



HAL
open science

Transport de matière au sein du film passif: Développement d'une méthodologie sélective corrélant les Point Defect Model et les modèles descriptifs

Clément Boissy

► **To cite this version:**

Clément Boissy. Transport de matière au sein du film passif: Développement d'une méthodologie sélective corrélant les Point Defect Model et les modèles descriptifs. Matériaux. INSA de Lyon, 2014. Français. NNT : 2014ISAL0136 . tel-01278505

HAL Id: tel-01278505

<https://theses.hal.science/tel-01278505>

Submitted on 6 Jul 2017

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.

N° d'ordre 2014ISAL0136
Année 2014

Thèse

Transport de matière au sein du film passif – Développement d'une méthodologie sélective corrélant les Point Defect Model et les modèles descriptifs

Présentée devant
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

Formation doctorale
Microstructure et comportement mécanique
et macroscopique des matériaux-Génie des matériaux

École doctorale
École doctorale matériaux de Lyon

Par
Clément Boissy
(Ingénieur)

Soutenue le 16 Décembre 2014 devant la Commission d'examen

Jury

R. Oltra	Directeur de recherche (CNRS) (Univ. de Bourgogne) - <i>Président</i>
A. Hubin	Professeur (Vrije Universiteit Brussel) - <i>Rapporteur</i>
B. Tribollet	Directeur de recherche (CNRS) (UPR 15 Paris) - <i>Rapporteur</i>
L. Antoni	Directeur de laboratoire (CEA - Grenoble)
B. Normand	Professeur (INSA de Lyon)

Laboratoire de recherche : MATériaux et Ingénierie des Surfaces (MATEIS) équipe Corrosion et Ingénierie des Surfaces (CorrIS)

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e etage 04 72 43 80 46 Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://eдея.ec-lyon.fr Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec : Safia AIT CHALAL Bat Darwin - UCB Lyon 1 04.72.43.28.91 Insa : H. CHARLES Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://www.ediss-lyon.fr Sec : Safia AIT CHALAL Hôpital Louis Pradel - Bron 04 72 68 49 09 Insa : M. LAGARDE Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e etage infomaths@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 Ed.materiaux@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://mega.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr	Mme Isabelle VON BUELTZINGLOEWEN Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

« Chaque science, chaque étude, a son jargon inintelligible, qui semble n'être inventé que pour en défendre les approches. »

Voltaire

Résumé

Le développement de la plaque bipolaire métallique, pour une plus large application de la pile à combustible, nécessite une amélioration des propriétés du matériau qui la constitue. L'utilisation de l'acier implique une meilleure compréhension du film passif. En effet, le cahier des charges de la plaque bipolaire demande une bonne conduction électronique ainsi qu'une longue durée de vie. L'amélioration de ces paramètres passe par une meilleure corrélation et compréhension entre les propriétés semi-conductrices et la résistance à la corrosion. Cependant, la difficulté liée à l'étude de la passivation réside dans les nombreux phénomènes modifiant le comportement du film passif.

De nombreux modèles présentés dans la littérature peuvent être utilisés pour caractériser la passivation. L'un des principaux, le Modèle de Défauts Ponctuels de D. D. Macdonald (*Point Defect Model* noté PDM), décrit le film passif à partir d'une série de réactions électrochimiques se déroulant à l'interface métal / oxyde et à l'interface oxyde / électrolyte. La réactivité est limitée par le transport de matière à travers l'oxyde. Après une étude bibliographique, ce phénomène semble être un paramètre discriminant dans le choix des modèles. Une méthode de sélection permettant une utilisation de chacun de ces modèles en fonction de leurs spécificités est proposée. Ainsi, cette méthode est basée sur la corrélation entre, d'une part, la mesure du transport de matière à partir des équations du PDM et d'autre part, l'analyse des Spectres d'Impédance Electrochimique (SIE). Le PDM caractérisant le transport de matière indépendamment de la SIE, il devient possible de déterminer le bien-fondé de la prise en compte du transport de matière dans les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. L'évolution de la densité du porteur de charge majoritaire avec le potentiel de formation de l'oxyde permet d'accéder au coefficient de transport à partir des équations du PDM. Connaissant l'épaisseur de l'oxyde par des mesures de Spectroscopie des Photoélectrons X (XPS), la constante de temps et la fréquence caractéristique peuvent être déterminées. Sur la base de ces deux valeurs, un modèle descriptif d'analyse des spectres est sélectionné en évitant le sur-paramétrage.

Cette méthode est appliquée dans un premier temps à un matériau modèle, le chrome pur exposé à un milieu acide (pH 2), à différentes températures (30 °C et 80 °C). Elle valide la nécessité de la prise en compte du transport de matière à 80 °C ainsi que la présence d'une surface composée d'une couche d'oxyde interne et d'une couche d'hydroxyde externe.

Dans un second temps, cette méthode est utilisée sur un matériau industriel, un acier de type AISI 316L, à différents pH (1,2 et 3) et à différentes températures (30 °C et 80 °C). Elle a permis de décrire l'oxyde en surface comme une jonction p-n prenant en compte une couche riche en chrome interne avec un gradient de concentration de fer. Cette méthode a permis de caractériser de manière approfondie l'acier de type AISI 316L. Bien que ne concernant que le substrat, cette étape est déterminante dans l'amélioration des performances des plaques bipolaires métalliques.

Abstract

Developments in metallic bipolar plate, to apply more widely fuel cells, require an improved of the constitutive material. The use of stainless steel calls for a good understanding of the passive film. The required specifications are for good electrical conductivity and a long life-time. Those two parameters correspond to a correlation between the semiconductive properties and the good corrosion behavior. Nevertheless, the main problems of the passivity lie on the multiplicity of the phenomena that alter the passive film behavior.

Numerous models described in the litterature can be used to characterize the passivation. The Point Defect Model (PDM) describes the passivation through electrochemical reactions at the metal / oxide and at the oxide / electrolyte interfaces. The reactivity is limited by mass transport through the oxide. From the literature, those phenomena seems to be a discriminating parameter in the choice of a model. The selective method proposed allows us to use each model taking into account their specifics. This methodology is based on the correlation between the mass transport characterization, thanks to the PDM, and the analysis of the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The PDM determines the transport coefficient apart from EIS measurments, so to validate the consideration of the mass transport during the analysis of the electrochemical impedance spectra.

The evolution of the main charge carrier density as a function of the oxide formation potential allows us to calculate the transport coefficient from PDM equations. Thanks to the thickness of the oxide (determined by X-ray Photoelectron Spectroscopy), the time constant of the mass transport is determined. Based on this value, a descriptive model is used to analyze the EIS data, avoiding overparametrization.

This method is applied first on a model material, pure chromium exposed to acidic solution (pH 2) at several temperatures (30 °C and 80 °C). It shows that the mass transport has to be taken into account at 80 °C and the EIS model considers an inner chromium oxide layer and an outer chromium hydroxide.

Secondly, the method is used to characterize an industrial material, AISI 316L stainless steel, at several pH (1, 2 and 3) and at sevral temperatures (30 °C and 80 °C). In this case, the oxide is describe as a p-n semiconductor junction with an chromium rich inner layer and an outer iron rich layer.

The present methodology permits to deeply characterize the AISI 316L stainless steel. Even if this study concerns the substrat, this step is decisive to improve the performances of the metallic bipolar plates

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué dans le laboratoire MATERiaux Ingénierie et Science de l'Institut National des Sciences Appliquées au sein du Groupe Corrosion et Ingénierie des Surfaces. Il a été financé par l'Association Nationale de la Recherche dans le cadre du projet P.B.H.T. en collaboration étroite avec le Commissariat à l'Energie Atomique de Grenoble et notamment avec Jean-François Blachot. Je souhaite bien sûr remercier Bernard Normand pour avoir encadré ces travaux, pour m'avoir fait confiance et laissé autonome. Je remercie aussi Catherine Alemany-Dumont, qui, malgré une évolution de carrière significative, a eu une influence fondamentale sur ce travail. Je remercie encore Ricardo Nogueira pour m'avoir amené à cette thèse et pour les nombreuses discussions, aussi riches que plaisantes, sur la corrosion et sur tous les autres domaines. Je remercie Jean-Paul Diard, qui n'a jamais laissé un de mes mails (parfois énigmatiques) sans réponse.

Je ne peux pas aller plus avant dans les remerciements sans préciser la présence hors du commun de Nicolas Mary et de Benoît Ter-Ovanessian. Toujours présents pour la science ou la cuisine, ils ont contribué significativement à ces travaux. Quoi qu'il en soit, et même si ce n'est pas écrit sur la couverture de ce manuscrit, je considère (à titre personnel) que cette thèse a été co-encadrée par Benoît. Elle n'aurait pas été la même sans lui.

Je remercie vivement l'intégralité des stagiaires, doctorants et post-doctorants qui ont croisé mon chemin sans qui ces trois années n'auraient pas été les mêmes. Une pensée toute particulière à Mihaï et Ying Ying qui m'ont supporté pendant plus de trois ans.

Je remercie chaleureusement mes parents et ma sœur ; sans eux rien de ce que je fais aujourd'hui n'aurait été possible, ils doivent donc y être étroitement associés.

Pour conclure ces remerciements, les plus importants vont bien évidemment à Sylvie, qui, au-delà des relectures (trop) nombreuses d'un texte obscur, a toujours soutenu l'intégralité de mes entreprises parfois plus farfelues qu'un travail de thèse. Sans toi, rien au cours de ces quatre dernières années n'aurait été possible.

Table des matières

Résumé	I
Abstract	III
Symboles et abréviations utilisés	X
Introduction Générale	XI
1 Les matériaux : un enjeu pour la pile à combustible	1
1.1 La pile à combustible	1
1.2 Cahier des charges de la plaque bipolaire	3
1.3 Les matériaux métalliques pour les plaques bipolaires	4
1.3.1 Le métal non revêtu comme matériau constitutif de la plaque bipolaire	5
1.3.2 Améliorer les performances des métaux pour l'application PEMFC	8
1.4 Conclusions	11
2 Le film passif : Semi-conductivité et comportement électrochimique	13
2.1 Caractère semi-conducteur du film passif	14
2.1.1 Physique des semi-conducteurs	14
2.1.2 L'oxyde comme semi-conducteur	20
2.2 Modélisation du comportement électrochimique du film passif	24
2.2.1 Modèle de Young	24
2.2.2 <i>Power Law</i> - PL	26
2.2.3 Calcul de diffusion/migration selon M. Vorotyntsev	28
2.2.4 <i>Point Defect Model</i> - PDM	29
2.2.5 <i>Mixed Conductiong Model</i> - MCM	32
2.2.6 <i>Diffusion Poisson Coupled Model</i> - DPCM	33
2.2.7 <i>Generalized Model</i> , GM	34
2.3 Conclusions	36
3 Techniques expérimentales et méthodologie d'analyse	39
3.1 Conditions et montages expérimentaux	40
3.1.1 Electrolytes utilisés	40
3.1.2 Montages	40
3.2 Méthodes stationnaires	41
3.2.1 Mesure du potentiel en circuit ouvert	41

3.2.2	Chronoampérométrie	41
3.2.3	Voltampérométrie linéaire : courbes intensité-potentiel	42
3.3	Méthodes dynamiques	43
3.3.1	Spectroscopie d'impédance électrochimique	43
3.3.2	Mesure de capacité différentielle par la méthode de Mott-Schottky - MS	47
3.4	Caractérisation de surface - Spectrométrie Photoélectronique X - XPS .	51
3.5	Méthode sélective d'analyse des spectres d'impédance électrochimique .	54
3.6	Protocoles Expérimentaux	57
3.7	Conclusions	59
4	Étude du chrome pur - Application de la méthodologie à un oxyde formé sur un métal mono-élément	61
4.1	Détermination et optimisation du potentiel de réduction de l'oxyde	62
4.2	Détermination du coefficient de transport des lacunes dans l'oxyde - In- fluence du pH	65
4.3	Evolution de la composition de l'oxyde en fonction de la température - Etude par XPS	71
4.4	Modélisation de l'état passif	73
4.5	Conclusions	82
5	Application de la méthodologie à un oxyde multi-éléments - Etude de l'acier AISI 316L en milieu acide à différentes températures	85
5.1	Optimisation du potentiel de réduction de l'oxyde formé	86
5.2	Evolution des propriétés semi-conductrices de l'oxyde en fonction des conditions expérimentales	87
5.3	Influence de la température et du pH sur le transport de lacunes dans l'oxyde	90
5.4	Evolution de la composition de l'oxyde en fonction des paramètres - Etude par XPS	94
5.5	Mesure d'impédance électrochimique - Influence et observation du trans- port de matière	97
5.5.1	Analyse à 30 °C	98
5.5.2	Analyse à 80 °C	103
5.6	Conclusions	108
	Conclusion générale et perspectives	111
	Bibliographie	113
	Analyse des données à l'aide de Matlab®	127
.1	Technique de capacité différentielle	127
.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique	127

Spectrométrie Photoélectronique X - XPS	131
.3 Calcul de l'erreur sur l'épaisseur des couches présentes en surface du chrome pur à partir des spectres XPS	131
.4 Données d'analyse de l'acier de type AISI 316L dans toutes les conditions	132
Intégralité des courbes Mott-Schottky	137
.5 Superposition des courbes de Mott-Schottky et des courbes de polarisation de l'acier de type AISI 316L en fonction des conditions pour chacune des conditions d'étude	137
.6 Courbe de Mott-Schottky en fonction du potentiel de formation de l'oxyde	140

Symboles et abréviations utilisés

α	Paramètre du CPE, sans unité
δ	épaisseur de l'oxyde en cm
ϵ	Permittivité relative de l'oxyde
ϵ_0	Permittivité du vide, $8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
ϵ_L	Force du champ de potentiel à travers l'oxyde en V^{-1}
γ	Paramètre de la loi puissance du <i>Power Law</i>
ν	longueur d'onde en nm
ω	pulsation tel que $\omega = 2\pi f$ en s^{-1}
ϕ	potentiel en V
$\rho(x)$	Résistivité en x , en Ωcm^{-1}
$\sigma(x)$	conductivité en s
C_i	concentration du porteur de charge i en cm^{-3}
C_{SC}	capacité de charge d'espace en $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$
D_i	coefficient de transport de l'espèce i en $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$
e	Charge de l'électron, $-1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$
E_A	Energie du niveau des accepteurs
E_C	Limite énergétique basse de la bande de conduction en eV
E_D	Energie du niveau des donneurs
E_F	Niveau de Fermi en eV
E_V	Limite énergétique haute de la bande de valence en eV
E_{FB}	Potentiel de bande plate en V
E_{inv}	potentiel d'inversion du porteur de charge majoritaire
E_{redox}	Niveau énergétique standard de la solution
F	Constante de Faraday, $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

h	constante de Planck, $4.132 \times 10^{-15} \text{eV} \cdot \text{s}$
i_s	densité de courant stationnaire sur le plateau passif
J_i	flux de l'espèce i dans l'oxyde en $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$
k_B	constante de Boltzmann, $8.617 \times 10^{-5} \text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$
$M_i^{X\bullet}$	élément métallique interstitiel dans un réseau cristallin
N_q	Densité de porteurs de charge majoritaires en cm^{-3}
R	Constante des gaz parfaits - $8.314 \text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_e	Résistance de l'électrolyte en Ω
R_i	résistance R référant au phénomène, à la phase ou à l'élément indicé i en $\Omega \cdot \text{cm}^2$
$V_M^{X'}$	lacune métallique dans un réseau cristallin
$V_O^{\bullet\bullet}$	lacune d'oxygène dans un réseau cristallin
CS	space charge
DL	<i>double layer</i> - double couche
f	fréquence en Hz
GDL	<i>Gas Diffusion Layer</i> - Couche de diffusion des gaz
ICR	<i>Interfaciale Contact Resistance</i> - Résistance de contact interfaciale
j	nombre complexe tel que $j^2 = -1$
MSE	<i>Mercurous Sulfate Electrode</i> - électrode au sulfate mercurieux
NHE	<i>Normal Hydrogen Electrode</i> - électrode normale à hydrogène
OCP	<i>Open Circuit Potential</i> - potentiel en circuit ouvert
PDM	<i>Point Defect Model</i>
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> - Pile à combustible à membrane échangeuse de proton
Q	représentation de l'élément à phase constante - <i>constante phase element</i> , CPE, en $\text{F} \cdot \text{s}^{1-\alpha} \cdot \text{cm}^{-2}$
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell - Pile à combustible à oxyde solide
SVET	<i>Scanning Vibrating Electrode Technique</i> - Technique de l'électrode vibrante
Z	impédance complexe

Introduction Générale

L'énergie constitue un défi majeur pour l'Homme aussi bien d'un point de vue économique qu'écologique. Il est nécessaire de repenser la consommation énergétique ainsi que la façon d'accéder à cette énergie. En effet, de nombreuses sources d'énergie dites « propres » sont accessibles (énergie hydraulique, solaire, éolienne...) mais leur utilisation nécessite un outil de transformation performant et économique afin de pouvoir concurrencer directement les énergies fossiles. L'hydrogène possède des propriétés très intéressantes et pourrait être un vecteur énergétique de premier ordre.

Toutefois, de nombreux défis concernant les matériaux restent à relever. L'évolution de la pile à combustible depuis la découverte de son principe jusqu'aux récents développements, en vue de son industrialisation (réductions des coûts), montre la nécessité d'une réflexion globale et approfondie sur l'utilisation des aciers inoxydables dans ce système. L'étude de la passivation en milieu aqueux est un sujet très étudié depuis plus de quarante ans. Cependant, aucune méthode d'étude ne fait consensus quant à la description des systèmes, de très nombreux modèles différents sont présents dans la littérature. L'objectif de ce travail est donc de développer une méthode de sélection de modèle basée sur la comparaison des modèles ainsi que sur leur complémentarité. Cette méthodologie vise l'amélioration des performances des films passifs des aciers inoxydables grâce à une meilleure compréhension et appréhension du film passif. Ce travail de thèse s'inscrit dans un projet de recherche visant à développer des plaques bipolaires pour une application à haute température, intitulé PBHT, soutenu par l'Agence National pour la Recherche, ANR. Celui-ci regroupe différents partenaires, le C.E.A. Grenoble, SYMBIOFCELL, FCLAB (UTBM) et l'INSA de Lyon. Dans ce cadre, la compréhension des phénomènes passifs s'est avérée primordiale.

Dans ce but, le premier chapitre présente le contexte scientifique et technologique et montre en quoi la compréhension du film passif est nécessaire afin de pouvoir utiliser la pile à combustible à une échelle industrielle. Le deuxième chapitre présente, dans un premier temps, les phénomènes physico-chimiques inhérents au film passif. Son caractère semi-conducteur est primordial. Il contrôle non seulement la conduction électronique, mais aussi le comportement vis-à-vis de la corrosion. Dans un deuxième temps, les principaux modèles utilisés pour caractériser la passivation sont présentés. Ces modèles sont nombreux et très différents. Certains prennent en compte le transport de matière et d'autres pas. De plus, le nombre de paramètres considérés varie de 4 à 13. Une méthodo-

logie de sélection apparaît donc nécessaire. Le troisième chapitre présente les techniques utilisées ainsi que la méthodologie de choix développée dans ce document. Les deux derniers chapitres mettent en pratique cette méthode. Tout d'abord sur un matériau modèle (chrome pur à pH 2 et 30 et 80 °C), puis sur un matériau industriel à travers l'étude d'un acier de type AISI 316L à différents pH et différentes températures. Dans ces deux chapitres, la caractérisation du transport de matière à partir du PDM, la détermination de l'épaisseur de l'oxyde par XPS et les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique sont mises en œuvre afin d'appliquer la méthodologie proposée.

Chapitre 1

Les matériaux : un enjeu pour la pile à combustible

Sommaire

1.1	La pile à combustible	1
1.2	Cahier des charges de la plaque bipolaire	3
1.3	Les matériaux métalliques pour les plaques bipolaires	4
1.3.1	Le métal non revêtu comme matériau constitutif de la plaque bipolaire	5
1.3.2	Améliorer les performances des métaux pour l'application PEMFC	8
1.4	Conclusions	11

1.1 La pile à combustible

La densité énergétique du dihydrogène est très élevée ($34 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[1]), ce qui en fait un vecteur énergétique de premier plan pour le XXI^{ème} siècle. La pile à combustible est l'un des principaux systèmes de conversion énergétique de l'hydrogène. En associant l'oxydation du dihydrogène avec la réduction d'un autre composé chimique au sein d'une pile, les électrons produits peuvent être récupérés dans un circuit extérieur. Ce principe fût découvert simultanément et séparément par Sir William R. Grove et Christian F. Schönbein en 1839 ^[2]. Dans sa publication de 1839, William Grove montre que l'inverse de l'électrolyse de l'eau permet de produire de l'électricité ^[3]. Il met alors en œuvre, l'oxydation du dihydrogène, associée à la réduction de l'oxygène. Depuis cette date et la réalisation de la première pile à combustible reliée à un électrolyseur, figure 1.1, le principe reste inchangé.

L'utilisation d'un tel système est très prometteuse et celui-ci peut être adapté à de nombreux cas. Dans le domaine des énergies mobiles, la pile à combustible au méthanol peut concurrencer les batteries lithium-ion avec une densité énergétique jusqu'à trois

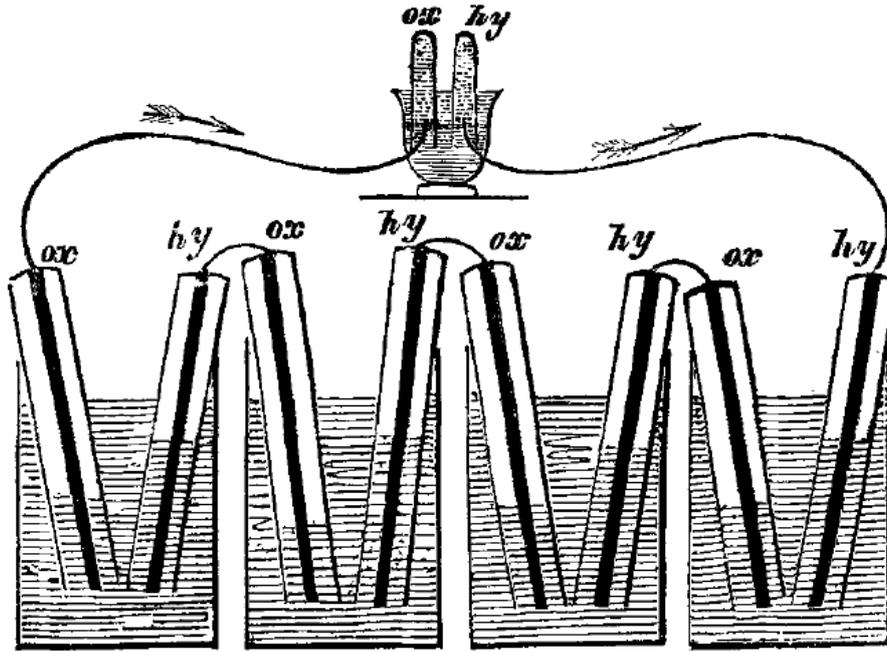


FIGURE 1.1 – Représentation de la pile à combustible, appelée à l'époque *Gaseous Voltaic Battery*, proposée par Sir William Grove [4]

fois plus élevée. Les systèmes stationnaires sont très intéressants en termes d'efficacité énergétique, jusqu'à 65% pour une pile à électrolyte solide, SOFC, mais leur puissance et leur durée de vie restent inférieures aux moyens d'alimentation énergétique classique. Le dernier secteur d'application est le transport. Les piles à membrane échangeuse de protons, PEMFC, peuvent développer une puissance équivalente aux moteurs à combustion, et ce, avec un rendement nettement supérieur, 30 – 35% pour le moteur diesel (limité par le rendement de Carnot), contre 50 – 55% pour la pile (dans le cas d'une voiture légère). Les problèmes principaux restent l'autonomie (quasiment trois fois plus faible pour la PEMFC) et le coût, deux fois plus important [2].

