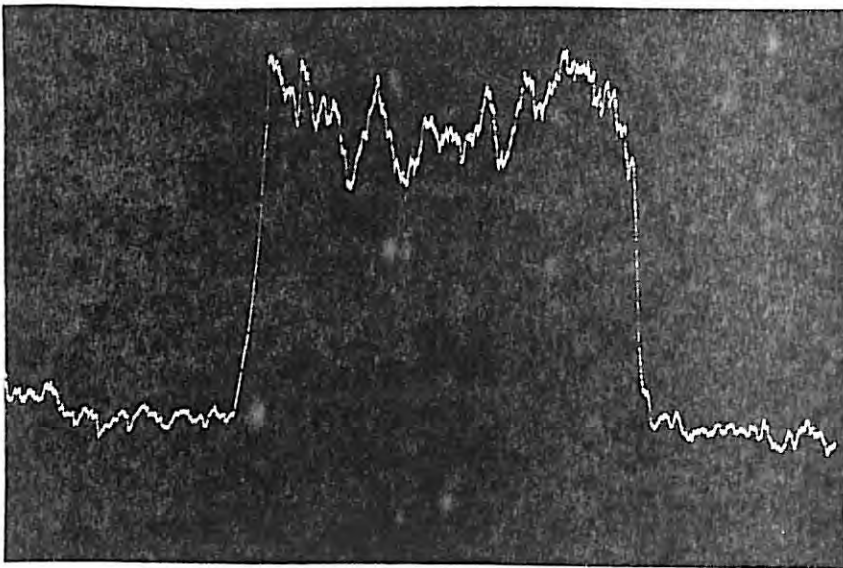
Comme il n'a pas été établi, à notre connaissance, de mécanisme général de dissolution des alliages Fe-Cr tel qu'il en existe pour le fer, mais seulement un schéma réactionnel [19], nous n'avons pu développer les calculs conduisant à l'expression théorique de l'impédance électrohydrodynamique. Toutefois, étant donné la nature mixte du courant diffusionnel, déjà soulignée dans [19], et la faible participation de ce dernier au courant anodique total, on fera l'hypothèse simplificatrice selon laquelle, même en régulation potentiostatique, la réponse en fréquence s'apparente plutôt à une réponse du type galvanostatique. Ceci explique la présence dans le tableau (V.4) de deux colonnes donnant les nombres de Schmidt apparents, S_{capp} , et ceux résultant de l'hypothèse ci-dessus, S_{cgalv} .

Par ailleurs, il faut remarquer que le courant de dissolution, mesuré sur une électrode de chrome pur, dans tout le domaine d'activité, et jusqu'à une température de 90°C (Fig. V.2), ne comporte aucune composante diffusionnelle décelable. Il est donc vraisemblable de considérer que le courant diffusionnel est lié à des espèces contenant le fer.

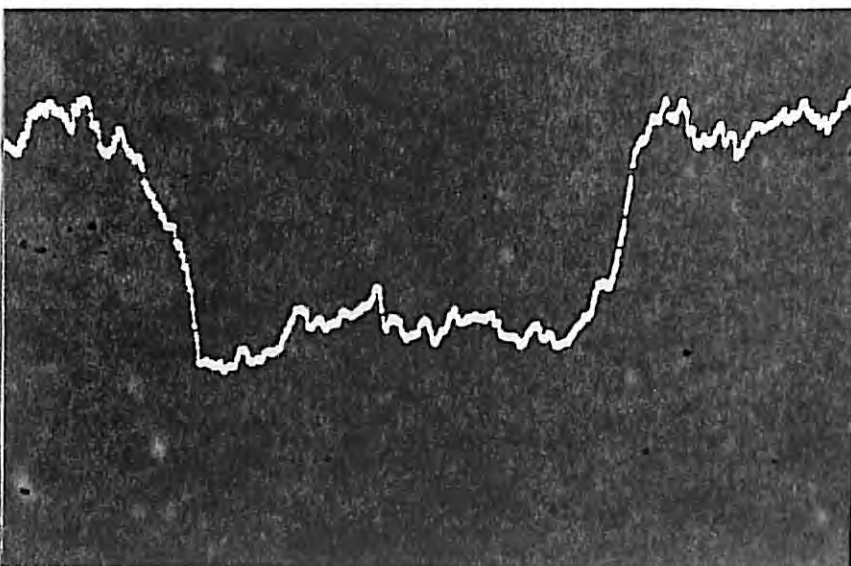


- Fe17Cr au pic d'activité
($I \sim 10$ mA)
Cartographie X indiquant la
concentration en soufre de
la région centrale.

200 μ



- Fe17Cr à 10 mA
Profil X de concentration en
soufre de la région centrale.



- Fe17Cr ($I \sim 10$ mA)
Profil X de concentration en
chrome de la région centrale.

FIG. V. 21

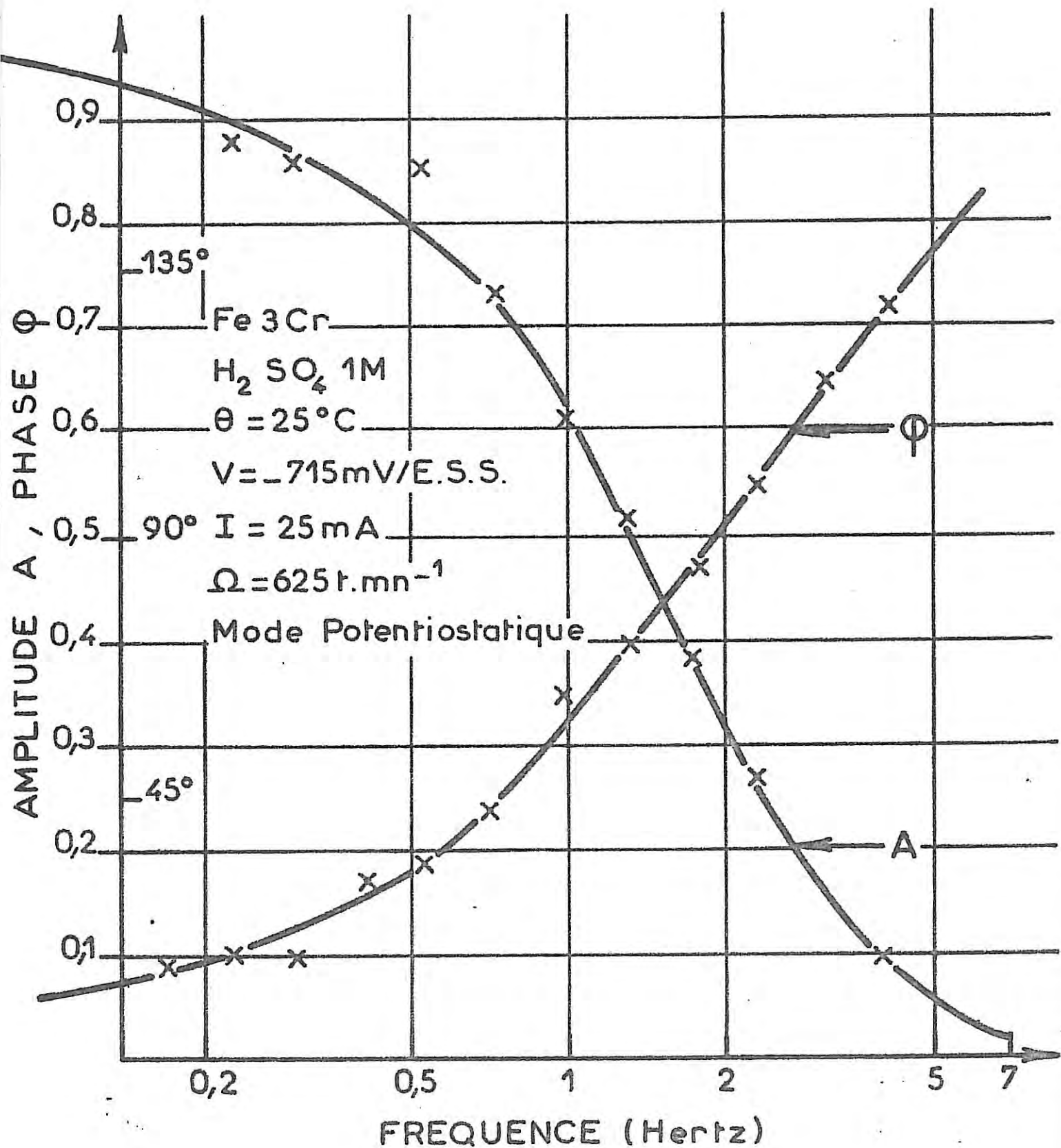


Diagramme d'impédance électrohydrodynamique en représentation de Bode.