Le système présenté dans la figure 1.2-a est simple. Les éléments principaux d'une mono-cellule sont :

- la membrane échangeuse d'ions qui joue le rôle d'électrolyte dans la pile ;
- la couche de diffusion des gaz (*gas diffusion layer* - GDL) qui porte la couche catalytique et permet l'arrivée des réactifs gazeux ;
- la plaque bipolaire qui permet d'acheminer les gaz jusqu'à la GDL, assure l'intégrité mécanique de l'ensemble et joue le rôle de collecteur d'électrons.

Cependant, les développements de ce moyen de conversion au cours du XX^{ème} siècle [5] font qu'aujourd'hui, la pile à combustible est devenue un objet complexe, cf. figure 1.2-b. Cette figure représente un banc d'essais. Cette image montre notamment l'acheminement des gaz jusqu'au stack (assemblage de nombreuses cellules), la gestion de la chaleur dégagée par la réaction et le système d'évacuation de l'eau.

Ce genre de système complexe constitue un enjeu pour la science des matériaux

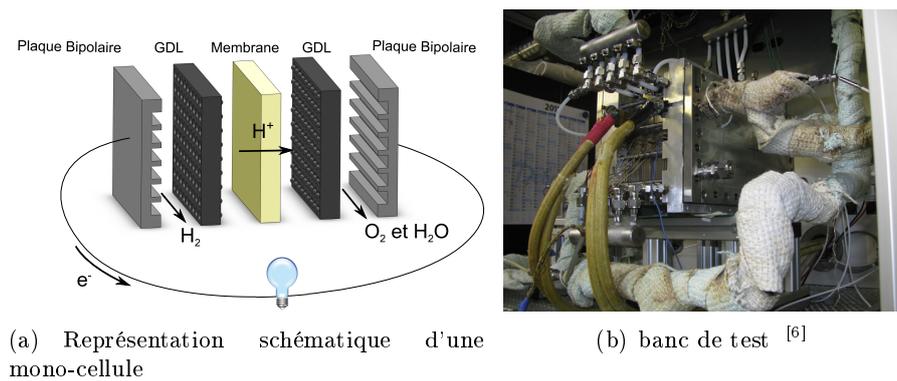


FIGURE 1.2 – Représentation schématique d'une monocellule et présentation d'un système de test réel

autour de deux axes : la durabilité et l'efficacité.

L'amélioration de l'efficacité du système passe, entre autres, par une meilleure réactivité. Dans le cas d'une PEMFC, les réactions mises en jeu sont l'oxydation du dihydrogène, équation 1.1 et la réduction du dioxygène, équation 1.2. Ces réactions se déroulent à la surface d'un catalyseur (souvent le platine).



Une maîtrise du catalyseur est primordiale, mais l'amélioration de la durabilité et de l'efficacité de la pile pour assurer une durée de vie suffisante passent par une optimisation de tous les matériaux constitutifs de la pile. Au-delà de l'environnement du stack, gestion des gaz, gestion thermique, joints etc, la défaillance de la pile provient souvent de la rupture d'un élément constitutif du stack lui-même. La membrane polymère nécessite une hydratation contrôlée pour assurer la conduction ionique et donc l'efficacité de la pile. Une rupture mécanique de cette membrane entraîne, d'une part, le passage du gaz entre les parties anodiques et cathodiques, ce qui, au-delà de la chute de l'efficacité, peut entraîner des problèmes de sécurité dans le cas d'une fuite importante. D'autre part, les plaques bipolaires assurent la conduction électronique entre les monocellules ainsi que l'apport des gaz. Par conséquent, de nombreux verrous technologiques et scientifiques liés aux plaques bipolaires subsistent et les défis liés au cahier des charges de la plaque bipolaire sont nombreux.

1.2 Cahier des charges de la plaque bipolaire

La plaque bipolaire doit assurer :

- Une résistance mécanique élevée, nécessaire à l'intégrité structurale de la pile.

L'assemblage de piles composées d'un grand nombre de cellules est maintenu grâce à deux plaques de serrage jouant aussi le rôle de collecteur de courant. Par exemple, Bujlo *et al.* utilisent un assemblage de quarante huit cellules développant une puissance de 1 kW, soumis à une force de serrage de quelques megapascals [7].

- Une conduction électrique élevée, nécessaire, car la plaque joue le rôle de collecteur (pour les mono-cellules) et de transmetteur de courant (entre les mono-cellules). Le *Department of Energy* américain, *DOE*, impose pour 2020 une résistance de contact inférieure à $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ [8].
- Une réactivité chimique la plus faible possible pour limiter les ruptures mécaniques, ainsi que l'empoisonnement de la membrane par relâchement d'ions.
- Une facilité de mise en forme, afin de pouvoir réduire les coûts de production et envisager une commercialisation à l'échelle industrielle.

Il y a encore quelques années, alors que la quantité de piles à combustible produites était faible, le graphite était utilisé comme matériau constitutif des plaques bipolaires. Malgré sa bonne conduction électronique et son inertie chimique, ce matériau est fragile et compliqué à mettre en forme car les canaux doivent être usinés.

Il est actuellement question de remplacer la plaque bipolaire en graphite par un système de plaque bipolaire composite polymère / carbone ou par une plaque bipolaire métallique afin de pouvoir étendre la production de PEMFC. La première catégorie propose d'assurer la conduction électronique par l'intermédiaire du carbone, tandis que le polymère assure l'intégrité structurale de l'ensemble [9,10]. Toutefois, ce type de plaque bipolaire ne rentre pas dans le cadre de notre étude. D'autre part, l'utilisation d'un métal comme matériau constitutif des plaques bipolaires permettrait de réduire grandement les coûts de mise en forme en utilisant l'emboutissage ou l'hydroformage. De plus, l'acier possède des propriétés mécaniques qui lui permettent d'assurer l'intégrité structurale de la pile. Le principal inconvénient de ce matériau reste la corrosion.

1.3 Les matériaux métalliques pour les plaques bipolaires

Compte tenu du domaine d'application, la corrosion généralisée n'est pas acceptable dans une pile à combustible. Un relâchement trop important d'ions induirait un empoisonnement de la membrane. L'utilisation d'un acier inoxydable ou d'un alliage d'aluminium est donc envisagée depuis quelques années [11-14], mais la couche d'oxyde formée en surface et la sensibilité à la corrosion localisée qui en découle, peuvent poser problème.

Un certain nombre d'études s'intéresse aux caractéristiques de ces métaux dans l'environnement pile à combustible ainsi qu'au moyen d'améliorer les performances de ceux-ci. Par conséquent, la résistance de contact et le comportement vis-à-vis de la corrosion sont souvent étudiés en fonction de différents paramètres car ces deux grandeurs caractérisent respectivement les performances et la durabilité de la plaque bipolaire.

Il faut noter que, dans la littérature, les analyses en milieux anodiques sont effectuées sous barbotage de dihydrogène à un potentiel imposé d'environ $100 \text{ mV}_{\text{SHE}}$. Le milieu cathodique est simulé, quant à lui, par un barbotage de dioxygène avec un potentiel d'environ 1 V_{SHE} . Le pH varie entre 3 et 5 selon les études.

1.3.1 Le métal non revêtu comme matériau constitutif de la plaque bipolaire

La résistance de contact interfaciale (ICR) est mesurée à partir de la technique présentée sur la figure 1.3. Elle permet de déterminer l'évolution de la résistance de contact en fonction de la force de compression. La force appliquée dans une pile est de l'ordre de $150 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$. Cependant, la décroissance de l'ICR en fonction de la force de compression est suffisamment rapide pour que l'ICR soit quasi constante à partir de $100 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ [12].

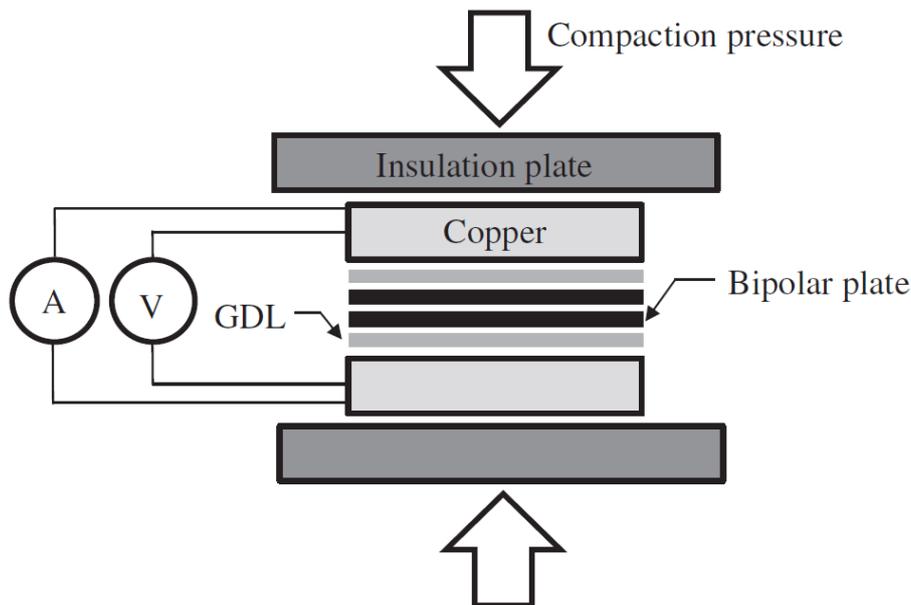


FIGURE 1.3 – Méthode expérimentale utilisée pour mesurer la résistance de contact interfaciale à travers l'épaisseur de l'échantillon [15]

L'objectif est d'obtenir une résistance la plus faible possible. Dans le cas de l'alliage d'aluminium 5052, Chen *et al.* [16] mesurent une résistance de contact plutôt faible à l'origine ($\sim 15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à $200 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$). Celle-ci augmente très rapidement avec le temps, pour atteindre une valeur de $\sim 80 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ dans des conditions cathodiques après 100 h. Lædre *et al.* étudient l'influence du pH, des fluorures et des chlorures en milieu sulfurique sur l'acier AISI 316L [17]. Ils montrent qu'à des pH supérieurs à 1, la résistance de contact, sous une pression de $140 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$, est nettement supérieure à la valeur souhaitée ($10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$). À un pH de 3.72 (proche des conditions piles), l'ICR at-

teint jusqu'à $186.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$. De plus, l'ajout des chlorures, comme des fluorures, induit une augmentation de la résistance de contact de l'ordre de 30 à 50%. Guo *et al.* ont étudié l'alliage 38Fe-32Ni-30Cr^[18]. Ils montrent une résistance supérieure à $130 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ sous une pression de $240 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$. Cette résistance diminue drastiquement pour atteindre environ $25 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ suite à une immersion dans un milieu acide ($\text{pH} < 3$). Ce traitement induit une rugosité de surface qui est interprétée, par les auteurs, en termes de nano-contacts entre la GDL et la plaque bipolaire. Par ailleurs, Wang *et al.* ont classé différents aciers selon leur résistance de contact respective et obtiennent le classement suivant $349^{\text{TM}} < 904\text{L} < 317\text{L} < 316\text{L}$. Cependant, dans tous les cas, la résistance de contact la plus faible est supérieure à $200 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ avec une pression de $140 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[12].

Le comportement à la corrosion a également été largement étudié. Lædre *et al.* montrent que le pH induit une légère augmentation du courant de passivation pour des pH supérieurs à 1 et qu'en-dessous de cette limite, le matériau est dépassivé et présente des courants beaucoup plus élevés. Ils montrent aussi que 2 ppm de fluorure et 10 ppm de chlorure ne modifient pas significativement le comportement vis-à-vis de la corrosion du matériau. Une concentration de chlorures élevée, 100 ppm, provoque la corrosion localisée^[17]. André *et al.* comparent le AISI 316L et le 904L, tous deux ayant subi un recuit brillant. Cette étude ne prend pas en considération l'évolution du milieu et du potentiel entre les conditions anodiques et cathodiques. Ils montrent que la différence est assez faible en termes de courant, même si le 904L possède un courant de corrosion légèrement inférieur^[14]. De par la présence de chlorures dans le milieu, l'étude de la corrosion localisée est pertinente. Mele *et al.* étudient par exemple la sensibilité de l'acier 304 à la piqûration et à la corrosion par crevasses en conditions de fonctionnement par analyse microscopique *post-mortem* et par analyse des courbes de polarisation^[19]. Ils montrent que la corrosion par crevasses est principalement située au niveau du contact du joint avec la GDL alors que la corrosion par piqûres est présente partout. La partie cathodique de la pile est plus sévèrement corrodée, probablement en raison de la présence de dioxygène qui intervient accentue la réaction cathodique de la corrosion localisée. Dans cette étude, l'influence de la présence de chlorures, de fluorures ou des deux, sur le potentiel de piqûres montre que celui-ci diminue si les chlorures sont en présence de fluorures. Le potentiel de crevasses diminue si seuls les chlorures sont présents (aucune évolution n'est observée pour l'ajout de fluorures ou de fluorures et de chlorures). Dans cette étude, le potentiel de crevasse est plus bas que le potentiel de piqûre, par conséquent, ce mode de corrosion localisé est préférentiellement observé. Par ailleurs, Yang *et al.* montrent que les fluorures entraînent une diminution du courant de corrosion, au potentiel libre (*Open Circuit Potential* - OCP), alors que l'effet est très limité lors d'une polarisation dans des conditions anodiques^[20]. Des études menées sur la corrosion des aciers de type AISI 316L à pH 5 montrent que l'augmentation de la température entre $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $90 \text{ }^\circ\text{C}$ induit un décalage des phénomènes de piqûration et de transpassivation vers des potentiels plus bas, jusqu'à atteindre le potentiel de fonctionnement cathodique de la pile^[21]. Par conséquent, l'ensemble de ces études

montre que l'augmentation de la température et les conditions cathodiques favorisent la corrosion localisée. D'autres alliages sont étudiés. Par exemple, l'alliage d'aluminium 5052 dans un environnement cathodique présente un courant de corrosion plus faible que dans un environnement anodique [16]. Dans les deux cas, ce courant augmente avec le temps d'immersion. Un traitement acide sur un alliage 38Fe-32Ni-30Cr [18] induit une diminution du courant de passivation. La comparaison de différents aciers par Wang *et al.* [12] conduit au classement des matériaux d'après leurs courants de corrosion aussi bien en milieu anodique (-100 mV par rapport à l'électrode au calomel) qu'en milieu cathodique (600 mV par rapport à l'électrode au calomel) selon $349^{\text{TM}} < 904\text{L} < 317\text{L} < 316\text{L}$. Il faut noter que ce classement est identique à celui effectué sur la bases des mesures de résistances de contact.

La mesure de la densité de porteurs de charge (cf partie 2.1) permet d'accéder au comportement plus ou moins conducteur de l'oxyde formé en surface. En effet, plus cette densité sera élevée plus le semi-conducteur se comportera comme un conducteur idéal. Ainsi, l'étude de la semi-conductivité de l'oxyde sur les aciers participe à la caractérisation des matériaux constitutifs en milieu pile. L'utilisation de techniques par capacité différentielle, cf. partie 3.3.2, permet d'accéder au potentiel de bande plate, ainsi qu'à la densité de porteurs de charge. André *et al.* constatent que ces deux paramètres ne varient pas significativement en fonction du traitement thermique sur un acier de type AISI 316L [14]. Celui-ci présente un comportement semi-conducteur de type-n principalement dominé par le fer [20]. Yang *et al.* [21] montrent que l'augmentation de la température entre 25 °C et 90 °C induit une diminution de la densité de porteurs de charge sans vraiment influencer le potentiel de bande plate. Cependant, le gap, déterminé à partir de l'analyse du photo-courant émis en fonction de la longueur d'onde d'excitation, diminue légèrement avec la température.

Au-delà des propriétés intrinsèques du matériau, sa mise en forme peut avoir un impact non négligeable sur le comportement à la corrosion. Par conséquent, l'influence de la déformation doit être prise en compte. En effet, l'un des atouts de l'utilisation d'un métal est sa facilité de mise en œuvre, par emboutissage ou hydroformage. Dur *et al.* démontrent que le procédé de déformation (emboutissage ou hydroformage) n'a pas une influence significative [22]. Cependant, Kim *et al.* [23] constatent que la déformation d'un acier ferritique ayant subi un recuit brillant induit un couplage entre la zone déformée et la zone non déformée. Dans le cas d'une plaque bipolaire, les zones qui s'oxydent préférentiellement sont les bords des sommets de dents et les bords des fonds des canaux. Cette observation a été confirmée par des mesures électrochimiques locales réalisées par *Scanning Vibrating Electrode Technique* (SVET).

Toutes ces études montrent que l'oxyde qui se forme à la surface d'un métal passivable (alliages d'aluminium, aciers inoxydables, alliages Fe-Ni-Cr, aciers ferritiques...) est trop isolant pour permettre à ces alliages d'être utilisés tels quels comme plaque bipolaire. Cette couche d'oxyde rend aussi l'électrode très sensible à la corrosion localisée (piqûre ou crevasse) ce qui est très dommageable pour l'intégrité de la pile. Le courant de corrosion

reste trop élevé en conditions anodiques et cathodiques, ce qui rend ce matériau trop sensible pour assurer une durée de vie suffisamment longue. Qui plus est, il ressort de ces études que les conditions les plus sévères pour la corrosion correspondent aux conditions cathodiques. La présence de dioxygène dans ces conditions exacerbe différents couplages galvaniques tels que le couplage entre la plaque et le joint, entre la plaque et la GDL, ainsi qu'entre les zones ayant subi la plus forte déformation et les zones non déformées.

1.3.2 Améliorer les performances des métaux pour l'application PEMFC

Afin de permettre l'utilisation d'un métal comme matériau constitutif de la plaque bipolaire, il est nécessaire de diminuer sa résistance de contact, ainsi que d'augmenter sa résistance à la corrosion. Pour cela, plusieurs solutions peuvent être envisagées. L'utilisation d'un revêtement polymère conducteur, intrinsèque ou chargé, permet d'améliorer la résistance à la corrosion tout en favorisant la conduction électronique. Un revêtement inorganique (métallique, nitrure métallique...) peut aussi être envisagé.

Les revêtements organiques

Deux grands types de revêtement organique sont étudiés pour le développement des plaques bipolaires métalliques : les revêtements intrinsèquement conducteurs et les revêtements isolants chargés.

Les revêtements polymères conducteurs électroniques sont étudiés depuis de nombreuses années pour leur applicabilité dans différents domaines tels que les (super) capacités, les affichages électrochromes, les diodes électroluminescentes ou les cellules photovoltaïques [24]. Différents polymères possèdent des propriétés conductrices intrinsèques. Les dérivés de polypyrrole, de polycarbazole, de polyaniline et de polythiophène sont les plus courants [24]. Ces polymères permettent la conduction électronique grâce à la délocalisation de doubles liaisons dans la structure moléculaire. L'étude électrochimique de ce type de revêtement par impédance électrochimique notamment [25-28] permet de modéliser complètement leur comportement [24,29-33] et ainsi de montrer leur efficacité. Par exemple, le comportement anticorrosion de ce type de revêtement a été étudié sur le fer [34], sur le zinc [35] ou encore sur l'acier doux [36]. Toutes ces études montrent une très bonne efficacité de ces revêtements en milieu très agressif contenant des chlorures.

L'utilisation de polymères chargés s'applique dans les mêmes domaines. Le choix de la matrice repose principalement sur les conditions d'utilisation. Un grand nombre de systèmes sont présents dans la littérature comme par exemple le polyuréthane chargé avec du noir de carbone [37,38] ou encore du polyéthylène chargé avec du graphite. Il est aussi possible d'utiliser des nanotubes de carbone comme charge [39,40]. Des revêtements polymères chargés sont aussi utilisés pour leurs propriétés anti-corrosion. Le chargement avec de la poudre de zinc [41,42] induit une protection cathodique supplémentaire par rapport à la protection physique apportée par le polymère. Le problème principal lié à ces revêtements est la maîtrise du chargement. En effet, une dispersion des charges est nécessaire pour permettre l'intégrité physique du revêtement. Néanmoins, il est néces-

saire que les charges percolent afin d'assurer la conduction souhaitée. Marchebois *et al.* décrivent les différents cas possibles ^[43] :

- percolation des particules entre l'environnement et le substrat ;
- percolation avec l'environnement seulement ;
- percolation avec le substrat seulement ;
- percolation avec aucun des deux.

L'étude de la percolation est très importante. La percolation idéale correspond au premier cas. Ainsi, un chemin électrique direct relie le milieu au substrat. Cependant, un chargement trop important peut conduire à des défauts dans le revêtement ou encore à des chemins préférentiels de prise en eau. Par conséquent l'étude de la percolation doit être mise en parallèle de l'étude de la résistance de contact et de la résistance à la corrosion afin de pouvoir optimiser le revêtement pour l'application souhaitée. Différents modèles de répartition de charges peuvent être établis. Par exemple le *Conductor/Insulator Composite Electrode* a été présenté par Laboulais *et al.* ^[44], un modèle statistique est développé par da Silva *et al.* ^[45] ou encore la méthode *transfer matrix method* est utilisée par Han *et al.* pour simuler l'impédance en fonction du type de percolation en deux dimensions (en coupe). Toutes ces méthodes ont pour but de calculer efficacement et de confronter à la mesure, les limites de percolation des systèmes.

Le développement de plaques bipolaires avec ces deux types de revêtement est envisagé. Certains proposent de revêtir un substrat de type AISI 316L, avec une couche polymère (de type résine ester) contenant du noir de carbone pour assurer la conduction. Cet ensemble est recouvert par une couche de graphite assurant une grande surface d'échanges ^[46]. Ce revêtement améliore très nettement le comportement vis-à-vis de la corrosion (diminution du courant de corrosion par ~ 50) mais la concentration optimale de la couche polymère entraîne une résistance de contact supérieure au métal nu. En effet, le meilleur revêtement induit une résistance de contact d'environ $150 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ sous une pression de $200 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ contre $\sim 75 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à $200 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour l'acier nu. Il faut noter que dans ce cas, le substrat a subi un décapage acide et basique avant le dépôt avec séchage sous azote. Dès lors, le pré-traitement est important afin de réduire la résistivité de la couche d'oxyde qui peut être présente en surface. D'autre part Mawdsley *et al.* ont testé différentes charges (TiC, graphite, TiSi₂, LaB₆, TiB₂ et CaB₆) dans une matrice mixte de ETFE (éthylène tétrafluoroéthylène) et de polymère fluoré (LBG2025) sur un substrat d'aluminium. Le meilleur candidat semble être le carbure de titane. Toutefois, la conductivité à travers la surface n'est pas assez bonne, ce qui induit une diminution significative des performances de la pile ^[47]. L'utilisation de polypyrrol et de polyaniline améliore la résistance à la corrosion en milieu pile mais la résistance de contact reste trop élevée ^[48, 49].

L'utilisation d'un revêtement organique intrinsèquement conducteur ou chargé semble prometteur quant à la résistance à la corrosion en milieu pile. Cependant, la résistance de contact interfaciale reste trop élevée. Au-delà des difficultés dues à la percolation des charges ou de la synthèse, il est observé que le traitement avant dépôt est primordial

et que la couche d'oxyde présente entre le revêtement et le substrat métallique continue d'être un obstacle à la conduction.

Les revêtements inorganiques

Les revêtements inorganiques font aussi l'objet de nombreuses études. L'étude de la corrosion, de l'ICR et des performances en pile permettent de caractériser les l'efficacité du revêtement considéré.

La première classe de revêtement consiste en un dépôt métallique plus noble que le substrat. L'amélioration du comportement vis-à-vis de la corrosion est par conséquent observée pour de nombreux revêtements différents. Il est possible de citer les dépôts par électrodéposition de chrome sur un acier de type 304^[50], d'oxyde de ruthénium sur un acier 30Cr-Fe, d'alliage CrC sur 304^[51], par PVD pour les dépôts de carbone structure diamant (YZU001) sur un alliage d'aluminium 5052^[52], par pulvérisation cathodique magnétron (niobium sur AISI 316L)^[53] ou encore par implantation ionique (argent sur AISI 316L)^[54].

La résistance de contact est plus discriminante pour caractériser les revêtements. L'implantation ionique d'argent^[54], l'électrodépôt de chrome traité thermiquement^[50] et la pulvérisation cathodique magnétron de Nb^[53] présentent des ICR supérieures à $40 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ dans les conditions d'utilisation en pile. Par conséquent leur usage semble problématique. Un revêtement composite de chrome et de carbone (Cr-C)^[51] et l'oxyde de ruthénium^[23], RuO_2 , présentent des performances encourageantes avec une ICR aux alentours de $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ pour le Cr-C électrodéposé et inférieure à $5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ pour l'oxyde de ruthénium. Il faut tout de même noter que la résistance de contact interfaciale est très dépendante des conditions de mesure. Un test en mono-cellule est parfois réalisé afin de vérifier que les plaques bipolaires avec la plus faible résistance de contact induisent bien les meilleures performances^[51-53,55].

Toutefois, il faut aussi prendre en compte le vieillissement du revêtement qui peut induire une dégradation des piles du point de vue chimique, par le relâchement d'ions en solution^[23] ou du point de vue mécanique par la rupture de film sous l'effet du cyclage thermique. La pile fonctionne à $80 \text{ }^\circ\text{C}$. La température à l'arrêt étant la température ambiante, la température évolue donc entre cette dernière et $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Or la différence de coefficient de dilatation entre le substrat et le revêtement peut induire des contraintes mécaniques allant jusqu'à provoquer des fissures dans le revêtement^[56]. L'utilisation de couches intermédiaires permet d'éviter ce type de rupture. Au-delà de la couche elle-même, le traitement avant dépôt est primordial pour limiter au maximum la présence d'oxydes entre le substrat et le revêtement.

La seconde grande classe de revêtements utilisés pour l'application pile à combustible consiste en un dépôt de nitrure métallique, la plupart du temps par PVD. L'ajout d'azote dans les aciers inoxydables possède de nombreux avantages. Cet élément améliore notamment la cinétique de passivation des aciers. Du point de vue pile à combustible, l'azote

diminue la résistance de contact interfaciale [11]. Différents éléments métalliques sont utilisés comme le niobium [57], le molybdène [50], le zirconium [58], le tantale [59] mais les plus étudiés sont les nitrures de titane [60-67] et les nitrures de chrome [11,60,68,69].

Toutes les publications ci-dessus montrent une amélioration notable du comportement vis-à-vis de la corrosion. Cependant, la résistance de contact varie significativement en fonction de l'élément métallique associé. Les nitrures de molybdène semblent trop résistifs ($> 40 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à $140 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$) [50]. Le nitrure de niobium est meilleur ($\sim 19 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à $150 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$) [59] mais reste peu étudié, tout comme le nitrure de tantale malgré une valeur de $11 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à $150 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$. Les nitrures de chrome sont plus largement étudiés. En effet, un revêtement multi-couche de ce type amène une ICR à $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à $150 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ [60], le même ordre de grandeur est obtenu dans la thèse d'Olivier Lavigne avec $\sim 11 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à $100 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ [11]. De plus, une optimisation du ratio N/Cr permet d'obtenir une valeur en-dessous du DOE avec $8.8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à $100 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ avec une couche $\text{CrN}_{0,86}$ [69]. Les résultats du nitrure de chrome ont été obtenus sur acier de type AISI 304, AISI 316 et AISI 316L. Les résultats sur le nitrure de titane montrent un impact important du substrat. Un dépôt de TiN sur Ti permet d'obtenir des valeurs d'ICR très faibles $\sim 4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à $200 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ [60] alors que sur AISI 316L, Tian *et al.* obtiennent un peu moins de $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à $150 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ [63]. L'implantation ionique semble prometteuse, $5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à $200 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ [66]. D'autre part, une optimisation avec une double couche de type TiN/Ti₂N sur acier 304 permet de descendre à $20 - 35 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à $240 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ [61] mais cette étude montre une augmentation significative de cette valeur après quelques heures de polarisation probablement à cause de la formation d'oxyde de titane. Le vieillissement semble donc être très problématique ici. D'autres voies d'incorporation d'azote dans le substrat peuvent être envisagées, telle que la nitruration classique ou la nitruration ionique à basse température. Cette technique conduit à de très bons résultats en corrosion sur les aciers Fe-20Cr-4V [70] ou sur les alliages 446M [71]. De plus l'ICR est très faible pour les deux systèmes ($< 10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à $150 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$), néanmoins, comme pour les nitrures de titane par PVD, Brady *et al.* montrent une augmentation de la résistance de contact après polarisation anodique qui fait passer la valeur de l'ICR au-dessus de la limite du DOE [70].

L'un des intérêts des dépôts PVD de nitrure est de pouvoir envisager un dépôt avant la mise en forme. Turan *et al.* étudient l'influence de l'hydroformage ou de l'emboutissage sur des dépôts PVD de CrN, ZrN et de TiN. Quel que soit l'ordre des étapes du procédé, le dépôt de TiN induit la résistance de contact la plus faible. Toutefois, cette valeur est minimale lorsque le dépôt est effectué après l'emboutissage [72]. Ces résultats sont complètement corroborés par l'étude de Dur *et al.* [73].

1.4 Conclusions

Les enjeux matériaux dans la pile à combustible sont complexes notamment pour la plaque bipolaire. Le remplacement du graphite par un métal comme matériau constitutif

de cette dernière, nécessite une amélioration de ses performances. Compte tenu du cahier des charges, les travaux portent sur les aciers inoxydables et les alliages d'aluminium. Cependant, la couche d'oxyde qui se forme à leur surface diminue de manière trop importante les performances de la pile. D'autre part, l'utilisation d'un revêtement organique n'assure pas une bonne conductivité électronique dans les conditions d'utilisation et les revêtements inorganiques de type nitrure sont prometteurs mais leur vieillissement, trop rapide, ne permet pas d'assurer le bon fonctionnement de la pile. Dans toutes ces études, la compréhension du comportement de l'oxyde est à prendre en compte au moment de la synthèse et de l'optimisation du protocole d'élaboration de dépôts. La modification du film passif améliore la conductivité tout en maintenant le comportement protecteur de ce dernier. Malgré le grand nombre d'études, seule une minorité s'intéresse aux effets conjugués du pH et de la température sur le comportement. En outre, compte tenu de la variété des protocoles, ce travail propose une approche critique, décrite dans le chapitre suivant, quant au choix de ceux-ci lors de la caractérisation des aciers inoxydables à différents pH acides à 30 °C et 80 °C.

Chapitre 2

Le film passif : Semi-conductivité et comportement électrochimique

Sommaire

2.1	Caractère semi-conducteur du film passif	14
2.1.1	Physique des semi-conducteurs	14
2.1.2	L'oxyde comme semi-conducteur	20
2.2	Modélisation du comportement électrochimique du film passif	24
2.2.1	Modèle de Young	24
2.2.2	<i>Power Law</i> - PL	26
2.2.3	Calcul de diffusion/migration selon M. Vorotyntsev	28
2.2.4	<i>Point Defect Model</i> - PDM	29
2.2.5	<i>Mixed Conductioning Model</i> - MCM	32
2.2.6	<i>Diffusion Poisson Coupled Model</i> - DPCM	33
2.2.7	<i>Generalized Model</i> , GM	34
2.3	Conclusions	36

Dans ce mémoire, les matériaux étudiés sont des métaux passivables. Leur utilisation comme matériau constitutif de la plaque bipolaire et leurs limites ont été présentées précédemment. L'exposition de ces matériaux à des milieux plus ou moins agressifs peut induire, dans certaines conditions, la formation d'une couche d'oxyde dense, appelée film passif. Celui-ci limite significativement la réactivité de la surface et drastiquement la corrosion. De plus, le film passif, compte tenu de sa structure défectueuse, se comporte comme un semi-conducteur. La littérature est très abondante sur ce sujet. Par conséquent, afin de présenter une méthode sélective de caractérisation électrochimique de ce type de métaux, il est nécessaire d'expliquer le comportement semi-conducteur du film passif, ainsi que de présenter les principaux modèles électrochimiques existants.

2.1 Caractère semi-conducteur du film passif

2.1.1 Physique des semi-conducteurs

Les niveaux énergétiques des électrons dans un matériau sont représentés par la théorie des bandes. Dans un atome isolé, les valeurs que peut prendre un électron sont discrètes. Dans un matériau polyatomique, ces niveaux d'énergie sont tellement nombreux qu'ils donnent lieu à un continuum dans une gamme d'énergie donnée. Ainsi, une bande d'énergie se définit comme l'intégralité des valeurs énergétiques que peut prendre un électron dans un matériau. Les différentes bandes sont séparées par des zones dites « interdites ». La bande de valence participe à la cohésion de la matière et la bande de conduction correspond aux niveaux énergétiques induisant un déplacement d'électrons.

Les matériaux métalliques non oxydés sont des conducteurs purs. Comme le montre la figure 2.1, la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent. Pour un matériau isolant, la bande de valence et la bande de conduction ne se recouvrent pas et l'écart est grand (supérieur à 5 eV). Par définition, le gap est la différence entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Le niveau de Fermi, E_F , est défini comme le niveau énergétique d'occupation le plus haut pour les électrons. Il est théoriquement fonction de la température, mais peut être considéré comme constant. Dans le cas d'un conducteur, il se situe dans la bande de conduction, mais dans le cas d'un isolant et d'un semi-conducteur intrinsèque, il se situe au milieu du gap, donc aucun électron n'occupe la bande de conduction. Dans le cas des semi-conducteurs, le gap n'est pas très élevé, inférieur à 4 – 5 eV. Dès lors, un apport énergétique extérieur, la lumière par exemple, peut permettre à un électron d'acquérir l'énergie nécessaire pour occuper la bande de conduction. Pour un semi-conducteur intrinsèque, les effets de conduction sont limités. Pour améliorer la conduction des semi-conducteurs, il est possible de les doper. Deux types de dopage peuvent être envisagés en fonction de la conduction souhaitée, cf. figure 2.2.

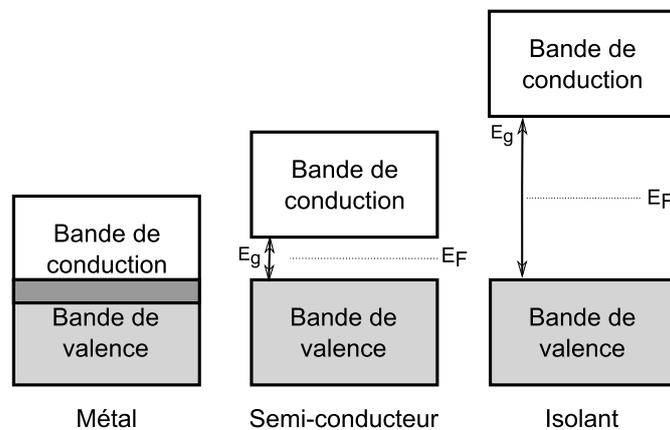


FIGURE 2.1 – Représentation schématique des niveaux énergétiques pour un métal, un semi-conducteur et un isolant

- Pour un dopage de type n, la conduction est assurée par les électrons. Afin d'augmenter le niveau de Fermi, des atomes du semi-conducteur intrinsèque sont substitués par des atomes de valence plus élevée. L'écart entre le niveau de Fermi et la bande de conduction est donc diminué.
- Pour un dopage de type p, la conduction est assurée par les trous d'électrons. En substituant des atomes du semi-conducteur intrinsèque par des atomes de valence plus faible, le niveau de Fermi est abaissé et s'approche de la bande de valence. Ainsi les trous assurent plus facilement la conduction.

Par définition, le potentiel interfacial qui n'induit aucune courbure de bande est appelé potentiel de bande plate, E_{FB} . Sur le schéma 2.2, E_C est l'énergie la plus basse de la bande de conduction, E_V est l'énergie la plus haute de la bande de valence, E_A est l'énergie du niveau des accepteurs qui correspond à l'énergie nécessaire pour qu'un trou participe à la conduction, E_D est l'équivalent pour les électrons (niveau donneur).

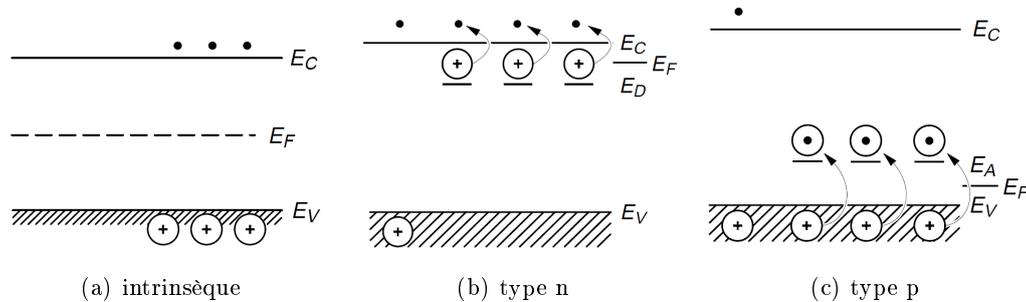


FIGURE 2.2 – Diagramme schématique des niveaux énergétiques en fonction du type de semi-conducteur. E_C est l'énergie limite de la bande de conduction, E_V l'énergie limite de la bande de valence, E_F l'énergie du niveau de Fermi, E_D est le niveau d'énergie des donneurs électroniques (cas d'un type n), et E_A est le pendant pour les accepteurs (type p) [74]

Si le niveau de Fermi est déplacé (lors d'une polarisation par exemple), une courbure de bande apparaît car le niveau d'énergie de surface est constant [74]. En fonction de l'écart entre le potentiel de bande plate et le potentiel de la solution, trois cas principaux peuvent être identifiés :

- L'*accumulation* de porteurs de charge majoritaires à l'interface ;
- La *déplétion* de porteurs de charge majoritaires à l'interface ;
- L'*inversion* de porteurs de charge correspond au potentiel où la concentration interfaciale de porteurs de charge majoritaires est inférieure aux porteurs de charge minoritaires.

Ces trois cas sont résumés dans la figure 2.3 [74].

Le même principe est appliqué pour un semi-conducteur de type p. Cependant, les zones de potentiel par rapport au potentiel de bande plate sont inversées. Les différentes configurations sont résumées dans le tableau 2.1 [75]. Le potentiel d'inversion n'est pas précisé dans la figure 2.3. Ce cas correspond au moment où le porteur de charge majori-

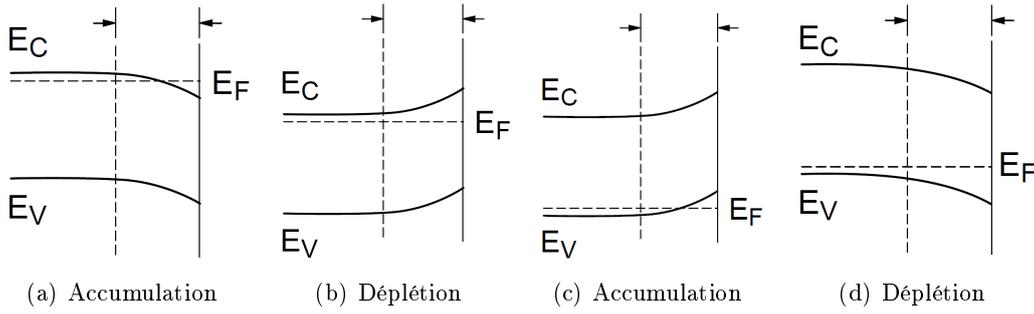


FIGURE 2.3 – Les différents cas de figure en fonction du potentiel appliqué pour un semi-conducteur. La zone entre les flèches correspond à la charge d'espace. Les figures (a) et (b) correspondent au type n et les figures (c) et (d) au type p. [74]

taire change. Ainsi, pour un semi-conducteur de type n, si le niveau d'énergie de Fermi passe dans la bande de valence, alors le porteur de charge majoritaire devient le trou d'électron. Pour un semi-conducteur de type p, si le niveau de Fermi passe dans la bande de conduction, alors le porteur de charge majoritaire devient l'électron.

type	accumulation	déplétion	inversion
n	$E_F > E_{FB}$	$E_F \in [E_V, E_{FB}]$	$E_F < E_V$
p	$E_F < E_{FB}$	$E_F \in [E_{FB}, E_C]$	$E_F > E_C$

TABLE 2.1 – Résumé des différents cas, pour un semi-conducteur de type n ou p, en fonction du niveau de Fermi(E_F)

La conduction est favorisée par la présence d'éléments dopants. La densité de ces éléments, ou porteurs de charge, est un paramètre primordial pour caractériser les semi-conducteurs. Elle correspond à la concentration de défauts dans le semi-conducteur et caractérise la conduction. La combinaison des équations de Poisson et de Boltzmann conduit aux équations dites de Mott-Schottky. L'équation 2.1 correspond à un semi-conducteur de type n, l'équation 2.2 à un type p [76].

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N_q} \right) \left(V - V_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (2.1)$$

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N_q} \right) \left(-E + E_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (2.2)$$

Dans ces équations, ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ la permittivité relative du matériau, N_q , la densité de porteur de charge, E_{FB} , le potentiel de bande plate, E le potentiel appliqué, k_B , la constante de Boltzmann, T la température et e , la charge de l'électron. Ces équations sont obtenues avec les hypothèses suivantes [77] :

- Le semi-conducteur et l'électrolyte ont une résistance nulle loin de l'interface. Ainsi, les effets de chutes ohmiques ne sont pas considérés.
- L'interface est parfaitement bloquante. Aucune réaction faradique n'est prise en compte.
- La capacité de Helmholtz et la capacité de diffusion (capacités résultant de la variation de potentiel dans la solution) sont nettement supérieures à la capacité de charge d'espace et sont donc négligeables.
- Aucun état électronique de surface n'est considéré.
- La constante diélectrique du semi-conducteur est indépendante de la fréquence.
- Un seul type de porteurs de charge est considéré et est parfaitement ionisé.
- Il n'existe aucun gradient de concentration de porteurs de charge dans le semi-conducteur.
- L'interface est parfaitement plane et infinie dans deux des trois dimensions de l'espace.

Les cinq dernières hypothèses correspondent à la prise en compte d'un semi-conducteur idéal. Les équations 2.1 et 2.2 sont très utilisées pour caractériser les semi-conducteurs car, grâce à une technique dite de capacité différentielle, il est possible d'accéder à la valeur de la capacité en fonction du potentiel appliqué. Le tracé de $1/C^2$ en fonction du potentiel conduit théoriquement à une droite dont le coefficient directeur est directement relié à la densité de porteurs de charge. Cette technique est développée en partie 3.3.2.

La différence entre la bande de valence et la bande de conduction, *i.e.* le gap, est aussi un paramètre important dans la caractérisation de la semi-conduction. Les semi-conducteurs sont, par définition, sensibles à l'apport d'énergie extérieure. Cette énergie peut, en effet, permettre le passage d'un porteur de charges de la bande de valence à la bande de conduction. L'exposition à une illumination de longueur d'onde connue à un semi-conducteur permet de mesurer un photo-courant si l'énergie apportée est supérieure à l'énergie du gap. Ainsi, la détermination de l'énergie minimale à fournir pour produire un photocourant correspond à celui-ci. Dans le cas d'un semi-conducteur complexe et multi-composant, elle permet aussi de dissocier les différents comportements semi-conducteurs en fonction de leurs gaps respectifs ou encore à mesurer les différents niveaux d'énergie pour un semi-conducteur non-idéal.