Fe 7 Cr

FIG. V. 22

H₂SO₄ 1M

θ = 25°C

V = -665mV/E.S.S.

Ω = 600 r/mn.

I = 10mA

Mode Potentiostatique

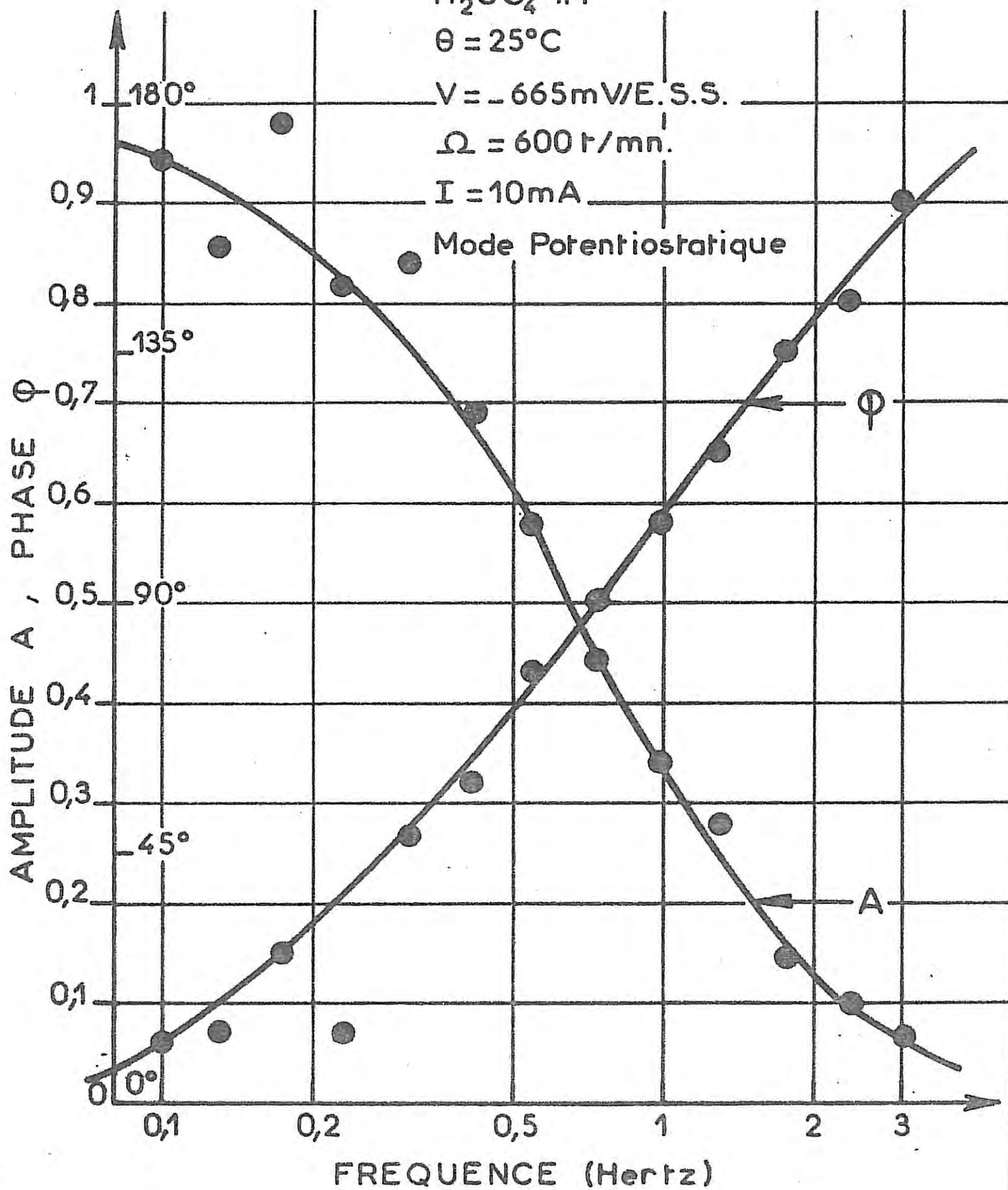


Diagramme d'impédance électrohydrodynamique en représentation de Bode.

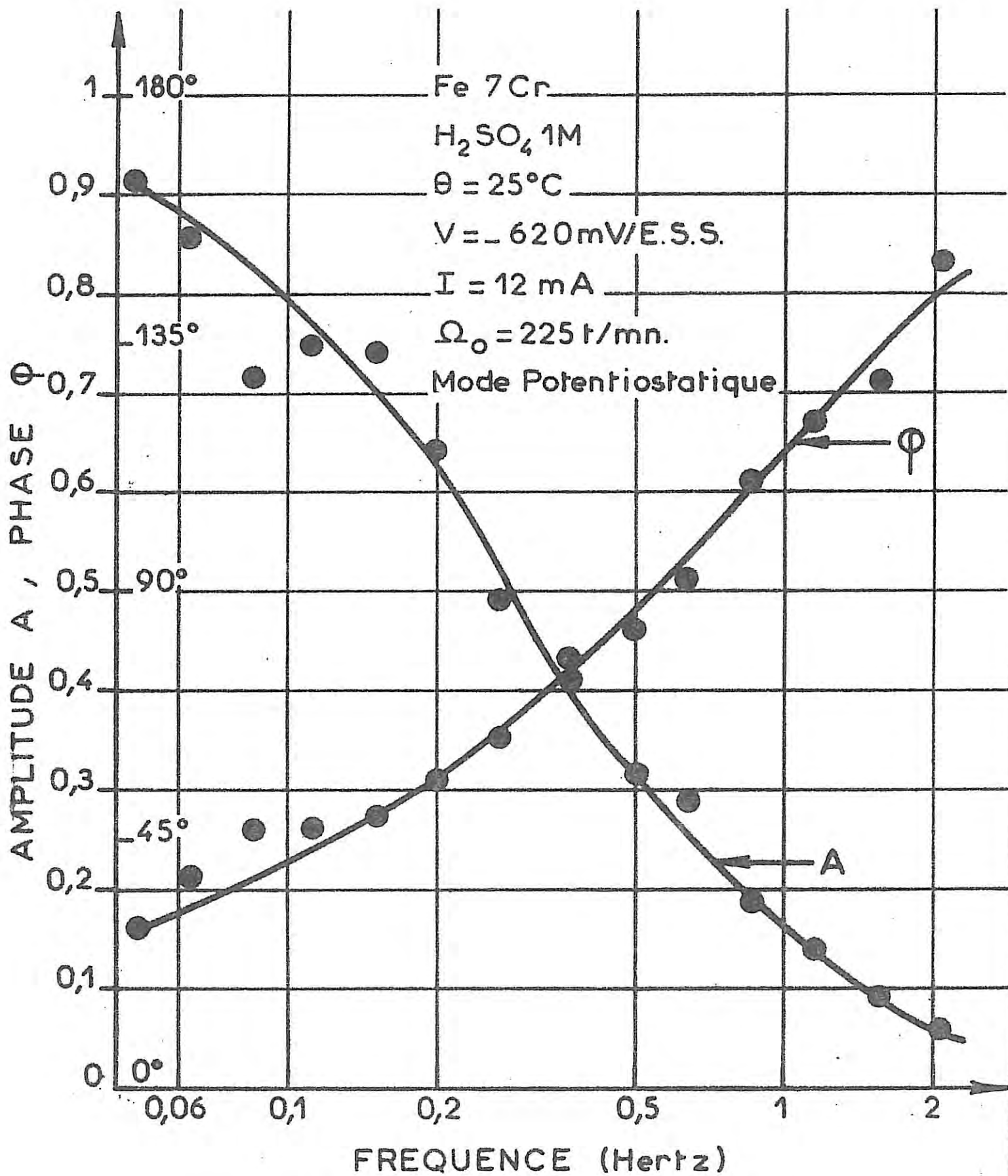


Diagramme d'impédance électrohydrodynamique en représentation de Bode.

FIG.V - 24

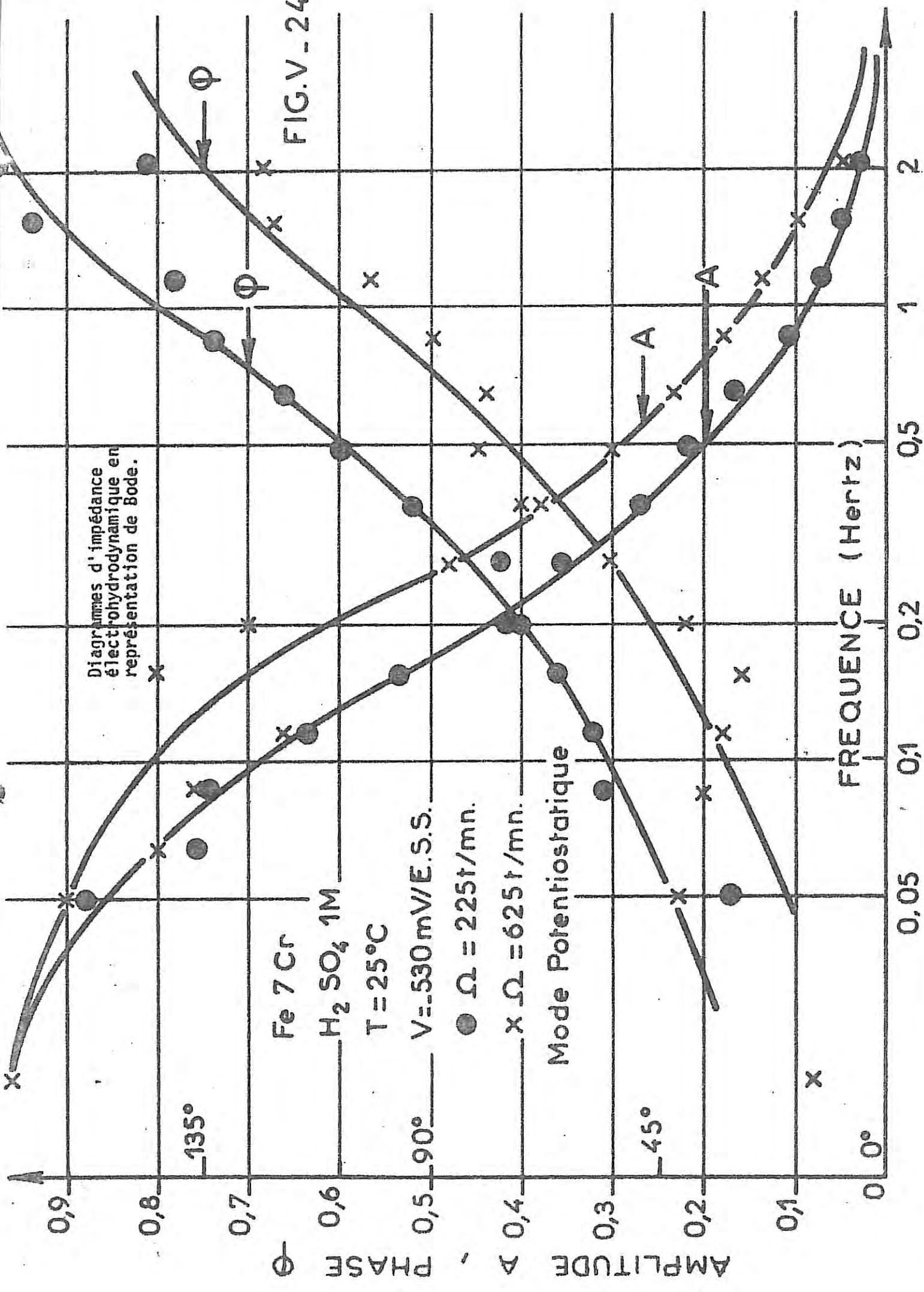


FIG.V. 25

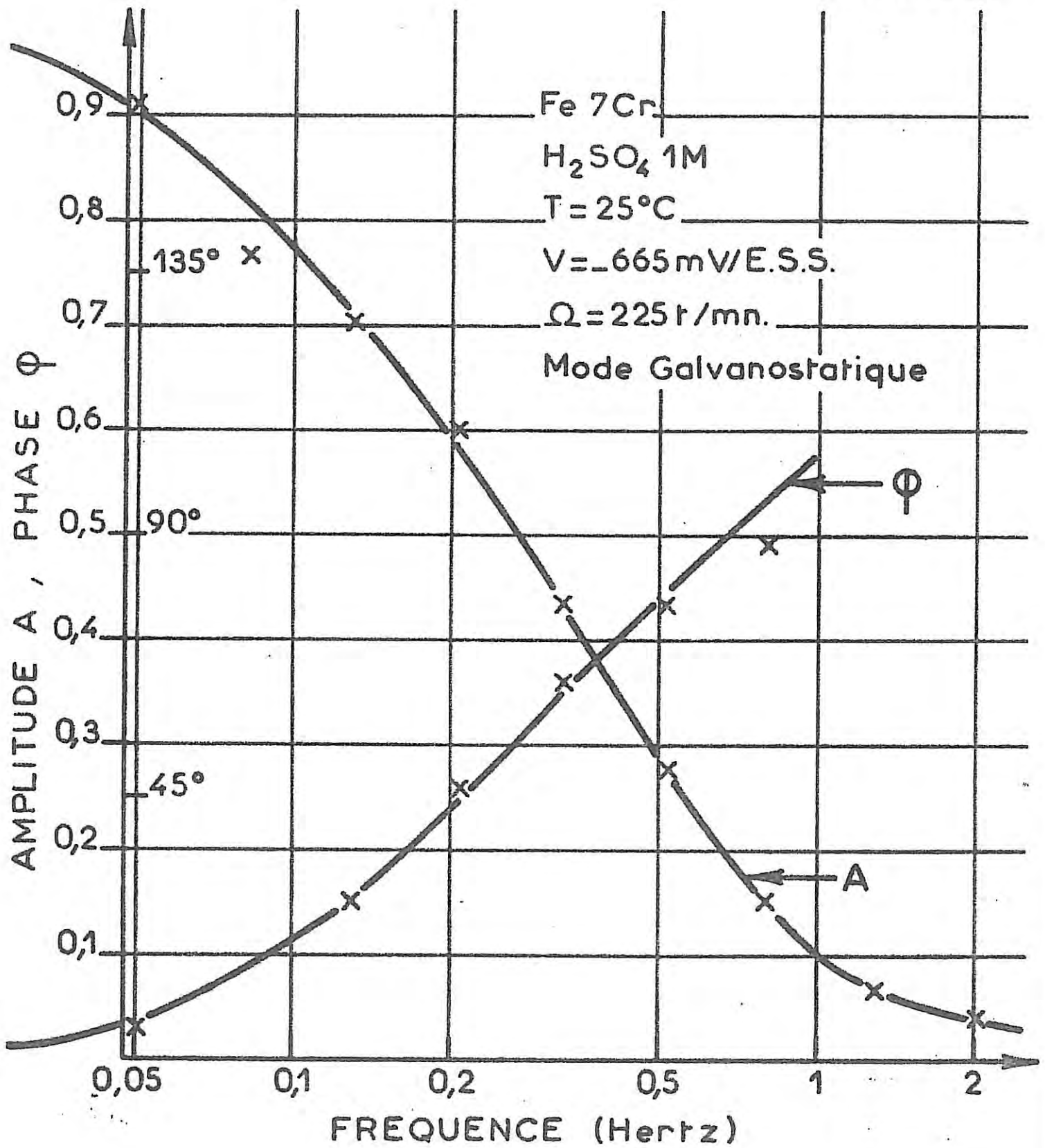


Diagramme d'impédance électrohydrodynamique en représentation de Bode.