Jusqu'à présent le semi-conducteur a été considéré indépendamment du milieu dans lequel il peut se trouver. Peu importe la nature du matériau, sa mise en milieu entraîne une évolution du potentiel dans la zone interfaciale. Dans le cas d'un métal plongé dans une solution, la variation de potentiel est significative dans la solution car cette dernière est nettement moins bonne conductrice que le métal. La figure 2.4-a schématise l'évolution du potentiel en fonction de la distance pour un métal en solution. Le potentiel varie dans la couche d'Helmoltz et dans la couche diffuse, situées toutes deux en solution. Ces deux couches sont assimilées ici à la double-couche (*double layer* - DL). Dans le cas d'un semi-conducteur mis en solution, la solution est plus conductrice, donc le poten-

tiel évolue plutôt dans le semi-conducteur, cf. figure 2.4-b. Les variations de potentiel présentées correspondent à un comportement capacitif, d'où les appellations de capacité d'Helmoltz (de double couche dans certains cas), de capacité de diffusion ou encore de capacité de charge d'espace, *CS - Space Charge*.

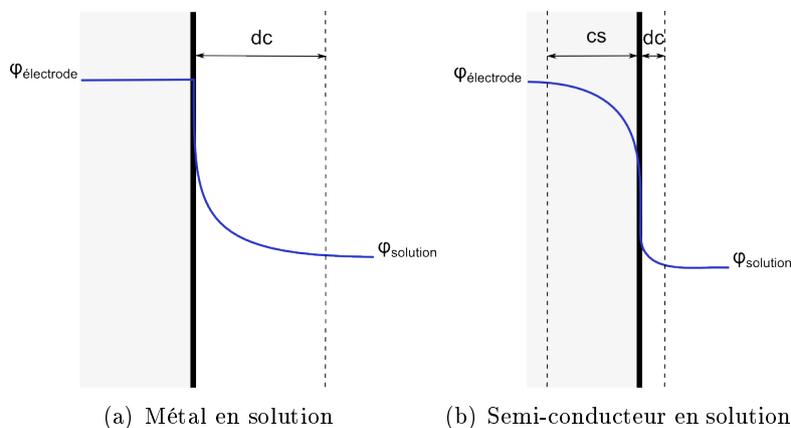


FIGURE 2.4 – Représentation schématique de l'évolution du potentiel à l'interface métal/solution et à l'interface semi-conducteur/solution

Le paragraphe précédent décrit le comportement non faradique d'un semi-conducteur. En présence d'espèces électroactives, un transfert de charge peut avoir lieu. Le semi-conducteur peut être comparé à un couple oxydant / réducteur où l'oxydant serait le trou, h^+ et le réducteur l'électron, e^- , à l'instar du comportement oxydo-réducteur d'un couple en solution et le comportement semi-conducteur. Ainsi, le potentiel de bande plate équivaut au potentiel rédox du couple [75]. L'activité électronique du couple rédox en solution peut se décrire par une distribution gaussienne normale de la densité de probabilité de présence pour les électrons « rédox », figure 2.5 [75]. Cette représentation est symétrique quand il y a une concentration égale de l'espèce oxydante et de l'espèce réductrice. Une dissymétrie apparaît de fait si ce n'est plus le cas.

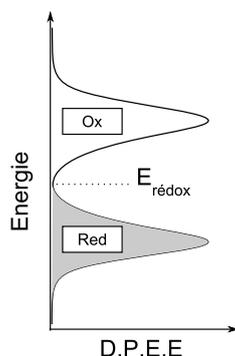


FIGURE 2.5 – Représentation de la distribution gaussienne normale de la densité de probabilité de présence des électrons « rédox » [78]

Par analogie, la réactivité d'un couple rédox en solution au contact d'un semi-

conducteur dépendra donc de l'écart entre le potentiel rédox du couple et le potentiel de bande plate du semi-conducteur. De cette façon trois types d'équilibre peuvent s'établir. En énergie absolue, le couple rédox est caractérisé par une énergie standard E_{redox} et un semi-conducteur de type n est caractérisé par une énergie de Fermi E_F . Si E_{redox} est très proche de E_{FB} alors le courant faradique est très faible. Si E_{redox} est très proche de E_C , alors la courbure de bande conduit à une accumulation d'électrons en surface. Le transfert d'électrons induit un courant faradique non négligeable, l'oxydant se réduit. Si $E_{redox} \sim E_V$, la courbure de bande provoque une déplétion électronique en surface. Si cette déplétion est suffisamment forte, les porteurs de charge majoritaires en surface sont des trous. Il y a inversion. Le courant devient non négligeable et le réducteur s'oxyde. Ces trois cas sont résumés dans la figure 2.6.

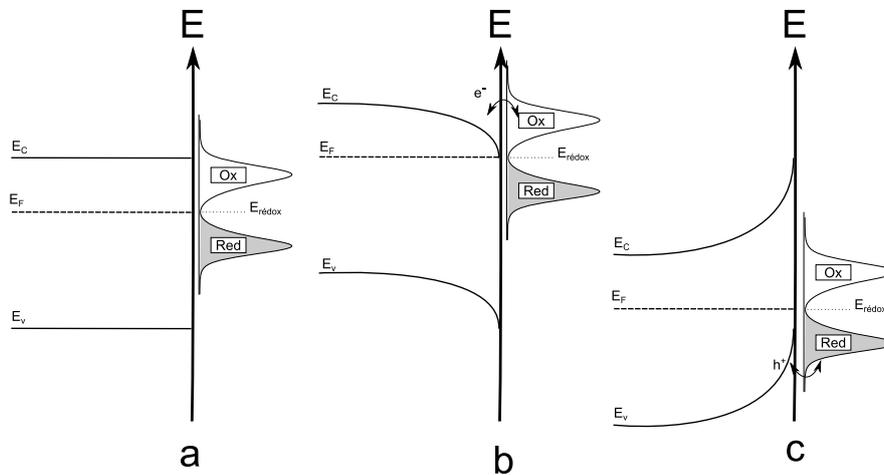


FIGURE 2.6 – Schéma de la réactivité d'un semi-conducteur de type n dans une solution contenant les deux membres d'un couple électroactif

Le même type de raisonnement peut être appliqué pour expliquer le comportement semi-conducteur en présence d'un couple électroactif en solution lors d'une polarisation déjà expliquée en figure 2.3. De cette façon, si le semi-conducteur est en déplétion, alors le courant faradique sera très faible. La figure 2.7 explicite le cas pour un type n et un type p.

Les concepts et les techniques présentés ci-dessus sont basés sur l'étude de semi-conducteurs idéaux, ou du moins qui possèdent une concentration de défauts assez faible. Or la présente étude s'intéresse aux métaux passivables et plus particulièrement à l'oxyde qui se forme sur le chrome pur et sur un acier de type AISI 316L. Ceux-ci possèdent une structure du type M_2O_3 où M est le cation métallique. Pour ces oxydes, la non-stœchiométrie et le caractère amorphe ou polycristallin induit un écart à l'idéalité qu'il convient de prendre en compte.

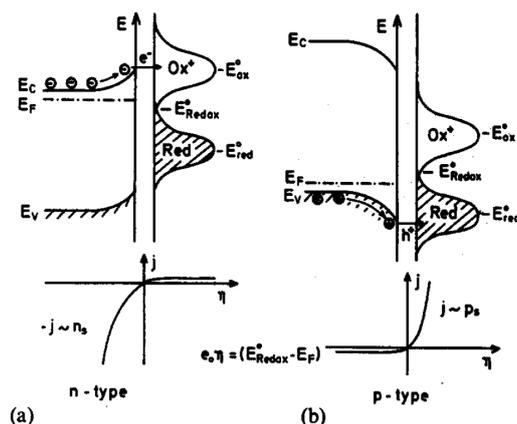


FIGURE 2.7 – Réaction rédox sur une électrode de type n (a) ou de type p (b) avec la caractéristique courant tension [79]

2.1.2 L'oxyde comme semi-conducteur

La non-idéalité des oxydes, du point de vue de leur semi-conductivité, induit une augmentation de la défektivité de la couche. Cette non-idéalité peut provenir de la non-stœchiométrie, de la poly-cristallinité ou encore du caractère amorphe de l'oxyde. Par conséquent, des niveaux énergétiques peuvent être présents dans la bande interdite et modifier profondément le comportement semi-conducteur, voir figure 2.8. De cette façon, la semi-conductivité des métaux passivables permet d'étudier non seulement leur capacité à conduire le courant, mais aussi leur morphologie, ainsi que certaines propriétés intrinsèques du film passif [80].

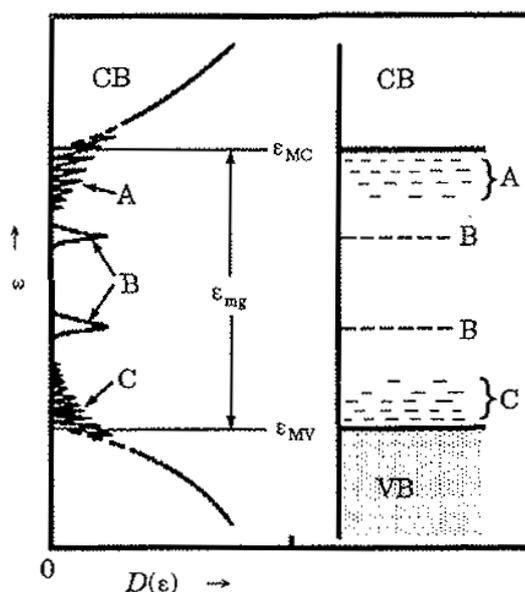


FIGURE 2.8 – Energie et densité d'état des électrons dans un semi-conducteur amorphe. A et C correspondent aux états diffus de limite de bande, ϵ_{MC} est le niveau limite de mobilité pour un électron, ϵ_{MV} l'équivalent pour un trou, ϵ_{mg} le gap de mobilité [75]

La non-stœchiométrie des oxydes correspond à la présence de défauts qui agissent comme des dopants. Ainsi, un défaut ponctuel induit une charge ponctuelle supplémentaire dans le réseau. Par exemple, une lacune d'oxygène chargée positivement ($V_O^{\bullet\bullet}$) ou un élément métallique interstitiel ($M_i^{X\bullet}$) provoque un excédent d'électrons porté par les ions adjacents. Ce dopage correspond donc à une semi-conductivité de type n. À l'inverse, une lacune métallique ($V_M^{X\prime}$) conduit à un défaut local d'électrons, et donc un excès de trous d'électron. Ce qui entraîne une semi-conductivité de type p. Par conséquent, plus les défauts sont nombreux, plus l'oxyde est conducteur. Dans l'ensemble des études, les densités de porteurs de charge majoritaires sont de l'ordre de $10^{20-21} \text{ cm}^{-3}$. L'étude des propriétés semi-conductrices des oxydes a été faite sur de nombreux systèmes.

L'étude de la semi-conductivité des métaux passivables permet d'accéder à leur structure physique grâce à l'identification de différentes phases par l'intermédiaire de leurs propriétés semi-conductrices différentes. Par exemple, Hamadou *et al.* mettent en évidence un film complexe de type n (dominé par l'oxyde de fer) sur l'acier carbone [81]. Bien que l'acier au carbone ne soit pas à proprement parler un acier inoxydable, son comportement peut être considéré comme pseudo passif dans certaines conditions, d'où l'intégration de son étude dans la présentation de la littérature concernant la semi-conductivité des oxydes. Plus classiquement, les aciers inoxydables Fe-Cr présentent un oxyde double avec une couche interne riche en chrome et une couche externe riche en fer [82]. L'oxyde de chrome étant de type p et l'oxyde de fer de type n, une hétérojonction p-n assure la protection de la surface. Une représentation schématique de la courbe de Mott-Schottky de la jonction p-n est présentée dans la figure 2.9. De cette façon, l'oxyde est dans un état de déplétion sur un très large domaine de potentiel, quand une couche se comporte comme un conducteur ohmique, l'autre se comporte comme une barrière Schottky et vice versa, ce qui assure la protection.

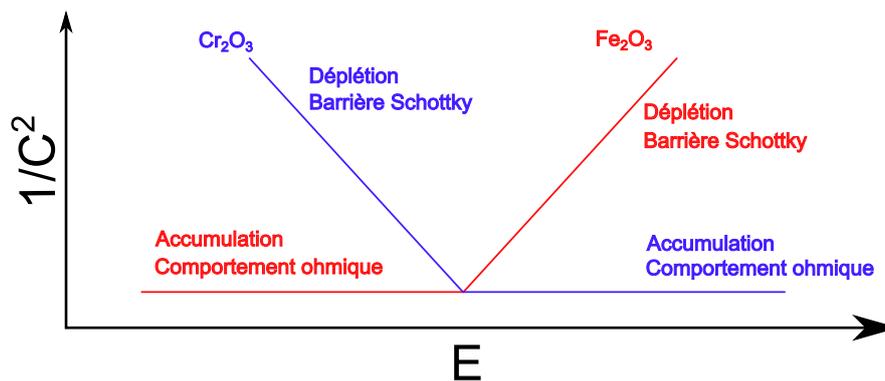


FIGURE 2.9 – Représentation schématique d'une courbe de Mott-Schottky pour une jonction p-n induite par un oxyde mixte sur un acier inoxydable comme un acier de type AISI 316L, adapté de [83]

La morphologie de l'oxyde est notamment influencée par le potentiel de formation de l'oxyde. Sur l'acier carbone, l'oxyde formé est de type n. Pour les valeurs de potentiels de formation les plus bas, la courbe de Mott-Schottky présente deux pentes caractéristiques

de deux niveaux d'énergie, tandis que pour les potentiels les plus élevés, un seul niveau est observé. Ces différents niveaux d'énergie sont corrélés avec le comportement vis-à-vis de la corrosion localisée. En effet, les défauts présents dans le film passif permettent l'incorporation éventuelle des chlorures qui contribuent à l'amorçage de la piqûre [84].

Le pH modifie lui aussi la structure de l'oxyde. Bien que deux couches semblent être présentes dans tous les cas sur les aciers à caractère austénitique, la structure duplex est très marquée à pH très bas et le comportement de l'oxyde correspond au comportement de l'oxyde de fer à pH faiblement acide et basique [85]. L'étude des alliages Fe-18Cr, par Fujimoto et Tsuchiya, montre que l'oxyde formé en milieu acide est différent de celui formé en milieu basique. Une structure duplex p-n en milieu acide sulfurique est remplacée par une structure n-n en milieu borate neutre. Ce changement est dû à la présence d'une couche d'oxyde interne non-mature et d'une couche d'hydroxyde externe [86]. L'évolution de la structure en fonction du pH a aussi été observée sur des aciers Ni-Cr par Huang *et al.* [87]. Une structure double est déduite pour l'oxyde formé en milieu acide et une structure spinelle en milieu basique. Ces structures sont corroborées par spectroscopie Auger.

Le pH modifie non seulement la structure de l'oxyde mais a aussi une influence non négligeable sur la densité de porteurs de charge, aussi bien sur les aciers à caractère austénitique que sur les aciers à caractère ferritique. Carmezim *et al.* comparent ainsi des aciers de type 304 et 446. Dans le domaine acide, l'augmentation du pH induit une diminution de la densité de porteurs de charge mais des pH plus basiques mènent à une augmentation de la densité de porteurs [85]. Ainsi, il semblerait qu'un pH loin de la neutralité conduise à un oxyde comportant nettement plus de défauts et donc plus conducteur. Sur l'alliage 690 à 170 °C, la diminution est observée sur toute la gamme de pH [87]. Cette diminution s'explique par l'étude thermodynamique de l'oxyde (via les diagrammes de Pourbaix). Elle peut être reliée à la structure électronique du film passif multi-composant (Fe, Ni et Cr). L'ajout de sulfure en solution entraîne aussi une diminution de la densité de porteurs de charge sur l'acier AISI 316L [82].

D'autre part, la corrosion peut induire, selon les cas, un chargement en hydrogène. Dan *et al.* montrent que le chargement en hydrogène sur l'alliage 690 provoque une augmentation de la densité de porteurs de charge de l'oxyde et donc la formation d'un oxyde moins protecteur [88].

La température est aussi un paramètre important. Ferreira *et al.* constatent qu'une augmentation de celle-ci conduit à une diminution de la densité de porteurs de charge dans l'oxyde sur 304 et 304L [89]. L'influence de la température sur l'acier carbone est étudiée en milieu carbonate tamponné par Li *et al.*. La densité de porteurs de charge augmente avec la température (entre 20 et 95 °C), tandis que le potentiel de bande plate diminue légèrement [90]. Hakiki compare l'oxyde formé thermiquement sur le 304 avec le film passif formé par polarisation anodique [91]. Il fait une analogie entre la température de formation dans le cas de l'oxyde thermique et le potentiel de formation pour le film passif. Avec l'augmentation de ces paramètres, l'épaisseur de l'oxyde augmente

tout comme l'épaisseur de la charge d'espace. La densité de porteurs de charge, elle, diminue. Hamadou *et al.* ont observé le même comportement sur l'acier carbone en milieu borate qui montre un comportement passif dans ce milieu. Cette étude révèle aussi que le comportement semi-conducteur peut être corrélé avec des mesures d'impédance électrochimique. Dans le cas présent, une phase adsorbée, déduite de l'interprétation des spectres d'impédance, induirait des états énergétiques de surface qui modifient significativement les mesures de Mott-Schottky. Ce comportement est aussi observé par Cheng *et al.* sur l'acier au carbone en milieu chromate [84]. Il ressort de ces études que l'évolution de la densité de porteurs de charge n'évolue pas systématiquement avec la température.

L'ajout d'éléments d'addition dans le matériau massif modifie aussi les propriétés semi-conductrices de l'oxyde. Tsuchiya *et al.* ont étudié l'influence d'éléments d'addition (Cu, Nb, Mo, Co et Ni) sur une couche mince d'alliage Fe-18Cr déposée par pulvérisation cathodique afin d'observer l'influence chimique et non micro-structurale des éléments d'addition. Ils montrent que la structure oxy-hydroxyde de chrome reste inchangée de même que la valeur du gap, déterminée par photo-électrochimie. Cependant, la densité de porteur de charges diminue globalement lorsque l'un de ces éléments d'alliage est ajouté. L'oxyde le plus protecteur, avec la densité de porteurs de charge la plus faible, semble être celui formé avec le molybdène car la valence du molybdène (VI) est plus élevée que celle du chrome(III) [92]. L'ajout de chrome (3%) comme élément d'alliage dans l'acier carbone entraîne une très forte augmentation de la densité de porteurs de charge ce qui conduit à une diminution nette du caractère protecteur de la couche (phénomène aussi observé par des mesures d'impédance électrochimique) [90]. L'ajout d'azote dans les aciers austénitiques modifie significativement le comportement. Ningshen *et al.* étudient l'influence de la quantité d'azote dans l'acier AISI 316LN [93] et montrent que l'ajout d'azote induit une diminution de la densité de porteurs de charge. Cette diminution de la conductivité de l'oxyde est mise en parallèle avec l'augmentation de la résistance à la piqûration observée avec l'augmentation de la quantité d'azote. L'influence de la densité de porteurs de charge sur la corrosion localisée vient du fait que sous l'effet du champ électronique entre l'interface métal/oxyde et l'interface oxyde/solution, les lacunes chargées se déplacent. Dans certains cas, ce déplacement induit une coalescence de lacune et donc une zone d'amorçage de piqûre. Le comportement semi-conducteur est clairement mis en relation avec la résistance à la piqûration [84,94-96].

Les oxydes qui se forment à la surface des métaux passivables ont un comportement semi-conducteur non-idéal. Leur morphologie est étudiée grâce aux techniques de capacités différentielles et aux équations de Mott-Schottky. Les paramètres les plus étudiés sont :

- le potentiel de formation
- le pH
- la température
- les éléments d'addition présents dans le matériau massif

D'autre part, l'étude de la semi-conductivité peut être corrélée directement à la

conduction électronique et au comportement du film passif. Il ressort des différentes études une corrélation claire entre la densité de porteurs de charge (principal paramètre étudié) et la conductivité électronique. Ainsi, une augmentation de la densité de porteurs de charge conduit à une augmentation de la conductivité électronique. Dans le cas d'un film passif, le principal élément dopant correspond aux lacunes du réseau cristallin de l'oxyde. Ces lacunes induisent un excédent local d'électrons, ou de trous d'électron en fonction du type de semi-conductivité. Cependant, ces défauts ont une grande influence sur l'état stationnaire du film passif et son vieillissement. L'augmentation de la densité de porteurs de charge correspond à une augmentation du courant de corrosion. Dès lors, l'étude de la semi-conductivité de l'oxyde est primordiale pour comprendre la réactivité électrochimique du film passif.

2.2 Modélisation du comportement électrochimique du film passif

Le comportement semi-conducteur de l'oxyde qui se forme sur les métaux passivables est directement lié au comportement faradique et non-faradique de l'interface, par l'intermédiaire de la capacité de charge d'espace. D'un point de vue électrochimique, les réactions interfaciales sont aussi liées à ce comportement par l'intermédiaire des lacunes. Différents modèles décrivent ces phénomènes pour caractériser électrochimiquement le comportement du film. Deux types de modèles peuvent être distingués dans la littérature. Les modèles dits « descriptifs » sont des modèles phénoménologiques de l'interface. Ils sont associés au système dans des conditions données avec une technique particulière - la spectroscopie d'impédance électrochimique ici. Leur objectif est de décrire le système à un instant t . D'autre part, les modèles dits « prédictifs » intègrent le facteur temporel. Dans ce cas, ils prennent en compte l'ensemble ou la plupart des phénomènes physico-chimiques pour pouvoir prédire les évolutions à long terme des systèmes (entretien, cinétique de croissance...). Ils ne relèvent pas d'une seule technique mais se proposent de caractériser le comportement global du système.

L'un des phénomènes mis en avant dans la littérature est notamment l'influence du transport des lacunes dans l'oxyde. Les différents modèles développés dans la deuxième moitié du XX^{ème} siècle ne prennent pas tous en compte ce phénomène. Par conséquent, le transport de matière dans l'oxyde est un phénomène physico-chimique déterminant pour sélectionner le modèle adéquate.