Fe 12 Cr

FIG. V. 26

H₂SO₄ 1M

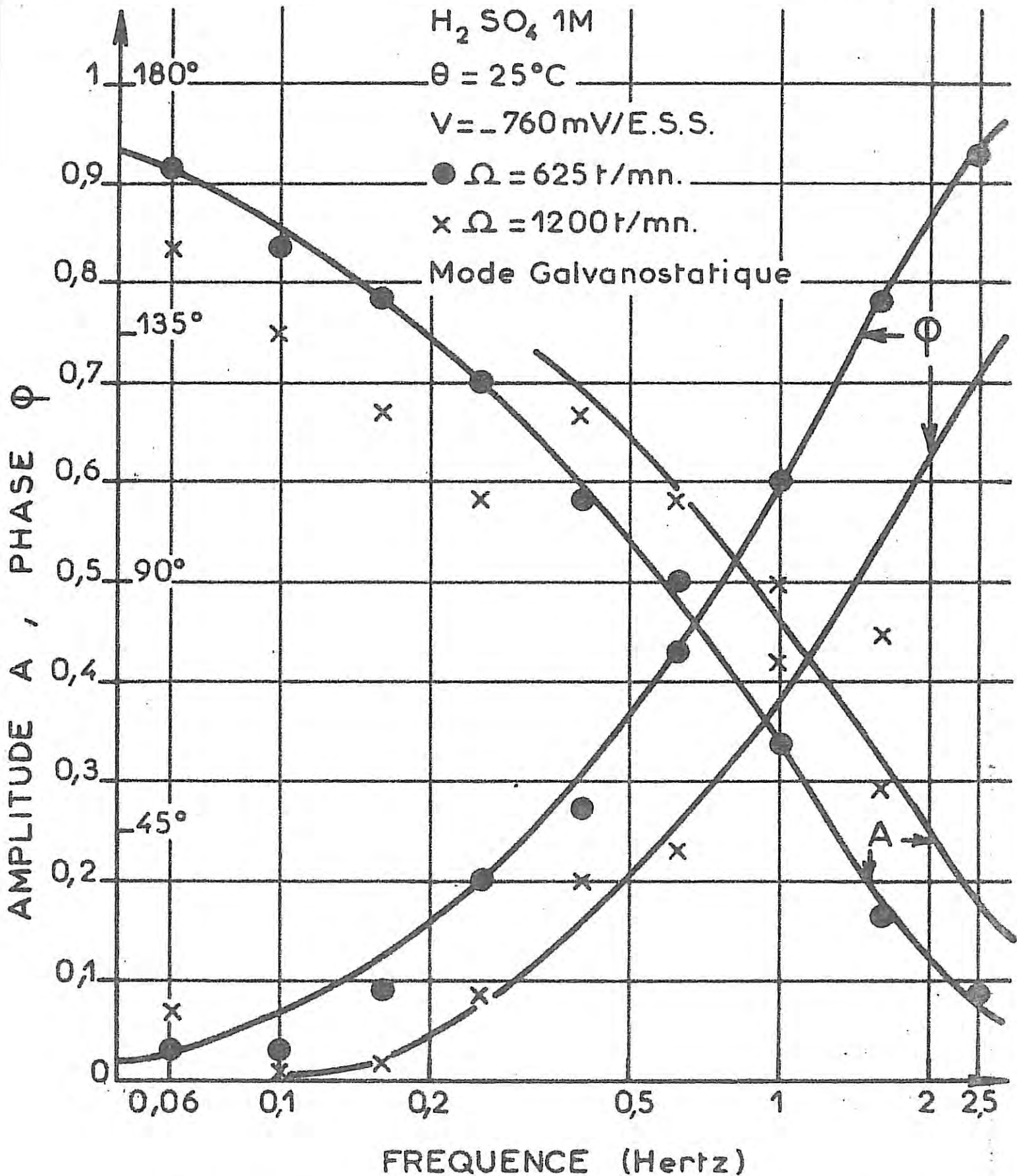
θ = 25°C

V = -760 mV/E.S.S.

● Ω = 625 r/mn.

x Ω = 1200 r/mn.

Mode Galvanostatique



Diagrammes d'impédance électrohydrodynamique en représentation de Bode.

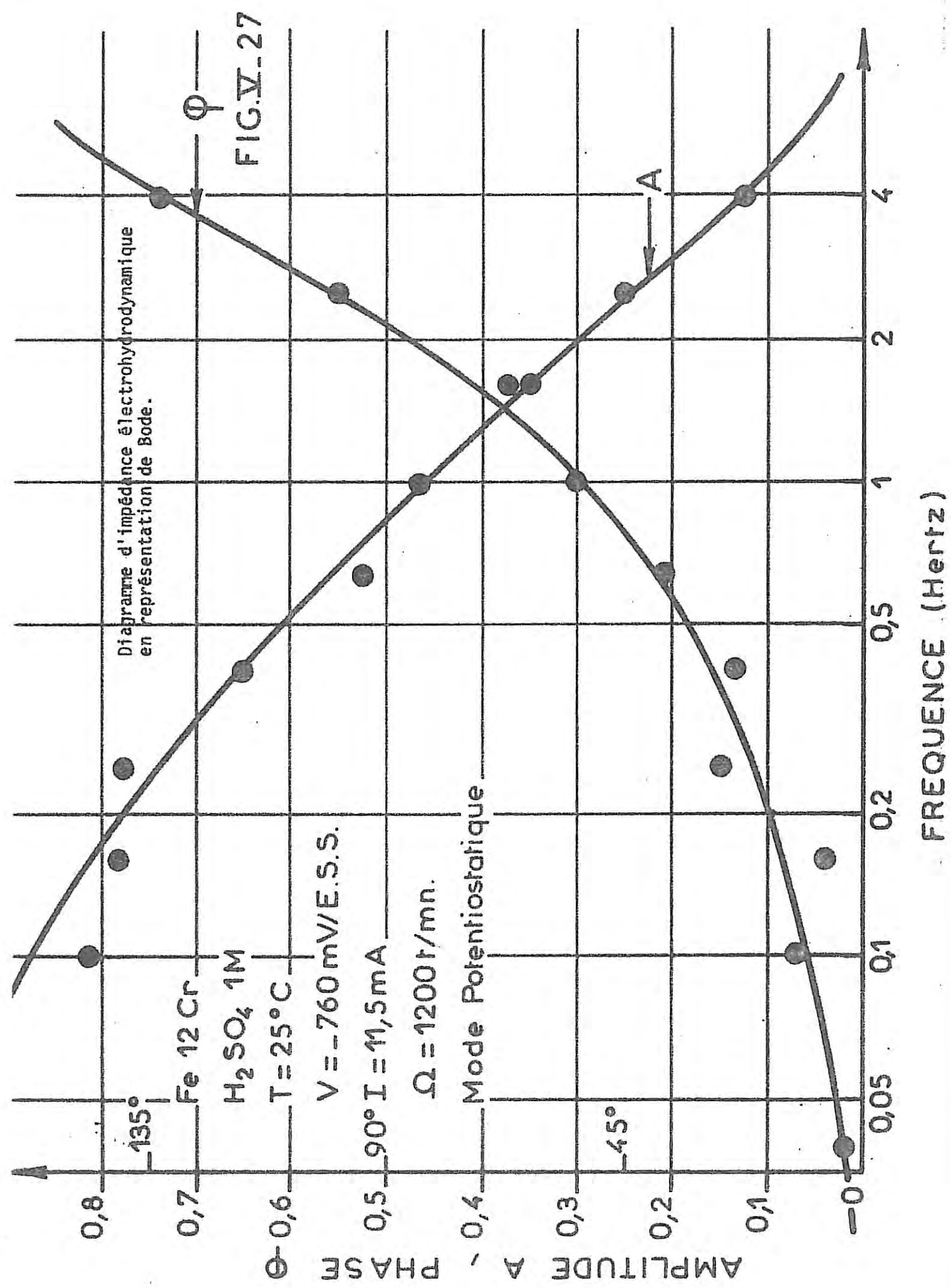


FIG.V- 28

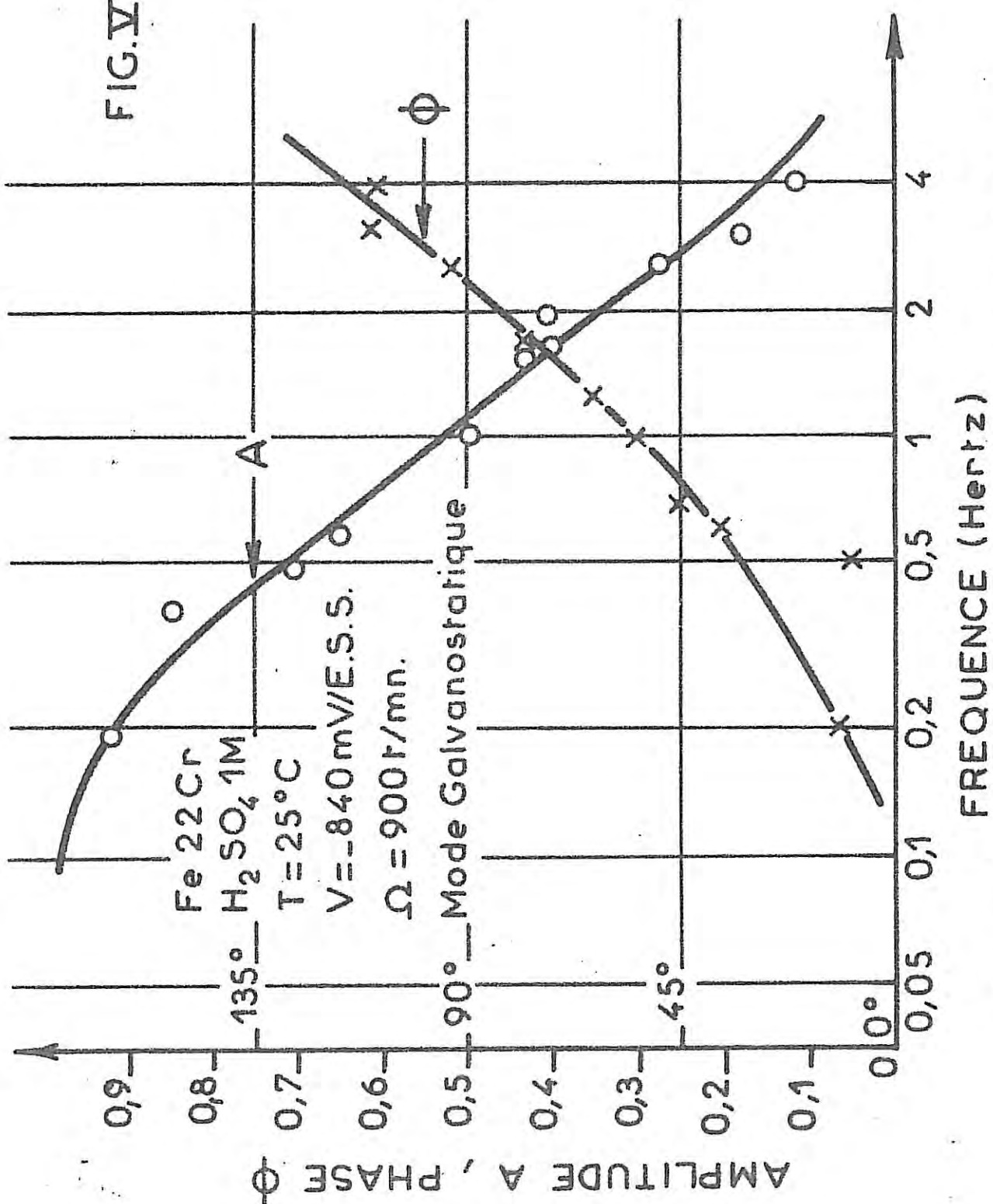


Diagramme d'impédance électrohydrodynamique en représentation de Bode.

TABLEAU V.4

Matériau	Mode	Ω r.mn ⁻¹	V mA	I mA	$\frac{\partial I}{\partial \Omega}$ mA/rds ⁻¹	$\frac{\partial V}{\partial \Omega}$ mV/rds ⁻¹	S _{c app}	S _{c galv}
Fe 3Cr	P	625	- 715	25	7 10 ⁻³		9000	540
Fe 7Cr	P	600	- 665	9,2	3 10 ⁻²		78000	5400
Fe 7Cr	P	225	- 620	12	1,15 10 ⁻²		27000	1700
Fe 7Cr	P	225	- 530		4,5 10 ⁻²		140000	7600
Fe 7Cr	P	625	- 530	17	1,7 10 ⁻²		590000	30500
Fe 7Cr	G	225	- 665			0,13		1600
Fe12Cr	G	625	- 760			6,55 10 ⁻²		6600
Fe12Cr	G	1200	- 760			1,59 10 ⁻²		9000
Fe12Cr	P	1200	- 760	11,5			64000	5000
Fe22Cr	G	1200	- 840	5		6,63 10 ⁻³		1400

P : mode potentiostatique

G : mode galvanostatique

IV.3.1. Echantillon à 3 % de chrome

Pour cet échantillon, l'impédance a été mesurée à un courant moyen de 25 mA ($I_d \sim 175$ mA, Fig. (V.17)) en régulation potentiostatique. Le nombre de Schmidt déterminé d'après la réponse galvanostatique est de 540, c'est-à-dire pratiquement la valeur obtenue dans le cas du fer pur (Tableau IV.2 ; $I = 20$ mA, $I_d = 130$ mA, $\Omega = 400$ t.mn⁻¹) et que l'on avait interprétée par l'existence d'un blocage partiel de l'interface vis-à-vis du départ des ions Fe²⁺ de la paroi, la diffusion s'effectuant en milieu homogène.

Dans la mesure où l'on connaît la pente locale des courbes courant-tension $\frac{\partial I}{\partial V}|_{\sigma=0}$ correspondantes, on peut passer aisément de $\frac{\partial I}{\partial \Omega}|_{\sigma=0}$ à $\frac{\partial V}{\partial \Omega}|_{\sigma=0}$ et réciproquement, par la relation :

$$\frac{\partial I}{\partial \Omega}|_{\sigma=0} \cdot \frac{\partial V}{\partial I}|_{\sigma=0} = - \frac{\partial V}{\partial \Omega}|_{\sigma=0}$$

Dans le cas présent, nous avons calculé la grandeur $\frac{\partial I}{\partial \Omega}|_{\sigma=0}$ pour les conditions de la dernière ligne du tableau (IV.2) mentionnées ci-dessus avec la valeur mesurée $\frac{\partial V}{\partial I}|_{\sigma=0} = R_p = 3\Omega$. On trouve

$\frac{\partial I}{\partial \Omega}|_{\sigma=0} = 2,2 \cdot 10^{-3}$ mA/rad.s⁻¹, soit trois fois plus faible que celle trouvée pour le Fe3Cr à 25 mA et 625 t.mn (7.10⁻³ mA/rad.s⁻¹). En supposant même que la composante diffusionnelle varie ici comme $\Omega^{1/2}$ (on a alors

$\frac{dI}{d\Omega} = \frac{I_d}{2\Omega_0} \propto \Omega_0^{-1/2}$, ce qui fournit une valeur majorante), cette valeur de 2,2.10⁻³ mA/rad.s⁻¹ à 400 t.mn⁻¹ chute à 1,75.10⁻³ mA/rad.s⁻¹ pour $\Omega = 625$ t.mn⁻¹ pour le fer.