2.2.1 Modèle de Young

Le modèle de Young est l'un des premiers modèles à décrire la non-idéalité du comportement non-faradique des oxydes. En effet, le comportement non-faradique d'un semi-conducteur idéal dans une solution est purement capacitif. Les films passifs ne peuvent pas être considérés comme idéaux compte tenu, notamment, des hétérogénéités chimiques ou encore la poly-cristallinité du film. Young développe un modèle descriptif

dans les années soixante en considérant une évolution de la conductivité en fonction de l'épaisseur [97]. Dans ce modèle, la conductivité suit une distribution exponentielle décroissante à travers l'épaisseur de l'oxyde selon l'équation 2.3, figure 2.10. Celle-ci prend en compte une variation de la stœchiométrie de l'oxyde en fonction de l'épaisseur. L'intégration de cette conductivité sur l'épaisseur du film permet de déterminer une valeur théorique de l'impédance selon de l'équation 2.4, qui est analogue à une capacité « modifiée ».

$$\sigma_x = \sigma_{(x=0)}(1 - \exp(-x/\delta_0)) \quad (2.3)$$

$$Z = \frac{p}{j\omega C} * \ln \left(\frac{1 + j\omega \exp(p^{-1})}{1 + j\omega \tau} \right) \quad (2.4)$$

où $\sigma_{(x)}$ est la conductivité en x , dont l'évolution est présentée dans la figure 2.10, $\sigma_{(0)}$ est la conductivité de l'interface métal / oxyde, δ est l'épaisseur de l'oxyde. ϵ est la permittivité relative de l'oxyde, ϵ_0 est la permittivité du vide, ω la pulsation, τ une constante de temps, p est défini comme suit :

$$p = \epsilon\epsilon_0/\sigma(0) \quad (2.5)$$

$$p = \delta_0/\delta \quad (2.6)$$

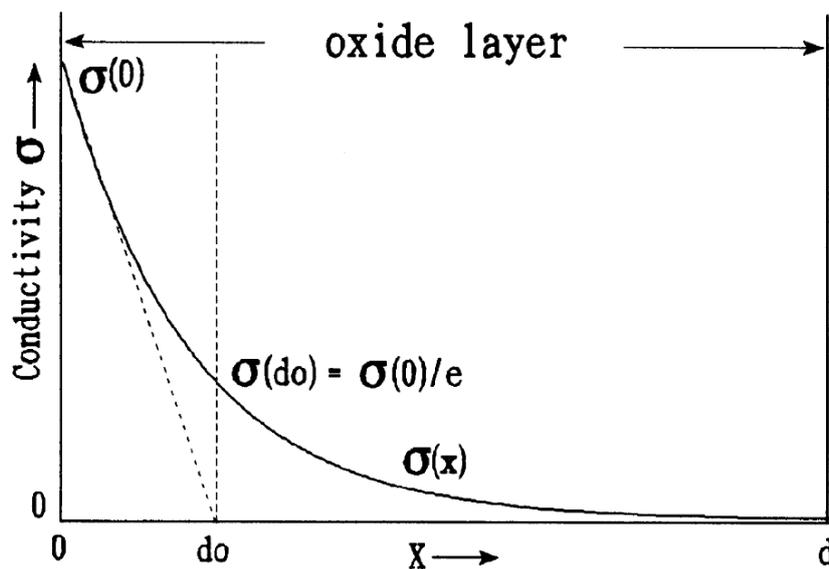


FIGURE 2.10 – Représentation schématique de la surface avec un gradient de conductivité pour matériau diélectrique inhomogène d'épaisseur δ (ou d), avec une décroissance exponentielle de la conductivité σ , un profondeur de pénétration δ_0 (ou d), et une pénétration relative $p = \delta_0/\delta$ [98]

Ce modèle est utilisé dans certains cas pour caractériser les inhomogénéités de vo-

lumes. Dès lors, l'équation 2.4 est utilisée comme impédance non-faradique avec une résistance de transfert de charge comme impédance faradique [98]. Ce modèle est d'apparence assez simple car il ne comporte que cinq paramètres (en considérant une résistance d'électrolyte et une résistance de transfert de charge). Malgré sa simplicité, il est peu utilisé dans la littérature certainement car son utilisation est très spécifique et nécessite donc l'emploi d'un logiciel de calcul formel. D'autre part, il ne prend pas en compte le transport de matière.

2.2.2 Power Law - PL

Le *Power Law* est un modèle développé par M. Orazem et de B. Tribollet. Comme le modèle de Young, le Power Law reprend l'idée de la variation de propriété en fonction de l'épaisseur, ici la résistivité. L'intérêt du Power Law est qu'il s'appuie sur une observation expérimentale. Plutôt que de considérer un profil de résistivité a priori, Hirschorn *et al.* étudient le profil en modélisant des données d'impédance électrochimique par un ajout successif de circuits de Voigt (R/C) [99]. Une fois que l'erreur n'est pas améliorée par l'ajout d'un Voigt, la procédure est arrêtée, les paramètres calculés extraits des expériences sont présentés dans la figure 2.11. Par ce biais, ils montrent que les résistances calculées de cette façon suivent une loi puissance qui est utilisée comme profil mathématique pour le calcul. Dès lors, l'intégration permet de calculer l'impédance du système, équation 2.7.

$$Z_{f(\omega)} = \delta \int_0^1 \frac{1}{\rho_{(\xi)}^{-1} + j\omega\epsilon_{(\xi)}\epsilon_0} d\xi \quad (2.7)$$

avec comme profil :

$$\frac{\epsilon_{(\xi)}}{\epsilon_{(\delta)}} = \left(\frac{\epsilon_{(\delta)}}{\epsilon_{(0)}} + \left(1 - \frac{\epsilon_{(\delta)}}{\epsilon_{(0)}}\right)\xi^{\gamma'} \right)^{-1} \quad (2.8)$$

et

$$\frac{\rho_{(\xi)}}{\rho_{(\delta)}} = \left(\frac{\rho_{(\delta)}}{\rho_{(0)}} + \left(1 - \frac{\rho_{(\delta)}}{\rho_{(0)}}\right)\xi^{\gamma} \right)^{-1} \quad (2.9)$$

avec δ l'épaisseur de l'oxyde, ξ l'épaisseur normalisée, $\rho(x)$ la résistivité en x et γ le paramètre caractérisant la loi puissance.

Le Power Law est très intéressant, car il présente le comportement de l'oxyde en fonction de deux fréquences caractéristiques (f_0 et f_δ) liées aux résistivités de l'oxyde en 0 et en δ par la formule $f_i = (2\pi\rho_i\epsilon_0)^{-1}$. Il a été démontré par Hirschorn *et al.* que pour la gamme de fréquences comprises dans cette zone de fréquence, le comportement limite est celui d'un élément à phase constante (CPE) en parallèle d'une résistance. L'impédance du CPE est rappelée dans l'équation 2.10.

$$Z_Q = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (2.10)$$

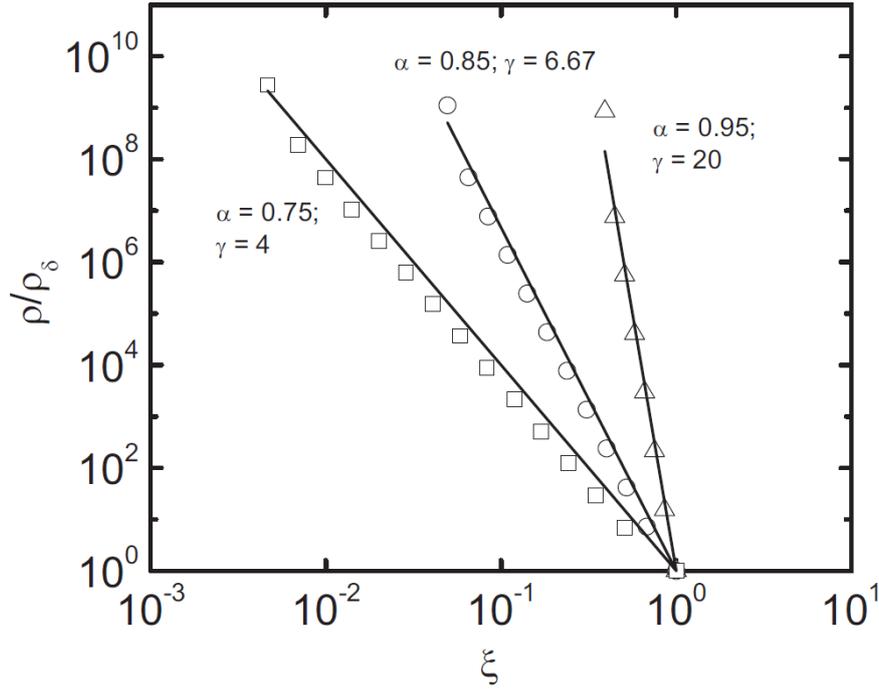


FIGURE 2.11 – Résistivité comme fonction de la distance normalisée. Les symboles correspondent aux points calculés et les lignes aux valeurs de profil théorique, les valeurs de α sont expérimentale et γ est déterminé à partir de l'équation 2.11, les autres paramètres sont définis dans l'équation 2.9 ^[99]

Dans le Power Law, les paramètres Q et α permettent de caractériser les propriétés résistives de l'oxyde selon les équations suivantes :

$$\alpha = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \quad (2.11)$$

$$Q = \frac{(\epsilon\epsilon_0)^\alpha}{g\delta\rho_\delta^{1-\alpha}} \quad (2.12)$$

Le paramètre g a été évalué numériquement et peut s'écrire dans le cas où $\omega < (\rho_\delta\epsilon\epsilon_0)^{-1}$, ce qui est très souvent le cas pour un système passif :

$$g = 1 + 2.88(1 - \alpha)^{2.375} \quad (2.13)$$

Par conséquent, cette approche donne un sens nouveau à la signification physique des paramètres d'un élément à phase constante pour la caractérisation du film passif. En effet, les mesures de SIE sont fréquemment analysées à l'aide d'un circuit R+R/Q sans réellement justifier le sens physique de l'emploi du CPE. Le Power Law montre que l'utilisation permet de caractériser les inhomogénéités de volume du film d'oxyde et corrèle les paramètres du CPE avec les propriétés physiques du film ^[100].

Relativement simple, avec quatre paramètres, si f est compris entre f_0 et f_δ , ce mo-

dèle permet de justifier l'utilisation empirique d'un circuit R/Q pour caractériser le film passif. De plus, il permet de calculer l'épaisseur du film d'oxyde ^[101] par l'intermédiaire de la détermination du profil. Les mesures ont été corrélées avec des mesures d'épaisseur par XPS effectuées par ailleurs. Cependant, l'influence du transport de matière n'est pas prise en compte dans ce modèle.

2.2.3 Calcul de diffusion/migration selon M. Vorotyntsev

En parallèle de ces modèles, M. Vorotyntsev a développé au cours des années 1990 et jusqu'au début des années 2000, un modèle basé sur le calcul du transport de matière dans un film conducteur mixte, ionique et électronique ^[102]. Initialement utilisé pour la description d'un système métal/film polymère électroactif/solution sans prendre en compte les effets d'accumulation de charges aux interfaces, il a été étendu aux systèmes composés d'un substrat métallique recouvert d'une fine couche d'oxyde. Cette couche est considérée comme conductrice avec deux porteurs de charge ^[103]. Le modèle est dérivé de la résolution des équations de Nernst-Planck-Einstein avec différentes conditions limites selon les systèmes suivants :

- électrolyte 1 / film / électrolyte 2
- métal 1 / film / métal 2
- métal / film / électrolyte

Le film passif correspond au 3^{ème} cas. En ne considérant pas l'influence de la charge de surface sur le transport de matière, le calcul conduit à l'impédance du système, équation 2.14 ^[102].

$$Z = Z_{e/f} + \frac{\Delta R_f}{\nu} (\coth(\nu) + (t_e - t_i)^2 \tanh(\nu)) + Z_{f/m} \quad (2.14)$$

En modifiant un peu le formalisme et en introduisant des constantes de temps τ_1 et τ_2 , on peut modifier la forme de l'impédance, équation 2.15 ^[104].

$$Z = Z_{s/f} + \frac{R_1}{\sqrt{j\omega\tau_1}} \coth\left(\sqrt{j\omega\tau_1}\right) + \frac{R_2(t_e - t_i)^2}{\sqrt{j\omega\tau_2}} \tanh\left(\sqrt{j\omega\tau_2}\right) + Z_{f/m} \quad (2.15)$$

R_i représentant la résistance à la diffusion de l'espèce i , τ_i la constante de temps associée, $Z_{s/f}$ l'impédance de l'interface solution/film, t_e le nombre de transport des électrons et t_i le nombre de transport des ions, avec $t_e + t_i = 1$. Dans ce modèle, les charges portées par les défauts dans le film passif sont compensées par un déplacement d'électrons. Le cas de l'équation 2.15 correspond aux conditions limites métal / film / électrolyte. Les deux fonctions hyperboliques (tangente et cotangente) sont présentes car les deux types de condition limite sont présentes aux deux interfaces.

Le principal avantage est que ce modèle permet de décrire un grand nombre de systèmes de revêtements conducteurs. Le film passif est considéré uniquement comme un cas particulier du système répondant aux conditions limites métal / film / électrolyte. De plus, cette impédance peut être réutilisée dans d'autres modèles car elle ne prend en

compte aucune réactivité interfaciale spécifique.

2.2.4 *Point Defect Model - PDM*

Le PDM est l'un des principaux modèles prédictifs de la passivation. Il est utilisé pour décrire l'entretien du film et sa rupture. Ce modèle a évolué au cours de ces trente dernières années. Il est utilisé pour décrire le film à l'état stationnaire avec le milieu ^[105], la corrosion localisée ou encore la photo-inhibition de la piqûration ^[106]. Actuellement, le PDM-III prend aussi en compte l'existence d'un film externe de type hydroxyde ^[107]. Un certain nombre d'hypothèses ont été faites lors de la mise au point de ce modèle.

- Le film passif est généralement formé de deux couches, une couche barrière contenant des défauts (des lacunes cationiques, des lacunes anioniques ou bien des cations interstitiels) et une couche "ne contenant pas de défaut" issue de la précipitation de cations en surface, figure 2.12 ^[108].
- La force du champ électrique est constante dans le film et ne varie pas avec le potentiel. Ainsi, la variation de potentiel dans le film est linéaire avec la distance.
- Le potentiel subit un saut au passage des interfaces m/bl (metal/barrier layer) et bl/ol (barrier layer / outer layer).
- Le saut à l'interface m/bl varie linéairement avec le pH et avec la tension appliquée.
- Les réactions qui ont lieu aux interfaces peuvent être classées en deux catégories, les réactions qui conservent le réseau (donc les frontières) ou bien les réactions qui ne conservent pas le réseau.
- Le film se dissout (chimiquement et électrochimiquement) à l'interface f/s
- Pour un film formé anodiquement, l'état d'équilibre en termes d'épaisseur et de courant est atteint quand le potentiel atteint celui de formation du film. L'état d'équilibre peut être dynamique quand la vitesse de formation et la vitesse de dissolution du film sont identiques
- Les ions oxygène sont insérés dans le film par l'intermédiaire de l'interface bl/s selon la réaction (6) de la figure 2.12.

Dans le PDM-III, l'impédance totale se décompose donc en trois termes, l'impédance de la couche barrière (passive) - indexée *bl*, l'impédance de la couche externe (non passive), outer layer - indexée *ol*, et l'impédance de la solution qui est composée d'une résistance d'électrolyte. Il faut dissocier deux cas en fonction de la morphologie de la couche externe. Ces deux cas sont présentés dans la figure 2.13. Dans les deux cas, Q_{bl} caractérise le comportement capacitif de la couche barrière, cela correspond à l'impédance non-faradique de cette couche. Compte tenu de la distribution de constantes de temps en surface, un CPE est utilisé. Dans le cas présent, une distribution surfacique est envisagée. Cependant, une distribution volumique pourrait être considérée, voir partie 2.2.2. Z_f est l'impédance faradique calculée, W est l'impédance de Warburg caractérisant le transport de matière dans l'oxyde (migration ici), Z_e représente le comportement semi-conducteur de l'oxyde, R_{ol} et $Z_{C_{ol}}$ correspondent à la réactivité de la couche externe

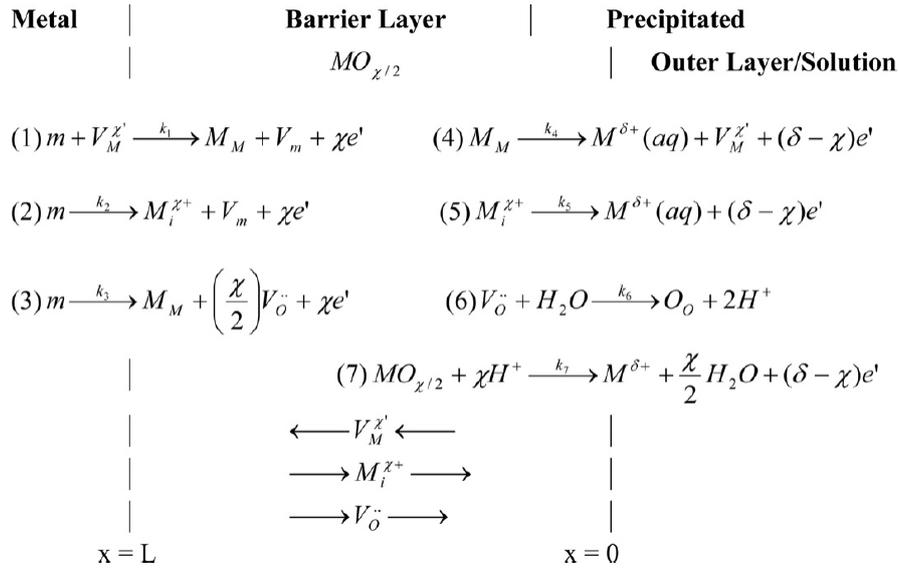


FIGURE 2.12 – Résumé des équations de formation/consommation de défaut aux interfaces. $V_M^{\chi'}$ \equiv lacune cathionique, ν_m \equiv lacune dans le substrat métallique, $M_i^{\chi\bullet}$ \equiv cation interstitiel, $V_O^{\bullet\bullet}$ \equiv lacune d'oxygène, $M^{\delta+}(aq)$ \equiv cation à l'interface bl/s, M_M \equiv cation en position cationique dans le sous-réseau métallique, O_O \equiv ion oxygène en position oxygène dans le sous-réseau oxygène, $MO_{\chi/2}$ \equiv couche barrière stœchiométrique de l'oxyde.

(*outer layer*), pour finir R_s est la résistance de la solution. Z_e peut prendre différentes formes. Lors de l'étude des oxydes de zirconium [109], une résistance est utilisée. Dans le cas de l'oxyde de fer avec une couche externe poreuse, Sharifi-Asl *et al.* utilisent une impédance calculée à partir du modèle de Young. L'utilisation de l'impédance de Young, cf. 2.2.1, est directement issue du MCM. Néanmoins, dans l'hypothèse où la migration est prédominante dans le film d'oxyde, Sharfi et al. montrent que le gradient de conductivité est négligeable, donc le modèle de Young conduit à une impédance dont la structure est celle d'un circuit R/C [107].

Le calcul de l'impédance faradique est basé sur la corrélation entre la dérivée temporelle de l'épaisseur et le flux de défauts dans l'oxyde. En effet, la formation/consommation de défauts induit la formation/destruction du film. L'enchaînement des réactions faradiques aux interfaces est donc limité par le transport de lacunes dans l'oxyde. Le flux de ces lacunes est calculé grâce aux équations de Nernst-Planck, en supposant que le transport est majoritairement dû à la migration issue de la présence du champ.

Le principal inconvénient du PDM est qu'une grande partie des informations est issue de l'analyse des données de spectroscopie d'impédance électrochimique. Or le PDM semble sur-paramétriser le système. En effet, une série de mesures de SIE s'étend, souvent sur six ou sept décades. Avec dix points par décade, cela représente soixante-dix points. D'autre part, sans compter les paramètres cinétiques utilisés dans le calcul de l'impédance faradique et en considérant le cas le plus simple pour l'impédance Z_e , à savoir une

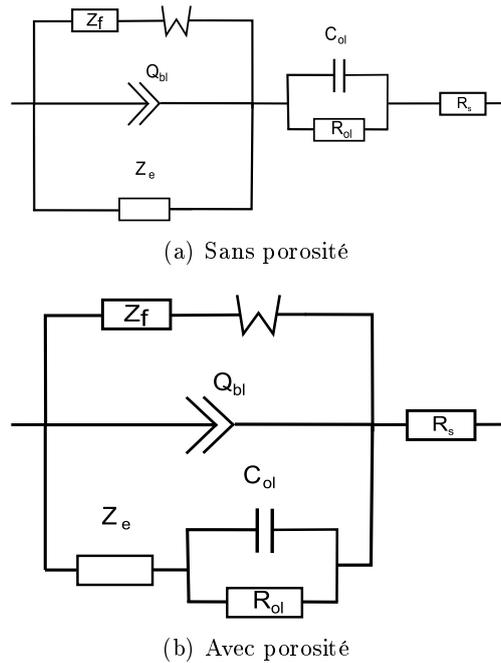


FIGURE 2.13 – Schémas électroniques équivalents utilisés dans le PDM en tenant compte d'une couche externe avec ou sans porosité

résistance, le modèle comprend sept paramètres. Le nombre de paramètres nécessaires pour caractériser l'impédance faradique dépend bien sûr du système car le nombre et la nature des réactions diffèrent. Dans le cas du fer ^[107], ou dans le cas du zirconium ^[109] plus de 6 paramètres sont nécessaires à la modélisation.

Cette grande quantité de paramètres (13) conduit à des difficultés de résolution mathématique qui ont conduit l'équipe de D. D. Macdonald à développer un algorithme de résolution, inspiré de l'algorithme génétique, le GDEA pour *Genetically inspired, Differential Evolution Algorithm*. Selon les auteurs, cet algorithme permet d'améliorer la qualité mathématique des analyses de manière significative ^[107]. Cependant, malgré une méthode de résolution efficace, le PDM utilise toujours 13 paramètres pour analyser une courbe contenant seulement 70 points sachant que d'autres modèles utilisent nettement moins de paramètres pour caractériser le même type de système. Sans une analyse de la déviation des paramètres, il est difficile d'avoir pleinement confiance dans l'analyse mathématique des résultats et donc dans la corrélation avec les grandeurs physiques. Or la déviation n'est pas présentée.

Le PDM a servi de base à d'autres modèles au cours des vingt dernières années. On peut citer notamment, le *Mixed Conducting Model*, le *Diffusion Poisson Coupled Model* ou encore le *Generalized Model*.

2.2.5 *Mixed Conductiong Model* - MCM

Le *Mixed Conducting Model*, MCM, découle directement du PDM. Les équations considérées aux interfaces sont quasi-identiques, cf. figure 2.12. D'un point de vue conceptuel, M. Bojinov considère que l'impédance décrivant l'interface est la mise en série de trois impédances correspondant au film, l'interface film/électrolyte et à la résistance électrolytique, d'où l'équation 2.16.

$$Z_{tot} = R_e + Z_{Film/e} + Z_{Film} \quad (2.16)$$

R_e est la résistance de l'électrolyte. L'impédance $Z_{Film/e}$ est calculée à partir de la cinétique électrochimique suivant le schéma réactionnel, figure 2.12, réactions (5-7). L'impédance faradique conduit à l'obtention d'expression homogène à une résistance. Cette impédance faradique est mise en parallèle avec une impédance non-faradique (capacité) liée à la charge d'espace qui conduit à une modélisation de type R/C.