Ainsi, il semble que le chrome, même à faible teneur, joue un rôle débloquent sur l'interface en modifiant non pas la taille des sites actifs où s'effectue le transport de matière -puisque $Sc_{apparent}$ reste le même- mais en augmentant leur nombre. Ce rôle, déjà mentionné dans [19] pour les fortes teneurs en chrome, se traduirait par l'accroissement de la vitesse de réduction des protons et donc de la diminution des sites bloqués vis-à-vis de la réaction cathodique.

IV.3.2. Echantillon à 7 % de chrome

Les mesures ont été effectuées dans la région à pente positive du second pic.

A - 665 mV/ESS, le point de polarisation stationnaire correspond au début de la remontée du courant. La valeur de la composante diffusionnelle à 600 t.mn⁻¹ qui est de 3.10⁻² mA/rad.s est supérieure d'un facteur 4 environ à celle de l'échantillon à 3 % pour un potentiel légèrement plus anodique. Par ailleurs, le nombre de Schmidt augmente de façon considérable et atteint une valeur de 5400. Enfin, au même potentiel (- 665 mV/ESS) mais à vitesse plus faible (225 t.mn⁻¹) le nombre de Schmidt vaut environ 1600. Les deux premiers résultats -augmentation de I_d et de Sc avec la teneur en chrome à potentiel constant- peuvent être interprétés par un accroissement de la surface où le transport de matière joue un rôle, les sites correspondants augmentant en taille plutôt qu'en nombre (voir § III.4).

Le troisième résultat -augmentation de Sc avec Ω à potentiel constant-, en supposant que le blocage de l'électrode n'est qu'une fonction du potentiel, implique une modification du mode de diffusion des produits de réaction : sur une électrode partiellement bloquée le nombre de Schmidt apparent ne dépend pas de Ω et les diagrammes d'impédance EHD à différentes valeurs de Ω sont réductibles en p .

D'après ce qui précède, dans le cas présent, les diagrammes expérimentaux ne sont pas réductibles en p , l'ajustement avec les diagrammes théoriques n'ayant alors pas de sens physique.

Pour interpréter ce dernier résultat, nous sommes amenés à reconsidérer le modèle de diffusion à l'interface métal - électrolyte.

Nous avons fait l'hypothèse, illustrée par le schéma de la figure (V.32), selon laquelle la diffusion s'effectuerait à travers une couche solide adhérente au métal et une couche liquide, la couche de diffusion de Nernst classique.

Au sein de la couche solide d'épaisseur δ' les ions diffusant possèdent un coefficient de diffusion moléculaire D' et seule la diffusion joue un rôle dans le transport de matière alors que dans la couche liquide le transport s'effectue par diffusion et convection. Les paramètres en jeu dans cette "couche de Nernst" sont l'épaisseur δ_N et le coefficient de diffusion D .

Les caractéristiques de la couche solide, à savoir épaisseur et coefficient de diffusion moléculaire, ne sont supposés dépendants que du potentiel de l'interface. Ainsi, l'espèce diffusante produite à l'interface se propage vers le sein de la solution en traversant successivement les deux couches ; le temps t total correspondant peut s'écrire :

$$t = t_L + t_s$$

où t_L et t_s sont respectivement les temps nécessaires à la traversée de la couche liquide et de la couche solide.

$$t_s \sim \frac{\delta'^2}{D'}$$

$$t_L \sim \frac{\delta_N^2}{D}$$

et $\delta_N \sim \Omega^{-1/2}$ (Levitch)

On a donc :

$$t_s = K_1$$

$$t_L = \frac{K_2}{\Omega}$$

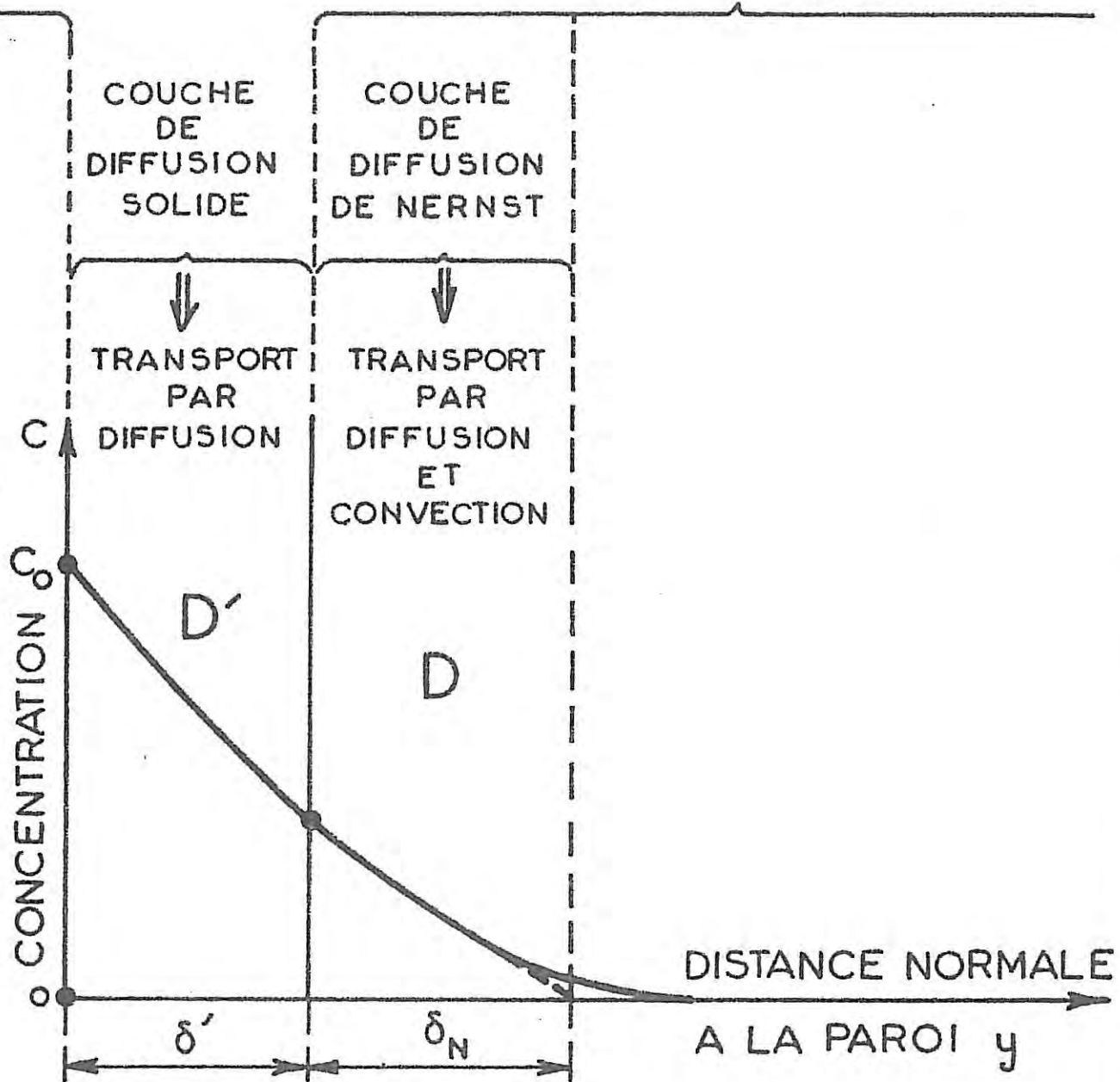
Soit $t = K_1 + \frac{K_2}{\Omega}$

où K_1 et K_2 sont des constantes.

On associe à t une fréquence caractéristique σ_n telle que $t = \frac{1}{\sigma_n}$.
Compte tenu de la condition générale $\frac{\sigma_n}{\Omega} Sc_{\text{exp}}^{1/3} = 1$, on obtient :

METAL

ELECTROLYTE



V.32.

Schématization de l'interface métal - électrolyte

$$Sc_{exp}^{1/3} = K_1 + K_2\Omega \quad (V.1)$$

a) A potentiel constant

A faible vitesse, le terme $K_2\Omega$ a un poids faible devant K_1 et la relation (V.1) conduit à la valeur connue de Sc correspondant à la diffusion des ions Fe^{2+} . A plus forte vitesse de rotation le terme $K_1\Omega$ devient important et Sc_{exp} augmente.

En revenant aux valeurs du nombre de Schmidt à - 665 mV/ESS, on en déduit donc que la couche solide étant formée, à 225 t.mn^{-1} la dissolution de Fe^{2+} s'effectue sur toute la surface du métal et le gradient de concentration est faible à travers la couche solide, Sc_{exp} étant sensiblement égal à $Sc_{Fe^{2+}}$ (1 600).

On peut montrer par ailleurs que le contrôle par le transport reste mixte dans cette même région de la courbe I-V en considérant les valeurs de $\frac{\partial I}{\partial \Omega}|_{\sigma=0}$ à - 530 mV pour $\Omega = 225 \text{ t.mn}^{-1}$ et 625 t.mn^{-1} . Comme on l'a vu précédemment, un contrôle diffusionnel conduit à la relation :

$$\frac{\partial I}{\partial \Omega}|_{\sigma=0} \propto \Omega^{-1/2}$$

Les mesures effectuées à Ω_1 et Ω_2 donnent :

$$\frac{\frac{\partial I}{\partial \Omega_1}|_{\sigma=0}}{\frac{\partial I}{\partial \Omega_2}|_{\sigma=0}} = \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1}\right)^{1/2}$$

Dans le cas présent, on a :

$$\frac{\frac{\partial I}{\partial \Omega_1}|_{\sigma=0}}{\frac{\partial I}{\partial \Omega_2}|_{\sigma=0}} = 2,65$$

et $\left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1}\right)^{1/2} = 1,67$

Ainsi, la composante I_d varie avec Ω moins rapidement que la loi en $\Omega^{1/2}$.

b) A vitesse constante

A ce même potentiel de - 530 mV, les valeurs de Sc sont plus élevées qu'à - 665 mV, soit respectivement $Sc = 7\ 600$ et $30\ 500$ à $\Omega = 225$ et $\Omega = 625\ t.mn^{-1}$. On est donc conduit à admettre, puisqu'il y a augmentation de Sc_{exp} à Ω constant, que K_1 croît avec le potentiel anodique, cet effet pouvant se représenter physiquement par une moins grande perméabilité de la couche aux ions diffusants, soit par augmentation de son épaisseur (δ') et/ou décroissance du coefficient de diffusion moléculaire D' puisque $K_1 = \frac{\delta'^2}{D'}$.

IV.3.3. Echantillon à 12 et 22 % en chrome

Les mêmes interprétations que celles proposées pour les échantillons à moindre teneur en chrome s'appliquent aux échantillons à plus forte teneur, c'est-à-dire mixité des processus de transport de matière et de transfert de charge, et accroissement du nombre de Schmidt avec Ω à potentiel constant ; le cas concerné ici est la passivation de l'échantillon à 12 % en chrome.

En revanche, la valeur $Sc = 1\ 400$, obtenue avec l'échantillon à 22 % de chrome dans la région précédent le pic d'activité, indique que si la couche est constituée (voir IV.2) elle permet une diffusion rapide des ions qui interviennent dans le transport de matière.

En résumé, les résultats présentés dans le paragraphe IV.3 montrent qu'il y a effectivement une contribution diffusionnelle anodique sur la quasi-totalité du domaine de potentiel où le courant est globalement anodique ; cette contribution apparaît sous la forme d'un contrôle mixte transport de matière - transfert de charge et n'intéresse qu'une fraction de l'interface.

Cette contribution diffusionnelle provient de l'élimination des ions Fe^{2+} de la paroi vers le sein de la solution. Dès le courant critique

de passivation et vers les potentiels anodiques (jusqu'à la passivité), se développerait une couche dont l'augmentation d'épaisseur ou le changement de structure avec le potentiel limiterait progressivement la contribution diffusionnelle. La rupture éventuelle de cette couche pourrait alors conduire, en régime d'écoulement rapide, à un accroissement de la corrosion localisée, puisque le contrôle de la cinétique par le transport de matière pourrait alors redevenir prépondérant.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that this is essential for ensuring the integrity of the financial statements and for providing a clear audit trail. The text notes that any discrepancies or errors in the records can lead to significant complications during an audit and may result in the disallowance of certain expenses.

2. The second part of the document outlines the specific procedures that must be followed when recording transactions. It details the requirements for proper documentation, including the need for original receipts and invoices, and the importance of ensuring that all entries are supported by appropriate evidence. The text also discusses the need for regular reconciliations and the timely review of the records to identify and correct any errors as soon as possible.

3. The third part of the document addresses the issue of the classification of expenses. It explains that expenses must be properly categorized according to the applicable accounting standards and the nature of the activity. The text provides examples of common expense categories and discusses the criteria used to determine the appropriate classification. It also notes that the classification of expenses can have a significant impact on the financial results and the overall financial position of the entity.

C O N C L U S I O N

Afin d'étudier l'influence du transport de matière sur le comportement anodique des alliages Fer-Chrome en milieu sulfurique, j'ai été conduit à développer une nouvelle méthode électrochimique non stationnaire, la méthode d'impédance électrohydrodynamique.

Dans un premier temps, j'ai proposé une expression analytique de cette impédance en intégrant l'équation de la diffusion convective dans le cas d'une électrode à disque tournant. J'ai pu tester la validité de cette expression sur un système redox lorsque la cinétique est contrôlée en partie ou en totalité par le transport de matière. Je l'ai alors appliquée à l'étude du transport de matière sur le fer pur dans le domaine de la dissolution anodique précédant le palier de dissolution. J'ai calculé effectivement cette impédance en m'appuyant sur les mécanismes connus pour le fer et en supposant que le transport de matière intervient, soit au niveau des réactants apportés à l'interface (ions hydroxydes), soit au niveau des produits de réaction (Fe^{2+}). L'analyse en fréquence de l'impédance électrohydrodynamique expérimentale m'a permis de déterminer les nombres de Schmidt apparents des espèces diffusantes et les composantes diffusionnelles ; j'ai pu en conclure que le transport de matière intervient par l'élimination des produits de réaction, que le contrôle est mixte (diffusion - transfert de charge) et que l'interface est partiellement bloquée vis-à-vis de la diffusion.

En ce qui concerne le cas des alliages Fer-Chrome, j'ai tout d'abord montré que même à température élevée de la solution sulfurique le contrôle de la cinétique par le transport de matière reste faible et que les états stationnaires multiples observés ne sont imputables qu'à la chute ohmique.

J'ai appliqué ensuite les enseignements de l'étude expérimentale de l'impédance électrohydrodynamique sur le fer pur à une série d'alliages de teneur croissante en chrome. J'ai alors mis en évidence, pour les basses teneurs en chrome, un comportement semblable à celui du fer pur ; puis à teneur plus élevée, j'ai montré que le transport, toujours lié au départ des ions Fe^{2+} de l'interface, pouvait s'effectuer à travers une couche et ce, de façon plus ou moins rapide suivant les propriétés de cette couche qui dépendent du potentiel d'électrode.