Il faut préciser que le MCM s'est développé à partir du PDM mais aussi en parallèle de celui-ci vers la fin des années 1990 et donc plutôt sur la base du PDM-II. Ainsi, contrairement au PDM-II, le MCM intègre séparément la diffusion / migration de lacunes et de défauts interstitiels dans l'oxyde et le comportement électronique (semi-conducteur) de l'oxyde. Cette méthode est reprise puis simplifiée dans le PDM-III. L'hypothèse est que les deux modes de transport participent en parallèle à la conduction dans l'oxyde. Selon l'équation 2.17 [110].

$$Z_{Film} = (Z_{elec}^{-1} + Z_{ion}^{-1})^{-1} \quad (2.17)$$

où Z_{elec} est l'impédance « électronique » du film qui prend en compte un comportement semi-conducteur inhomogène en volume d'après le modèle de Young, cf 2.2.1 et Z_{ion} est l'impédance de transport de défauts dans l'oxyde. Cette impédance est calculée à partir des équations de Framhold et Cook. La résolution des équations différentielles mène à une équation du type :

$$Z_{ion} = R_t + \frac{\sigma_M \tanh(\sqrt{j\omega\tau_M})}{\sqrt{j\omega}} \quad (2.18)$$

R_t , σ_M et τ_M sont réduits à cette forme par homogénéité, mais prennent en compte les paramètres cinétiques interfaciaux. La fonction de transport en \tanh est assimilable à une diffusion restreinte plus connue comme un W_δ . Le choix dans la résolution de la forme de l'impédance est issu des travaux de M. Vorotyntsev. En considérant que le transport de défauts positifs est compensé par celui de défauts négatifs du point de vue de l'électroneutralité (et non des électrons comme Vorotyntsev), la charge et la contre charge ont la même nature. Par conséquent, les conditions limites à l'interface métal/oxyde et oxyde/solution sont identiques. Dans le calcul de Vorotyntsev, cela correspond à un système métal/film/métal. Dans ce cas, Vorotyntsev démontre que la forme de la solution est en \tanh [111,112].

D'un point de vue conceptuel, l'impédance du film, Z_{Film} , correspond à la mise en parallèle d'une impédance non faradique modélisée par le modèle de Young et d'une impédance faradique liée à la réactivité de l'interface métal/film limitée par le transport de matière dans l'oxyde. Quoiqu'il en soit, le résultat de l'impédance totale peut être représenté schématiquement (par homogénéité) par le circuit de la figure 2.14

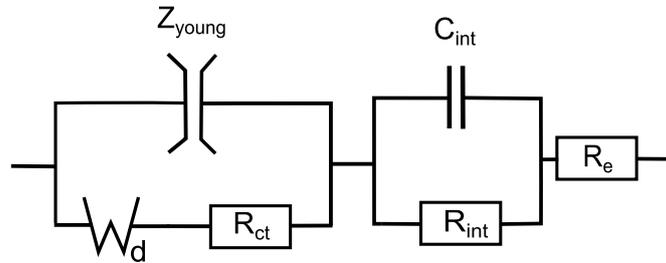


FIGURE 2.14 – Circuit électronique équivalent schématisant l'impédance calculée à partir du MCM

Ce modèle utilise, pour analyser les données de SIE, seulement huit paramètres. L'évolution des paramètres du schéma 2.14 en fonction du potentiel permet d'accéder aux valeurs des paramètres cinétiques ^[113]. De cette façon, les données de SIE ne sont pas sur-paramétrées. Cependant, la détermination des paramètres cinétiques passe par deux régressions et la déviation sur les paramètres est donc importante.

2.2.6 Diffusion Poisson Coupled Model - DPCM

Le *Diffusion Poisson Coupled Model*, DPCM est l'un des derniers modèles dans la lignée du PDM. Ce modèle, développé par C. Bataillon, a pour principal objectif la prédiction du comportement des alliages base fer pour le stockage de déchets nucléaires. La principale différence entre le DPCM et le PDM réside dans le calcul de l'évolution du potentiel dans l'oxyde. Le PDM, comme le MCM, suppose une variation linéaire du potentiel avec la distance dans l'oxyde, alors que le DPCM résout l'équation de Poisson afin de déterminer le profil dans l'oxyde, cf. figure 2.15 ^[114].

L'hypothèse est faite, comme dans le PDM, que le champ dans l'oxyde n'est pas trop important. Par conséquent, le transport au sein de l'oxyde de fer sur le fer pur est calculé par la résolution de l'équation de Nernst-Planck en prenant en compte trois porteurs de charge, $V_O^{\bullet\bullet}$, e^- et $Fe_i^{X\bullet}$, équation 2.19.

$$J_i = -D_i \nabla c_i - z_i \psi D_i c_i \nabla \phi \quad (2.19)$$

où l'indice i réfère à l'élément i , J_i le flux, D_i , le coefficient de transport, C_i la concentration, ϕ le potentiel, $\psi = F/RT$ le rassemblement des constantes usuelles avec la température.

Le couplage entre le calcul du profil du potentiel et les équations de transport rend le calcul mathématique très compliqué. En l'état, et avec nos moyens calculatoires, ce

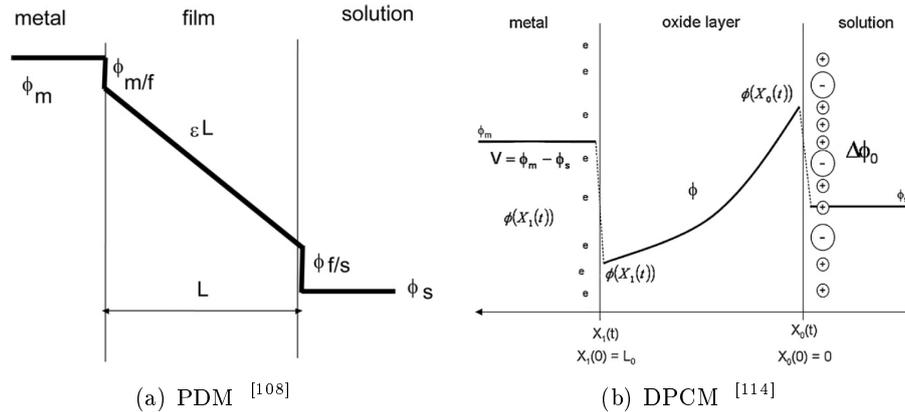


FIGURE 2.15 – Profil de potentiel du système Solution / Oxyde / Métal. Attention, les conventions des deux auteurs sont différentes concernant la place de chacun des éléments du système

modèle est inutilisable dans cette étude. D'autre part, ce modèle est construit pour la détermination de matériaux passivables mono-élémentaires, comme le fer dans certaines conditions.

2.2.7 Generalized Model, GM

Les modèles prédictifs précédents ont été développés sur la base de métaux passivables mono-élément et ne prennent donc pas en compte les alliages. En effet, le PDM et le MCM, bien qu'appliqués à des alliages, simplifient toujours le système pour ramener celui-ci à un équivalent mono-métallique selon son comportement dominant et n'est appliqué que sur le fer pur. Le GM est construit sur la base des précédents modèles et notamment du PDM en ne faisant aucune simplification sur les réactivités interfaciales et donc en considérant l'intégralité des équations. Le GM s'intéresse tout particulièrement à la croissance du film ^[115]. Le schéma réactionnel est présenté en figure 2.16.

Le schéma prend en compte un grand nombre de réactions interfaciales.

— A l'interface métal/oxyde

- (a) Insertion de cations dans une lacune cationique
- (b) Formation de lacunes d'oxygène
- (c) Insertion de cations dans un site interstitiel de l'oxyde

— A l'interface oxyde/électrolyte

- (d) Dissolution cationique avec création de lacunes
- (e) Formation de lacunes cationiques
- (f) Dissolution de cations en position interstitielle
- (g) Croissance de l'oxyde par réaction d'un cation interstitiel avec H_2O
- (h) Insertion d'oxygène par remplacement d'une lacune d'oxygène

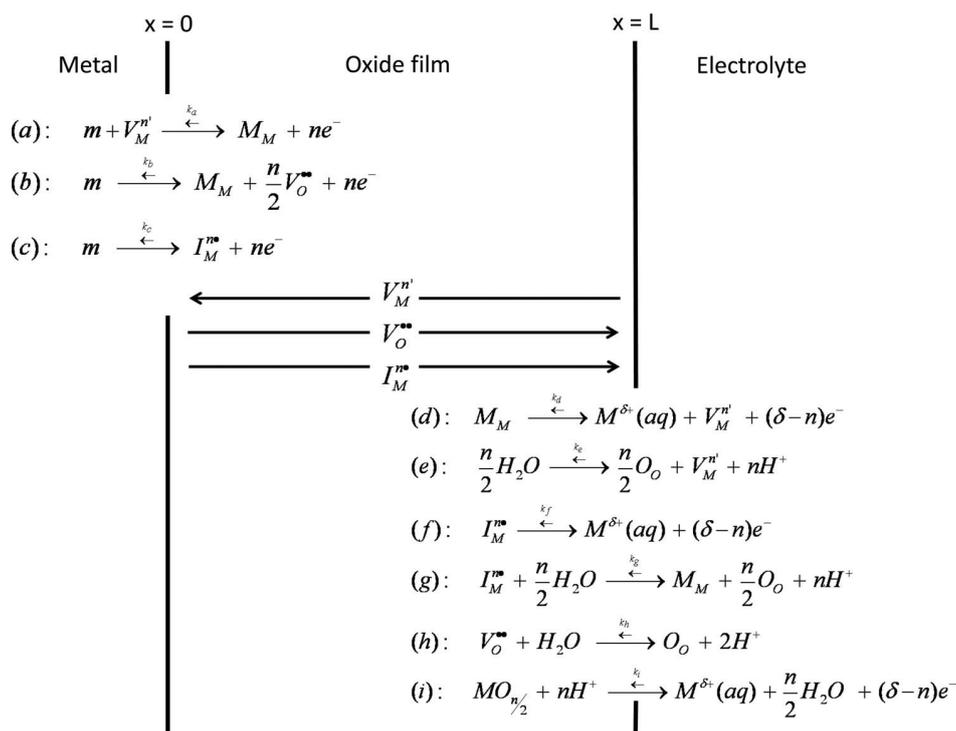


FIGURE 2.16 – Schéma décrivant la réactivité aux interfaces et les processus de transport dans un système métal/oxyde/électrolyte durant la croissance de l’oxyde, notation de Kröger-Vink [115].

(i) Dissolution électrochimique de l’oxyde

La prise en compte de l’intégralité des réactions rend la résolution mathématique complexe. Cependant, la principale différence porte sur le traitement du champ de potentiel au sein de l’oxyde. Dans le cas du PDM, le profil de potentiel est linéaire avec la distance (par hypothèse), à pente constante et suit une loi linéaire avec le pH. Dans le GM, le potentiel varie toujours linéairement mais la valeur de la pente n’est plus constante avec l’épaisseur, ce qui revient à considérer une évolution temporelle du gradient de potentiel avec l’épaisseur cf. figure 2.17.

Le passage d’un état stationnaire à un état non stationnaire du système induit une nouvelle différence de potentiel entre le métal et la solution. Cette nouvelle différence de potentiel entraîne une variation du champ dans l’oxyde (champ bleu sur la figure 2.17). L’équilibre portant sur la force du champ dans l’oxyde, l’épaisseur change (augmente dans l’exemple) jusqu’à retrouver sa valeur d’équilibre. Ainsi durant la période transitoire, la force du champ est fonction du temps. En termes de transport, tout comme le PDM, ce modèle utilise les équations de Nernst-Planck, cf. équation 2.19.

Ce modèle a été développé afin de modéliser et prédire la cinétique de croissance du film d’oxyde composé de plusieurs éléments métalliques en fonction du temps. Cependant, la complexité calculatoire de la résolution des équations pose problème quant à la détermination d’une fonction d’impédance théorique. Par conséquent, il ne pourra pas être utilisé dans cette étude.

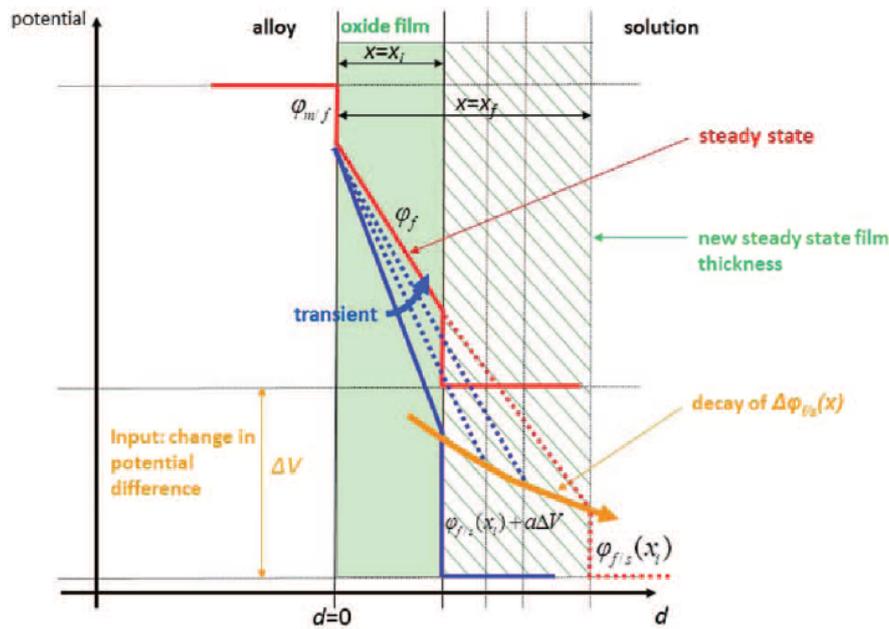


FIGURE 2.17 – Evolution du potentiel dans l'oxyde en fonction de l'épaisseur de l'oxyde et donc du temps ^[116]

2.3 Conclusions

L'étude de la corrosion des métaux passivables, et notamment des aciers de type AISI 316L, passe par l'analyse du comportement semi-conducteur du film passif. Ce comportement permet d'accéder à sa structure, par l'analyse qualitative des tracés de Mott-Schottky, ainsi qu'à sa défectuosité et à sa conductivité, par l'analyse quantitative et la détermination de la densité de porteurs de charge. En effet, une densité de porteurs de charge élevée induit une meilleure conductivité. Toutefois, si ces défauts (porteurs de charge) proviennent uniquement d'une évolution de la morphologie, ils ont une influence significative sur l'état stationnaire du film d'oxyde. L'étude de la réactivité électrochimique montre que plus la densité de porteurs de charge est importante, plus le courant de passivation est élevé. D'après le PDM, les réactivités électrochimiques (formation et dissolution du film) se déroulant aux interfaces font intervenir la formation / consommation de défauts, ceux-ci se déplaçant par diffusion / migration entre les deux interfaces. Dès lors, plus le nombre de défauts est grand, plus les cinétiques réactionnelles sont rapides, d'où un courant d'entretien du film passif plus élevé.

L'augmentation de la densité de porteurs de charge par une évolution de la morphologie induit donc deux effets antagonistes. Une solution envisagée, par ailleurs, est d'insérer des porteurs de charge n'induisant pas de défaut, ou du moins des défauts très peu mobiles, mais quoi qu'il en soit, la compréhension et la corrélation entre les propriétés semi-conductrices et la réactivité électrochimique sont primordiales.

De nombreux modèles existent dans la littérature. Les modèles descriptifs, spécifiques

à la SIE, utilisent peu de paramètres et ne prennent que rarement en compte le transport de matière de lacune dans l'oxyde. A l'opposé, les modèles prédictifs considèrent de nombreux phénomènes physico-chimiques (dont le transport de défauts dans l'oxyde) et donc utilisent un grand nombre de paramètres. Dans ce document, une méthode de sélection basée sur la complémentarité des modèles descriptifs et prédictifs permet de déterminer objectivement la nécessité de la prise en compte du transport de matière dans la modélisation descriptive des spectres d'impédance électrochimique en évitant le sur-paramétrage. Cette méthode est validée sur un matériau modèle dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Techniques expérimentales et méthodologie d'analyse

Sommaire

3.1	Conditions et montages expérimentaux	40
3.1.1	Electrolytes utilisés	40
3.1.2	Montages	40
3.2	Méthodes stationnaires	41
3.2.1	Mesure du potentiel en circuit ouvert	41
3.2.2	Chronoampérométrie	41
3.2.3	Voltampérométrie linéaire : courbes intensité-potentiel	42
3.3	Méthodes dynamiques	43
3.3.1	Spectroscopie d'impédance électrochimique	43
3.3.2	Mesure de capacité différentielle par la méthode de Mott-Schottky - MS	47
3.4	Caractérisation de surface - Spectrométrie Photoélectronique X - XPS	51
3.5	Méthode sélective d'analyse des spectres d'impédance électrochimique	54
3.6	Protocoles Expérimentaux	57
3.7	Conclusions	59

La mise en place d'une méthode sélective de caractérisation du film passif basée sur la complémentarité des modèles descriptifs et prédictifs nécessite l'utilisation de différentes méthodes électrochimiques (stationnaire et dynamique) de caractérisation de surface. La description de ces méthodes est faite préalablement à la présentation des protocoles utilisés dans cette méthodologie.

3.1 Conditions et montages expérimentaux

3.1.1 Electrolytes utilisés

L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de sulfate de sodium ($10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), acidifiée par ajout d'acide sulfurique (H_2SO_4) pour obtenir des concentrations de 10^{-1} M , 10^{-2} M et 10^{-3} M . Les solutions à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont obtenues à partir de la solution à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Concentration	Erreur	pH mesuré
10^{-1}	$\pm 2.6\%$	1.05
10^{-2}	$\pm 2.83\%$	2.16
10^{-3}	$\pm 2.78\%$	3.06

TABLE 3.1 – Correspondance concentration/pH pour les solutions utilisées, l'erreur de la mesure du pH est négligeable devant l'erreur de mesure

Comme les valeurs d'erreurs sont faibles, et par souci de simplification, les trois solutions seront référencées comme étant à pH 1, 2 et 3 dans la suite. Ces valeurs de pH sont inférieures à celle observée en pile ($pH > 3$) mais correspondent à des solutions plus agressives afin d'exacerber les phénomènes.

3.1.2 Montages

Le montage utilisé pour les mesures électrochimiques est un montage standard à trois électrodes, cf. figure 3.1. L'électrode de travail est constituée, en fonction des cas, d'une plaque de chrome pur d'une épaisseur de 2 mm ($> 99.7\%$ de chez Goodfellow®) ou d'une plaque d'acier AISI 316L d'une épaisseur de 100 μm . La surface de l'électrode de travail est de 0.5 cm^2 . La contre-électrode est constituée d'une plaque de platine de 25 mm^2 . Bien que cette surface soit inférieure à celle de l'électrode de travail, les réactions se déroulant à la surface de la contre électrode ne sont pas limitantes. L'électrode de référence est une électrode au sulfate mercurieux fournie par Radiometer®, placée dans une allonge réfrigérée (contenant une solution de K_2SO_4 saturé) pour les expérimentations à $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $0 \text{ V}_{\text{NHE}} = -0.650 \text{ V}_{\text{MSE}}$. À $80 \text{ }^\circ\text{C}$, l'électrode de référence est placée le plus près possible de l'électrode de travail afin d'éviter les pertes ohmiques. Toutes les mesures ont été effectuées avec un potentiostat Gamry Reference 600™.

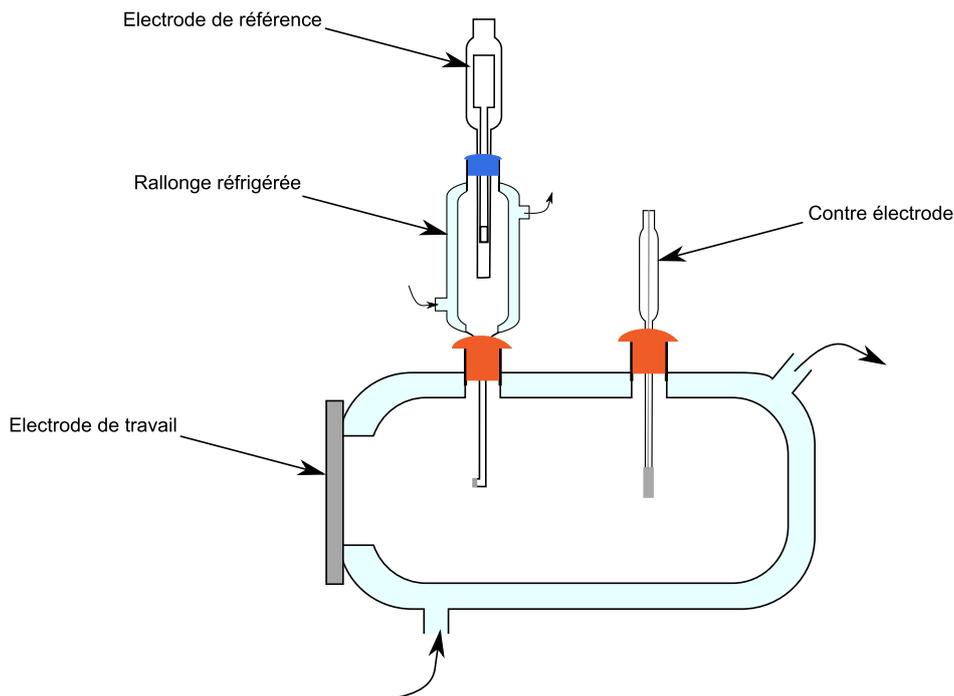


FIGURE 3.1 – Schéma du montage expérimental

3.2 Méthodes stationnaires

3.2.1 Mesure du potentiel en circuit ouvert

Le potentiel en circuit ouvert, ou potentiel libre (*Open circuit Potential* - OCP), est le potentiel mixte auquel le courant anodique et le courant cathodique sont égaux en valeur absolue. Il caractérise la noblesse du matériau et son évolution nous renseigne sur la stationnarité du système en fonction du temps, ce qui est nécessaire pour effectuer des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique notamment.

3.2.2 Chronoampérométrie

Cette technique consiste à mesurer l'évolution temporelle du courant à un potentiel imposé. Cela permet non seulement de déterminer le courant stationnaire pour un système à un potentiel donné, mais aussi de calculer la coulométrie par intégration de l'aire sous la courbe afin de connaître la quantité d'électrons, Q , qui a circulé pendant le temps de polarisation grâce à l'équation 3.1.

$$Q = \int_0^t I(t)dt \quad (3.1)$$

Grâce à l'équation de Faraday, il est possible de calculer la quantité de matière

produite ou consommée, équation 3.2.

$$m = \frac{QM}{Fz} \quad (3.2)$$

avec m la masse produite, M la masse molaire du composé, F la constante de Faraday, z , le nombre d'électrons lors de la réaction élémentaire.

3.2.3 Voltampérométrie linéaire : courbes intensité-potentiel

La voltampérométrie linéaire permet de tracer la caractéristique courant / tension d'un système, appelée courbe de polarisation. Une vitesse de balayage suffisamment lente en potentiel permet d'assurer la réversibilité des échanges électrochimiques et donc la stationnarité du système. La mesure du courant permet d'observer, ainsi, la réactivité globale du système. Dans le cas de l'étude de la passivation, et plus généralement en corrosion, le courant est représenté en échelle logarithmique. En effet, en considérant des cinétiques tafeliennes, le courant suit une loi exponentielle ce qui correspond à une droite dans ce mode de représentation, le coefficient directeur étant relié aux constantes cinétiques des réactions. Pour l'étude de la passivation, les courbes de polarisation linéaire permettent d'identifier le domaine actif (pic d'activité) ainsi que le domaine passif (plateau correspond au domaine de faible courant, de l'ordre du $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$).

L'exemple du chrome pur à pH 2, 30 °C est présenté dans la figure 3.2. Sur cette figure, le pic d'activité se situe autour de $-1.1 V_{\text{MSE}}$, il est suivi du plateau passif compris entre $-0.9 V_{\text{MSE}}$ et environ $0.4 V_{\text{MSE}}$. L'augmentation du courant pour les potentiels supérieurs correspond dans un premier temps à la zone de transpassivation attribuée à l'oxydation du $\text{Cr}^{\text{III}+}$ en $\text{Cr}^{\text{VI}+}$, qui se déroule vers $0.360 V_{\text{MSE}}$ [108]. D'après l'équation de Nernst, l'eau s'oxyde à partir de $0.480 V_{\text{MSE}}$. Ces deux valeurs ne prennent pas en compte des éventuelles surtensions et/ou limitations cinétiques. Ainsi, les deux phénomènes coalescent sur la figure 3.2 un peu avant $0.5 V_{\text{MSE}}$.

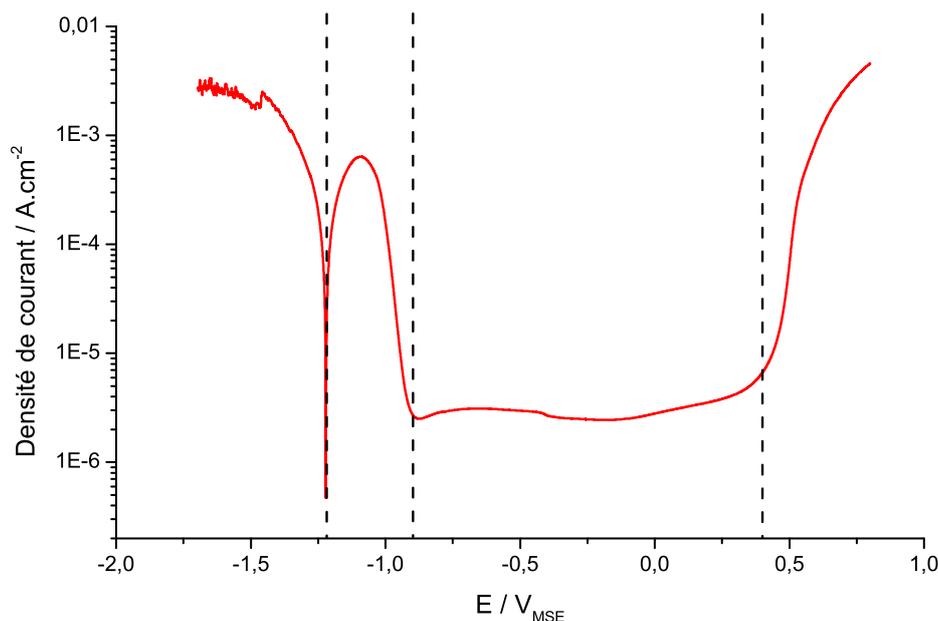


FIGURE 3.2 – Exemple de courbe de polarisation du chrome pur effectuée après une polarisation cathodique à $-1.6 V_{MSE}$ pendant 10 min à pH 2 et à $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ en milieu désaéré

3.3 Méthodes dynamiques

3.3.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette technique consiste à appliquer une excitation périodique de faible amplitude à un système électrochimique. L'excitation peut porter sur le potentiel ou le courant de manière réciproque. Si l'on considère une caractéristique de type tafélienne, le principe de la SIE est résumé dans la figure 3.3.

Dans le cas de l'impédance électrochimique, le signal d'entrée est une sinusoïde d'amplitude et de fréquence connue. Si l'amplitude est assez faible, le système peut être considéré comme linéaire. Pour un système linéaire, si le signal d'entrée est une sinusoïde d'amplitude et de fréquence donnée alors le signal de sortie est une sinusoïde à la même fréquence mais d'amplitude différente et déphasée. Dès lors, l'analyse du signal peut être faite grâce aux théories de traitement du signal utilisées en électronique notamment (transformée de Laplace, transformée de Fourier, représentation de Nyquist, de Bode, de Black...). Afin d'effectuer les mesures d'impédances, il est nécessaire que le système soit stationnaire, linéaire et invariant dans le temps. La linéarité est vérifiée de par l'utilisation d'une faible amplitude, la stationnarité et l'invariance sont assurées par la mesure d'OCP précédent la mesure d'impédance.

De manière plus spécifique, le balayage en fréquence permet d'exciter le système à différentes fréquences et donc de découpler les phénomènes se déroulant à l'interface en fonction de leurs constantes de temps. Ainsi, les hautes fréquences correspondent le plus souvent aux phénomènes capacitifs (non-faradiques), les moyennes fréquences aux

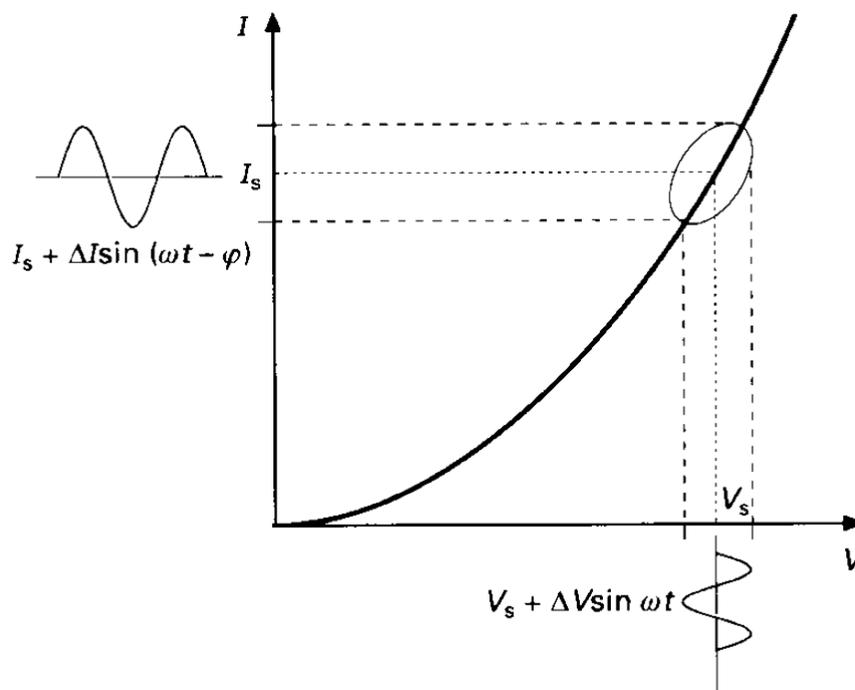


FIGURE 3.3 – Schéma de principe de la SIE gabrielliTI94

transferts de charges (faradiques) et les basses fréquences aux phénomènes diffusionnels. Cette classification n'est pas absolue bien évidemment et correspond à une appréciation générale de la méthode.

Deux grandes méthodes co-existent afin d'analyser les spectres d'impédance électrochimique. La première méthode consiste à effectuer les calculs de cinétique électrochimique, résoudre les équations différentielles (souvent dans le domaine de Laplace) en tenant compte des limitations éventuelles par le transport de matière à partir du mécanisme réactionnel complet. Ce calcul mène à l'impédance faradique théorique en fonction de la fréquence et des paramètres cinétiques. Parfois, cette impédance est décomposée en une impédance pour la réaction anodique et la réaction cathodique. Dans le cas d'un film passif, l'impédance cathodique n'est souvent pas prise en compte. Le courant total est décomposé en un courant faradique (avec transfert de charge direct) et un courant non faradique provenant de l'accumulation de charges en surface. L'addition de ces deux courants conduit à la mise en parallèle de l'impédance faradique et de l'impédance non faradique, cf. figure 3.4.

L'impédance non faradique correspond à un comportement capacitif. Dans le cas d'une distribution de constante de temps, un élément à phase constante (CPE) est utilisé. Cette méthode est couramment appliquée [117,118]. Son inconvénient est l'aspect calculatoire. De plus, la prise en compte d'un très grand nombre de phénomènes peut induire un sur-paramétrage du système par rapport aux phénomènes réellement observables par impédance.

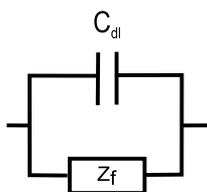


FIGURE 3.4 – Schéma électronique équivalent utilisé pour caractériser une interface électrochimique, C_{dl} représente la capacité de double couche (impédance non-faradique) et Z_F l'impédance faradique

Le regroupement de paramètres cinétiques peut souvent conduire, par homogénéité, à une analogie électronique. Afin de faciliter la représentation conceptuelle, les schémas électroniques sont très souvent utilisés. Cette deuxième méthode considère de manière globale l'interface sur la base d'analogie électronique 3.4. En considérant toujours la dissociation entre le courant faradique et non faradique, l'impédance de transfert de charges est considérée comme étant une résistance. Il est possible de l'adapter en fonction des cas. Une électrode métallique recouverte d'un revêtement isolant poreux peut ainsi être modélisée par un circuit du type $C/(R+C/Z_f)$ [119]. Un schéma plus complexe est utilisé pour un système composé d'une couche poreuse et d'une couche dense, cf figure 3.5. Cette méthode n'est pas construite sur une connaissance fine du mécanisme réactionnel, mais sur une compréhension globale de l'interface.

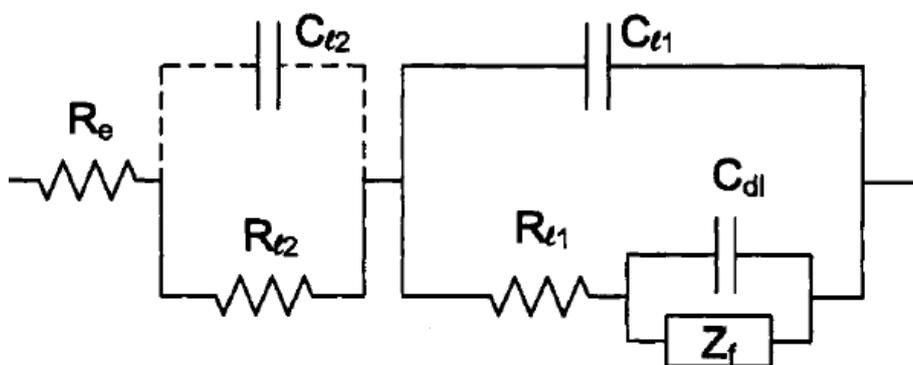


FIGURE 3.5 – Schéma électronique équivalent pour une électrode revêtue de deux couches [119]

L'impédance faradique peut être réduite à une résistance de transfert de charges dans le cas d'une électrode uniformément accessible (sans phase adsorbée) pour une réaction en une seule étape dépendant uniquement du potentiel, sans limitation par le transport de matière [119]. Dans le cas d'une limitation par le transport de matière, la résistance faradique est mise en série avec un terme de diffusion, figure 3.6. Cette impédance de diffusion est issue de la résolution des équations de Fick. Trois impédances (principales)

de diffusion ont été calculées en fonction des différentes conditions limites. Ces trois impédances sont résumées dans la figure 3.7.

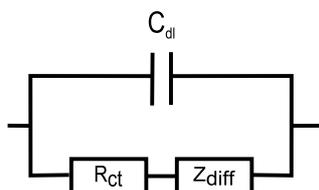


FIGURE 3.6 – Exemple de schéma électronique équivalent pour caractériser une réactivité interfaciale simple limitée par le transport de matière [119,120]

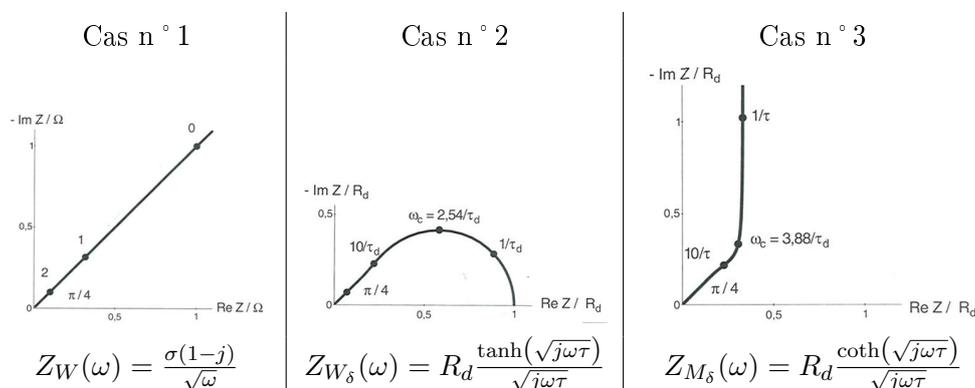


FIGURE 3.7 – Présentation des trois impédances de diffusion, où σ est le paramètre de transport de Warburg en $\Omega\text{s}^{-1/2}$, R_d en Ω et τ en s représentent, respectivement la résistance de diffusion et la constante de temps de diffusion dans les cas 2 et 3 [120].

- Cas n° 1 : La diffusion semi-infinie considère que la concentration C est égale à la concentration initiale (C^*) à une distance infinie de l'interface, soit $C^* = C(\infty)$
- Cas n° 2 : La diffusion-convection (ou limitée) considère que la concentration C est égale à la concentration initiale (C^*) à une distance finie, δ , de l'interface, soit $C^* = C(\delta)$ avec δ l'épaisseur de la couche diffuse.
- Cas n° 3 : La diffusion restreinte considère que la diffusion se passe dans une couche limitée d'épaisseur δ et que l'une des parois est imperméable à l'espèce diffusante.

Cette méthode de traitement a pour avantage d'être directement utilisable avec la majorité des logiciels commerciaux, d'être plus facile à prendre en main et de permettre une compréhension plus visuelle des systèmes. L'inconvénient de celle-ci réside dans les hypothèses implicites qui sont faites lors du traitement des données (réactivité interfaciale simple, absence d'espèce adsorbée, électrode uniformément accessible...).

L'analyse des spectres d'impédance se fait par minimisation de la fonction erreur. La définition de cette fonction est importante car différentes méthodes sont présentes dans

la littérature ^[121]. Il est préconisé d'utiliser une pondération avec la fonction 3.3.

$$Erreur = \sum \frac{(Z_{r,exp} - Z_{r,cal})^2}{Z_{r,exp}^2 + Z_{i,exp}^2} + \frac{(Z_{i,exp} - Z_{i,cal})^2}{Z_{r,exp}^2 + Z_{i,exp}^2} \quad (3.3)$$

où l'indice r fait référence à la partie réelle, i à la partie imaginaire, exp aux points expérimentaux et cal aux points calculés.

Cette fonction erreur peut aussi être utilisée avec l'admittance en substituant les Z par des Y . Comme l'impédance est plus élevée en basse fréquence, l'analyse par minimisation de l'erreur selon cette expression induira un résultat privilégiant la basse fréquence. L'utilisation d'une fonction erreur basée sur l'admittance entraîne le comportement inverse car $Y = 1/Z$.

Guillote propose l'utilisation de la fonction 3.4, avec les mêmes notations ^[122]. Celle-ci correspond à la multiplication, en chaque point, de l'erreur sur l'impédance avec l'erreur sur l'admittance. Comme la norme de l'impédance est égale à l'inverse de la norme de l'admittance, la pondération disparaît. De cette façon, les hautes et les basses fréquences ont un poids équivalent dans la fonction erreur.

$$Erreur = \sum ((Z_{r,exp} - Z_{r,th})^2 + (Z_{i,exp} - Z_{i,cal})^2) \times ((Y_{r,exp} - Y_{r,th})^2 + (Y_{i,exp} - Y_{i,cal})^2) \quad (3.4)$$

La démocratisation du matériel et des moyens d'analyse des données a entraîné une augmentation croissante de l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Cependant, il est nécessaire de garder à l'esprit l'intégralité des hypothèses (spécifiques à chaque cas) lors de l'utilisation de la méthode dite des schémas électroniques équivalents. D'autre part, la prise en compte de l'intégralité des phénomènes avec un calcul systématique de l'impédance électrochimique peut induire un sur-paramétrage des systèmes.

3.3.2 Mesure de capacité différentielle par la méthode de Mott-Schottky - MS

Cette technique est développée pour l'étude du comportement semi-conducteur des matériaux. Particulièrement adaptée à l'étude des semi-conducteurs cristallins, par extension, elle est aussi utilisée pour l'étude des films passifs. La capacité mesurée sur de tels systèmes est principalement due à la charge d'espace, cf. partie 2.1. Le principe de base repose sur la mesure mono-fréquentielle d'impédance électrochimique, cf. partie 3.3.1, cependant, à cause de la distribution de constantes de temps, une analyse multi-fréquentielle est nécessaire.

Le cas de l'électrode bloquante est modélisé par une pure capacité, équation 3.5, la valeur se déduit facilement de la partie imaginaire de l'impédance selon l'équation,

3.6.

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad (3.5)$$

donc

$$C = -\frac{1}{2\pi f \operatorname{Im}(Z)} \quad (3.6)$$

Le cas d'une électrode non-bloquante revient à considérer une impédance non-faradique purement capacitive et une impédance faradique Z_f , l'impédance totale s'écrit comme ceci :

$$Z = \frac{Z_f}{1 + j\omega C Z_f} = \frac{Z_f}{1 + (\omega C Z_f)^2} - j \frac{\omega C Z_f^2}{1 + (\omega C Z_f)^2} \quad (3.7)$$

d'où

$$\operatorname{Im}(Z) = -\frac{1}{\omega C + \frac{1}{\omega C Z_f^2}} \quad (3.8)$$

En prenant des ordres de grandeur, $\omega = 6000$ ($f \sim 1000\text{Hz}$) et $C = 10^{-6}\text{F}$:

$$\frac{1}{\omega C} \sim 150\Omega \quad (3.9)$$

Dans le cas simple où Z_f est indépendant de la fréquence et si $Z_f \gg 150\Omega$. Alors :

$$C = -\frac{1}{2\pi f \operatorname{Im}(Z)} \quad (3.10)$$

Cette condition est souvent remplie dans le cas d'un système passif. Dans le cas où Z_f dépend de la fréquence, le choix de la fréquence utilisée pour effectuer la mesure est très important. Il est nécessaire de s'assurer que la fréquence choisie n'appartienne pas au domaine du transfert de charges mais bien au domaine d'excitation de la charge d'espace ^[123]. En pratique, la fréquence choisie appartient plutôt aux hautes fréquences afin d'avoir un comportement le plus proche de l'électrode bloquante. Dans la littérature, différentes valeurs sont utilisées comme 1842 Hz ^[81], 1000 Hz ^[84, 87, 88, 93, 124, 125], 500 Hz ^[126], 100 Hz ^[94], 5 Hz ^[127], 1 Hz ^[128]. Le choix de la fréquence se fait parfois en traçant la capacité en fonction de la fréquence en utilisant la formule 3.6 ^[11].

Ainsi, en répétant la mesure mono-fréquentielle à différents potentiels, il est possible d'obtenir l'évolution de la capacité en fonction du potentiel et d'utiliser la formule de Mott-Schottky si le système est en déplétion, cf partie 2.1.

Dans le cas d'une électrode idéale, cette technique est facilement applicable. Cependant, dans de nombreux cas, l'impédance non faradique ne peut pas être directement assimilée à une capacité. Une distribution de constantes de temps en surface conduit à la substitution de la capacité interfaciale par un élément à phase constant (CPE), dont l'impédance est rappelée par l'équation 3.11.

$$Z_Q = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (3.11)$$

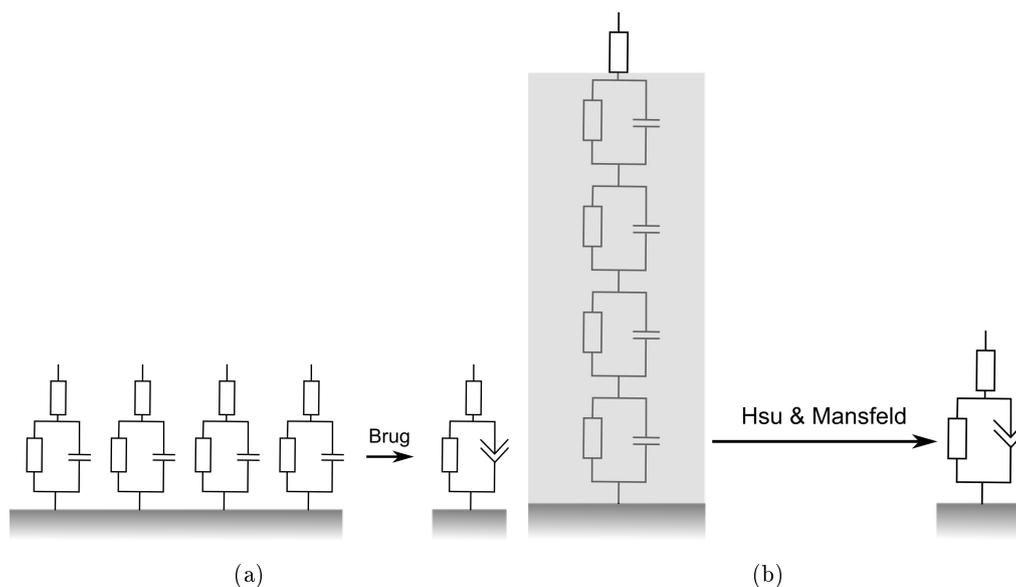


FIGURE 3.8 – Représentation schématique d'une distribution surfacique (Brug) et d'une distribution volumique (Hsu et Mansfeld) de constantes de temps

Le cas d'une distribution surfacique, liée à la poly-cristallinité, peut être envisagé [101, 129]. Dès lors, le calcul de la capacité équivalente se fait grâce à la formule de Brug, équation 3.12, sous l'hypothèse que la résistance de transfert de charges, R_t est très grande devant la résistance d'électrolyte (R_e).

$$C_{eq} = Q^{1/\alpha} R_e^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (3.12)$$

Cette formule fait intervenir les paramètres Q et α liés au CPE mais aussi la résistance de l'électrolyte. Par conséquent, une mesure mono-fréquentielle ne peut plus être appliquée. D'autre part, une distribution volumique de constante de temps a été considérée par Hsu et Mansfeld. Le calcul conduit à l'équation 3.13.

$$C_{eq} = Q^{1/\alpha} R_f^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (3.13)$$

Dans ce cas, la résistance du film est à prendre en compte. Quoi qu'il en soit, l'utilisation d'un CPE nécessite une mesure d'impédance multi-fréquentielle afin de pouvoir extrapoler les valeurs de R_e pour la formule de Brug ou de R_f pour Hsu et Mansfeld. La solution consiste à effectuer des mesures d'impédance dans une gamme de fréquences restreinte. Celle-ci est choisie de manière à ne pas prendre en compte les artefacts hautes fréquences qui pourraient être dus à l'électrode de référence notamment, et à ne pas descendre trop bas en fréquence pour éviter la non-stationnarité. Une gamme de mesures entre 1000 et 1 Hz est raisonnable.