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

- [1] K.E. HEUSLER - Z. Elektrochem. (1958) 62, 582.
- [2] J.O'M. BOCKRIS, D. DRAZIC, A.R. DESPIC - Electrochim. Acta (1961), 4, 325.
- [3] E.J. KELLY - J. Electrochem. Soc. (1965) 112, 124.
- [4] Ph. MOREL - Thèse Paris (1968) n° C.N.R.S. A.O. 2346.
- [5] M. KEDDAM - Thèse Paris (1968) n° C.N.R.S. A.O. 2192.
- [6] B. BECHET, I. EPELBOIN, M. KEDDAM - J. Electroanal. Chem. (1977) 76, 129-134.
- [7] J. BESSONE, L. KARAKAYA, P. LORBEER, W.J. LORENZ - Electrochim. Acta (1977) 22, 1147-1154.
- [8] N. VAHDAT, J. NEWMAN - J. Electrochem. Soc. (1973) 120, n° 12.
- [9] A. CAPRANI, Ph. MOREL - Communication au 5e S.E.I.C., Ferrara, Italie (1980).
- [10] I. EPELBOIN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI - Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge (1975) 98, 215-232.
- [11] C.G. LAW, Jr., J. NEWMAN - J. Electrochem. Soc. (Dec. 1979) 126, n° 12.
- [12] C. GABRIELLI - Thèse Paris (1973) n° C.N.R.S. A.O. 8060.
- [13] G. BECH-NIELSEN - Electrochim. Acta (1976) 21, 627.
- [14] O.R. MATTOS - Thèse d'Etat en préparation.
- [15] B. ALEXANDRE, A. CAPRANI, J.C. CHARBONNIER - Rapport IRSID, RE 669, janvier 1980.
- [16] I. EPELBOIN, M. KEDDAM, O.R. MATTOS, H. TAKENOUTI - Corrosion Science (1979) 19, 1105-1112.
- [17] I. EPELBOIN, M. KEDDAM, O.R. MATTOS, H. TAKENOUTI - 7e International Congress on Metallic Corrosion, Rio de Janeiro (Oct. 4/11 1978).
- [18] Ya. M. KOLOTYRKIN - Electrochim. Acta (1980) 25, 89-96.
- [19] B. ALEXANDRE, A. CAPRANI, J.C. CHARBONNIER, M. FROMENT, M. KEDDAM, Ph. MOREL - Soumis à Corrosion Science.
- [20] E. HEITZ, G. KREYSA, C. LOSS - J. of Applied Electrochem. (1979) 9, 243-253.

- [21] J.L. CROLET - Rapport interne : Ugine Aciers n° 63273.
- [22] V.G. LEVITCH - Physicochemical hydrodynamics, Prentice Hall N.J. (1962).
- [23] M. DAGUENET - Thèse Paris (1965) ; Publ. Scient. et Tech. Min. Air (1969) n° 453.
- [24] A. CAPRANI, I. EPELBOIN - C.R. Acad. Sc. Paris (1969) 269C, 1087.
A. CAPRANI, I. EPELBOIN, Ph. MOREL - Communication au 20e C.I.T.C.E., Strasbourg (1969). Résumés détaillés p. 206.
- [25] C. DESLOUIS - Thèse Paris (1975) n° C.N.R.S. A.O. 11014.
- [26] F. SCHELLER, S. MULLER, R. LANSBERG, H.J. SPITZER - J. Electroanal. Chem. and Interf. Electrochemistry (1968) 19, 187.
- [27] E. LEVART, D. SCHUHMAN, O. CONTAMIN, M. ETMAN - J. Electroanal. Chem. (1976) 70, 117-131.
- [28] R. WIART - Thèse Paris (1968) n° C.N.R.S. A.O. 2605. Oberfläche-Surface (1968) 9, 213, 214, 275.
- [29] W. WARBURG -
Wieder Ann. (1899) 67, 483.
Ann. Physik (1901) 6, 125.
- [30] C. DESLOUIS, B. TRIBOLLET - Electrochim. Acta (1978) 23, 935-944.
- [31] A. ANGOT - Compléments de Mathématiques, Edition de la Revue d'Optique, Paris (1961) 393.
- [32] BARRY MILLER, M.I. BELLAVANCE, S. BRUCKENSTEIN - Analytical Chemistry (1972) 44, n° 12, 1983-1992.
- [33] S. BRUCKENSTEIN, M.I. BELLAVANCE, BARRY MILLER - J. Electrochem. Soc. (1973) 120, n° 10, 1351-1358.
- [34] K. TOKUDA, S. BRUCKENSTEIN - J. Electrochem. Soc. (1975) 122, n° 10 1316-1322.
- [35] C. DESLOUIS, I. EPELBOIN, C. GABRIELLI, B. TRIBOLLET - J. Electroanal. Chem. (1977) 82, 251-269.
- [36] K. TOKUDA, S. BRUCKENSTEIN - I. Theory of Electron Transfer Kinetics, J. Electrochem. Soc. (1979) 126, n° 3, 431-441.
- [37] V. KARMAN - Z. Angew. Math. Mech. (1921) 1, 233-252.
- [38] W.G. COCHRAN - J. Fluid Mech. (1966) 24, 4, 781-800.
- [39] E.M. SPARROW, J.L. GREGG - J. Aerospace Science (1960) 27, n° 252, 252-256.
- [40] W.J. ALBERY, A.R. HILLMAN, S. BRUCKENSTEIN - J. Electroanal. Chem. (1979) 100, 687-709.

- [41] Yu. V. PLESKOV, V. Yu. FILINOVSKII - Studies in Soviet Science (Traduction anglaise 1976) (Nauka en russe 1972).
- [42] C. DESLOUIS, C. GABRIELLI, Ph. SAINTE-ROSE FANCHINE, B. TRIBOLLET - Soumis à Electrochem. Soc.
- [43] M. FROMENT, M. KEDDAM, Ph. MOREL - C.R. Acad. Sc. Paris (1961) 253 2529-2531.
- [44] U.F. FRANCK - Faraday Symp. Chem. Soc. (1974) 9, 137.
- [45] J.J. PODESTA, R.C.V. PIATTI, A.J. ARVIA - J. Electrochem. Soc. (1979) 126, n° 8.
- [46] G. BLANC - Thèse Paris (1976).
- [47] Y. KANZAKI, S. BRUCKENSTEIN - II. Experimental Test of the Electron Transfer Theory. J. Electrochem. Soc. (1979) 126, n° 3.
- [48] P. MONNARTZ - Metallurgica (1911) 8, 161 et 193.
- [49] M.A. STREICHER - Communication présentée à Stainless Steel 77, Londres, 1977, Document Climax Molybdenum Company et AMAX Nickel. Edité par R.Q. Barr.
- [50] H. UHLIG - Corrosion et Protection, Dunod, Paris, 1970, 73.
- [51] K. ASAMI, K. HASHIMOTO, S. SHIMODAIRA - Corrosion Science (1978) 18, 151.
- [52] R. OLIVIER - Thèse LEYDE 1955.
- [53] M.S. EL BASIOUNY, S. NARVYAMA - Corrosion Science (1976) 16, 529.
- [54] D. BOUCHET, A.M. HUNTZ, L. PRIESTER, M. AUCOUTURIER, P. LACOMBE - Mém. Sc. Rev. Métall. (1974) 71, 207.
- [55] G. MOUGIN, D. BOUCHET, L. PRIESTER, P. LACOMBE - Mém. Sc. Rev. Métall. (1976) 73, 67.
- [56] A. CAPRANI - Thèse Paris (1974) n° C.N.R.S. A.O. 10144.