Lors du développement du Power Law, Hirschorn *et al.* ont explicité la distribution volumique de constante de temps dans le film passif d'un alliage Fe-Cr, cf. partie 2.2.2.

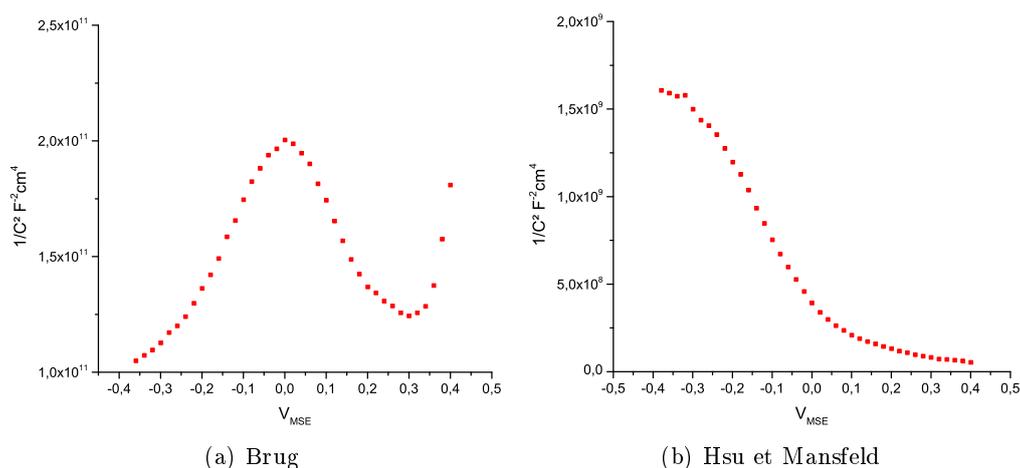


FIGURE 3.9 – Comparaison des représentations de Mott-Schottky en utilisant la formule de Brug ou la formule de Hsu et Mansfeld, spectre obtenu pour le chrome pur dans une solution de Na_2SO_4 à 10 gL^{-1} à pH 3, à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ après 12 h d'OCP

Toutefois, ce résultat ne fait pas l'unanimité. Harrington *et al.* montrent que dans le cas de l'utilisation d'un métal valve, l'oxyde formé répond plutôt à une distribution surfacique qu'à une distribution volumique. Il est donc nécessaire d'affiner le choix en fonction du système. L'utilisation de mesures multi-fréquentielles assure une meilleure mesure quantitative. Cependant, qualitativement, les mesures mono-fréquentielles restent valables. Dans la littérature, celles-ci présentent une inversion aux potentiels élevés, en accord avec la théorie des semi-conducteurs. A titre d'illustration, les courbes de Mott-Schottky à pH 3, $30 \text{ }^\circ\text{C}$, obtenues sur un échantillon de chrome avec la formule de Brug et la formule de Hsu et Mansfeld, sont présentées en figure 3.9.

Le calcul avec la formule de Hsu et Mansfeld montre une forme caractéristique d'un film passif sur du chrome avec une semi-conductivité de type p et un potentiel de bande plate proche du potentiel de transpassivation alors que la formule de Brug conduit à un comportement qui s'explique plus difficilement. Une semi-conductivité de type p est observable entre le potentiel d'inversion à 0 V_{MSE} et le potentiel de bande plate à $0.3 \text{ V}_{\text{MSE}}$. Néanmoins, l'augmentation pour les potentiels supérieurs à $0.3 \text{ V}_{\text{MSE}}$ ne s'explique pas. Par conséquent, l'utilisation de la formule de Brug pour le chrome pur dans ces conditions semble inadaptée, non seulement par le sens physique de la formule elle-même, mais aussi par l'allure des courbes ainsi que leur cohérence avec la courbe de polarisation. La formule de Hsu et Mansfeld est donc utilisée pour déterminer la capacité équivalente dans cette étude.

3.4 Caractérisation de surface - Spectrométrie Photoélectronique X - XPS

La spectroscopie XPS est une technique d'analyse d'extrême surface. Cette technique est particulièrement utile pour la caractérisation des oxydes. L'épaisseur très faible, quelques nanomètres, de cette couche la rend particulièrement difficile à analyser. L'XPS permet d'obtenir des informations quantitatives sur la composition chimique de l'extrême surface en dissociant les espèces, mais aussi le degré d'oxydation de l'espèce. Le principe repose sur l'excitation de la surface avec un flux de photoélectrons X. Ces photoélectrons ne pénètrent que peu la matière. Le libre parcours moyen de ces électrons (environ 3 nm) permet d'analyser les 10 premiers nanomètres. L'énergie des photons mesurés se décompose selon l'équation 3.14.

$$h\nu = E_c + E_l + \phi_{spectro} \quad (3.14)$$

où $h\nu$ est l'énergie des photons incidents, E_c est l'énergie cinétique du photoélectron émis, E_l est l'énergie de liaison du photoélectron, $\phi_{spectro}$ est le travail de sortie du spectromètre. $h\nu$ est connu car il correspond au flux incident, $\phi_{spectro}$ est caractéristique de l'appareillage. Ainsi, en mesurant l'énergie cinétique du photonélectron émis, l'énergie de liaison est obtenue. Pour pouvoir mesurer l'énergie d'un maximum de photoélectrons, il est nécessaire de travailler en ultra haut vide. De plus, comme l'énergie de liaison correspond aux électrons de cœur, l'hydrogène et l'hélium ne peuvent pas être détectés.

L'appareil utilisé est un PHI Quantera SXM. La source de photon utilisée est une source monochromatisée correspondant à l'émission K_α d'une cible d'aluminium dont l'énergie $h\nu$ vaut 1486.6 eV. La tension d'accélération est de 15 kV pour une puissance de 48.8 W. L'angle d'émergence des photoélectrons est de 45°. Un balayage rapide en énergie (280 eV) permet d'identifier les éléments présents en surface. Une analyse plus fine est ensuite réalisée localement grâce à un balayage lent pour les éléments les plus intéressants pour cette étude. La figure 3.10 présente les spectres sur le chrome pur après 12 h d'immersion dans une solution sulfate à pH 2, 30 °C. Ces spectres ont été enregistrés avec un balayage en énergie de 55 eV.

L'analyse est spécifique à chaque étude. Cependant, il est possible d'appliquer un modèle de la surface afin de calculer l'épaisseur de l'oxyde et de l'hydroxyde. En effet, les électrons provenant du métal traversent l'oxyde et l'hydroxyde. L'intensité mesurée est donc dépendante de l'épaisseur des couches ainsi que du libre parcours moyen de l'électron dans ces couches, voir figure 3.11.

Le modèle utilisé ici considère une double couche oxy-hydroxyde. Par conséquent, il est possible d'écrire l'intensité d'un photoélectron issu du chrome dans le métal, équation 3.15. La mesure de l'intensité par le sommet du pic si la forme des pics est

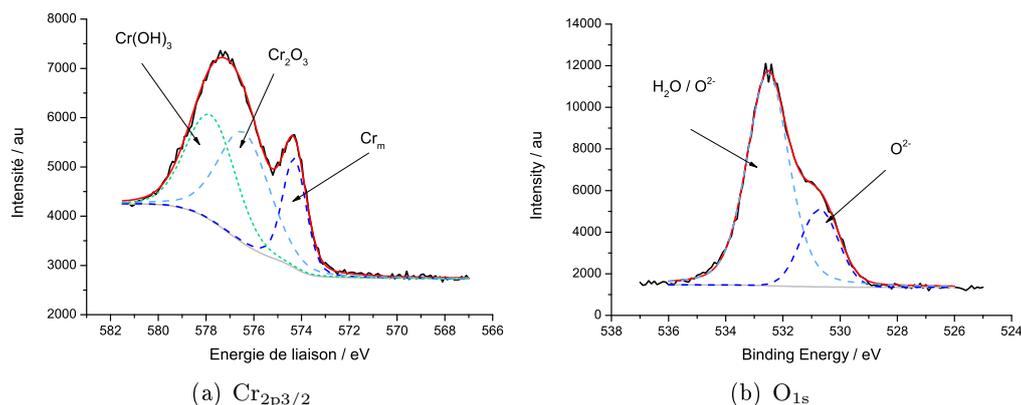


FIGURE 3.10 – Spectres XPS d'un échantillon de chrome pur après 12h d'immersion dans une solution à pH 2, 30 °C. La ligne continue correspond à la mesure, les lignes discontinues à la décomposition des pics

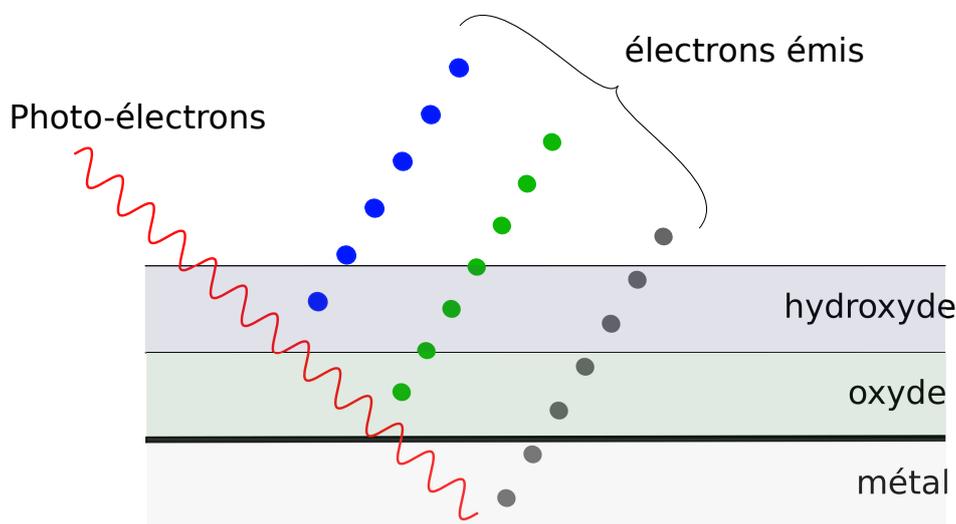


FIGURE 3.11 – Représentation schématique du modèle de surface utilisé pour l'analyse des données XPS

identique. Cependant, seule la mesure de l'aire est correcte [130].

$$I_{Cr}^m = kA(\theta)\sigma_{Cr}\lambda_{Cr}^m T_{Cr} D_{Cr}^m \sin(\theta) \times \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Cr}^{ox} \sin(\theta)}\right) \exp\left(\frac{-d_{hy}}{\lambda_{Cr}^{hy} \sin(\theta)}\right) \quad (3.15)$$

avec I_X^M est l'aire sous le pic de l'élément X dans la phase M, k une constante liée à l'appareil, A_θ la surface analysée, σ_X la section efficace de photoionisation liée à l'élément X, λ_X^M est le libre parcours moyen du photoélectron émis par l'élément X dans la matrice M, T_X est la fonction de transmission de l'appareil associé à l'élément X, D_X^M est la concentration atomique de l'espèce X dans la matrice M et θ est l'angle d'émergence des photoélectrons par rapport à la surface. De la même façon, l'intensité

du chrome de l'oxyde et du chrome de l'hydroxyde s'écrivent selon les équations 3.16 et 3.17.

$$I_{Cr}^{ox} = kA_{(\theta)}\sigma_{Cr}\lambda_{Cr}^{ox}T_{Cr}D_{Cr}^{ox}\sin(\theta) \times \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Cr}^{ox}\sin(\theta)}\right) \right] \times \exp\left(\frac{-d_{hy}}{\lambda_{Cr}^{hy}\sin(\theta)}\right) \quad (3.16)$$

$$I_{Cr}^{hy} = kA_{(\theta)}\sigma_{Cr}\lambda_{Cr}^{hy}T_{Cr}D_{Cr}^{hy}\sin(\theta) \times \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{hy}}{\lambda_{Cr}^{hy}\sin(\theta)}\right) \right] \quad (3.17)$$

La première partie de l'équation est associée à la sortie des électrons de la couche considérée, les parties exponentielles sont liées à l'atténuation dans les différentes couches traversées. De cette façon, le rapport entre l'intensité du pic métallique et du pic d'oxyde permet d'accéder à l'épaisseur de la couche d'oxyde grâce à l'équation 3.18 et de la couche d'hydroxyde grâce à l'équation 3.19 [131].

$$d_{ox} = \lambda_{Cr}^{ox}\sin(\theta) \times \ln\left(1 + \frac{I_{Cr}^{ox}D_{Cr}^m\lambda_{Cr}^m}{I_{Cr}^mD_{Cr}^{ox}\lambda_{Cr}^{ox}}\right) \quad (3.18)$$

$$d_{hy} = \lambda_{Cr}^{hy}\sin(\theta) \times \ln\left(1 + \frac{I_{Cr}^{hy}D_{Cr}^{ox}\lambda_{Cr}^{ox}}{I_{Cr}^{ox}D_{Cr}^{hy}\lambda_{Cr}^{hy}} \left[1 - \exp\left(-\frac{d_{ox}}{\lambda_{Cr}^{ox}\sin(\theta)}\right) \right]\right) \quad (3.19)$$

Dans le chapitre 5, la couche d'oxyde est plus complexe. Le modèle utilisé correspond à un substrat métallique de AISI 316L avec une couche interne d'oxyde de chrome, Cr_2O_3 , et une couche externe d'oxyde de fer, Fe_2O_3 . Donc les équations précédentes s'écrivent comme suit :

$$I_{Cr}^m = kA_{(\theta)}\sigma_{Cr}\lambda_{Cr}^mT_{Cr}D_{Cr}^m\sin(\theta) \times \exp\left(\frac{-d_{ox1}}{\lambda_{Cr}^{ox1}\sin(\theta)}\right) \times \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_{Cr}^{ox2}\sin(\theta)}\right) \quad (3.20)$$

où l'indice $ox1$ correspond à l'oxyde de chrome et $ox2$ à l'oxyde de fer.

$$I_{Fe}^m = kA_{(\theta)}\sigma_{Fe}\lambda_{Fe}^mT_{Fe}D_{Fe}^m\sin(\theta) \times \exp\left(\frac{-d_{ox1}}{\lambda_{Fe}^{ox1}\sin(\theta)}\right) \times \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_{Fe}^{ox2}\sin(\theta)}\right) \quad (3.21)$$

$$I_{Cr}^{ox1} = kA_{(\theta)}\sigma_{Cr}\lambda_{Cr}^{ox1}T_{Cr}D_{Cr}^{ox1}\sin(\theta) \times \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ox1}}{\lambda_{Cr}^{ox1}\sin(\theta)}\right) \right] \times \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_{Cr}^{ox2}\sin(\theta)}\right) \quad (3.22)$$

$$I_{Fe}^{ox2} = kA_{(\theta)}\sigma_{Fe}\lambda_{Fe}^{ox2}T_{Fe}D_{Fe}^{ox2}\sin(\theta) \times \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_{Fe}^{ox2}\sin(\theta)}\right) \right] \quad (3.23)$$

Le ratio des intensités permet de calculer les épaisseurs grâce aux équations 3.24 et

3.25.

$$d_{ox1} = \lambda_{Cr}^{ox1} \sin(\theta) \times \ln \left(1 + \frac{I_{Cr}^{ox1} \lambda_{Cr}^m D_{Cr}^m}{I_{Cr}^m \lambda_{Cr}^{ox1} D_{Cr}^{ox1}} \right) \quad (3.24)$$

$$d_{ox2} = \lambda_{Fe}^{ox2} \sin(\theta) \times \ln \left(1 + \frac{I_{Fe}^{ox2} \lambda_{Fe}^m D_{Fe}^m}{I_{Fe}^m \lambda_{Fe}^{ox2} D_{Fe}^{ox2}} \times \exp \left(\frac{-d_{ox1}}{\lambda_{Fe}^{ox1} \sin(\theta)} \right) \right) \quad (3.25)$$

La valeur des différents libres parcours moyens est déterminée grâce à la formule TPP2M [132], à l'aide du logiciel QUASES-IMFP-TPP2M développé par Sven Tougaard [133]. Dans le cas de l'analyse des spectres XPS obtenus sur le chrome pur, la détermination des différents libres parcours moyens est direct. Comme l'acier AISI 316L est principalement constitué de fer, le libre parcours moyen est déterminé en considérant la matrice de fer.

Par conséquent, l'association des équations 3.18 et 3.19 permet de déterminer l'épaisseur de l'oxyde et d'un éventuel hydroxyde en surface du chrome pure. En modélisant l'oxyde présent en surface de l'acier AISI 316L par un oxyde intégrant deux couches, l'addition des équations 3.24 et 3.25 permet de déterminer l'épaisseur totale de l'oxyde. Ce modèle est appliqué comme hypothèse simplificatrice car en réalité l'oxyde est plutôt constitué d'un oxyde de chrome et d'un gradient d'oxyde de fer. Ce gradient évoluant avec la maturité du film passif.

3.5 Méthode sélective d'analyse des spectres d'impédance électrochimique

La méthode sélective développée dans ce document se propose d'utiliser la prise en compte, ou non, du transport de matière afin de sélectionner le modèle le plus adapté parmi les modèles existants. Une attention toute particulière est porté sur les méthodes de mesure de capacité différentielle ainsi que sur la limitation du sur-paramétrage.

En considérant une mesure d'impédance composée d'un nombre de points finis, le modèle peut être considéré comme le moyen de représenter les points expérimentaux dans un espace théorique de dimension égale au nombre de paramètre du modèle. Du point de vue mathématique, le modèle idéal est celui possédant le moins de paramètres avec l'erreur minimale.

Afin d'apprécier la qualité mathématique d'un modèle, il est intéressant d'analyser la déviation des paramètres et l'erreur elle-même. En effet, cette dernière peut provenir de différentes sources. Orazem a modélisé l'erreur en chaque point, en la séparent en trois termes [121] :

$$\varepsilon_{res} = \varepsilon_{fit} + \varepsilon_{bias} + \varepsilon_{stoch} \quad (3.26)$$

ε_{fit} correspond à l'erreur due au choix du modèle, ε_{bias} est l'erreur due à la non-stationnarité et à la mesure elle-même (instrumentation), ε_{stoch} est l'erreur stochastique

due au bruit notamment. Par conséquent, la comparaison entre l'erreur obtenue avec différents modèles de tailles différentes permet d'obtenir le modèle dont l'erreur due au choix du modèle est minimale. Néanmoins, cela ne suffit pas, car en ajoutant artificiellement des paramètres, le modèle commence à analyser le bruit et donc conduit à une diminution artificielle de l'erreur. Dans ce cas, le sens physique des paramètres est à prendre en compte pour limiter le nombre de paramètre.

La présentation des différents modèles dans le chapitre précédent permet de mettre en avant des critères pour les différencier :

- La structure de l'impédance faradique fait intervenir plus ou moins de paramètres (par exemple 6 pour le PDM, un pour le PL).
- Le transport de matière peut être plus ou moins considéré
 - ▷ Aucune prise en compte dans le PL et le modèle de Young
 - ▷ Une prise en compte générale de la diffusion / migration dans les impédances calculées par M. Vorotyntsev
 - ▷ Une prise en compte simple (seulement la migration) avec un paramètre dans le PDM
 - ▷ Une prise en compte spécifique de la diffusion migration dans le MCM

Ainsi, la différenciation des nombreux modèles décrivant la passivation peut passer par une analyse de l'erreur en fonction du nombre de paramètres ainsi que par la détermination de l'influence ou non du transport de matière sur la mesure de SIE.

Le coefficient D correspond au coefficient qui caractérise le déplacement des défauts dans l'oxyde. Généralement appelé coefficient de diffusion, ce terme est ambigu car il intervient aussi dans les équations de Nernst-Einstein qui caractérisent la migration. Par souci de clarté, D est appelé, ici, coefficient de transport. Les équations du PDM permettent de le calculer grâce à l'évolution de la densité de porteurs de charge en fonction du potentiel de formation de l'oxyde, cf. équation 3.27.

$$N_q = \omega_1 e^{-bE} + \omega_2 \quad (3.27)$$

avec

$$\omega_2 = -\frac{j_{ss}}{2KD} \quad (3.28)$$

$$K = \frac{F\varepsilon_L}{RT} \quad (3.29)$$

$$j_{ss} = \frac{i_{ss}}{2e} \quad (3.30)$$

où N_q est la densité de porteurs de charge, E est le potentiel de formation de l'oxyde, D le coefficient de transport de lacune dans l'oxyde, F la constante de Faraday, T la température en Kelvin, ε_L la force du champ à travers l'oxyde, R la constante des gaz parfaits, i_{ss} est le courant stationnaire (moyenné en pratique) dans le domaine passif, e

la charge de l'électron. En associant les équations 3.28, 3.29 et 3.30, on obtient :

$$D = -\frac{i_{ss}RT}{4eF\varepsilon_L\omega_2} \quad (3.31)$$

De cette façon, en mesurant la densité de porteurs de charge en fonction du potentiel, il est possible d'obtenir le coefficient de transport du porteur de charge majoritaire dans l'oxyde. L'association de D et de l'épaisseur de l'oxyde, obtenue par XPS, permet de déterminer une constante de temps (et donc une fréquence) caractéristique du transport de matière, τ_{trans} (f_{trans}). Si cette fréquence est incluse dans les fréquences de mesure, ou en est proche, alors, le transport de matière devrait avoir une influence sur les spectres de SIE. En parallèle, l'analyse des données SIE avec différents modèles permet d'étudier l'évolution de l'erreur en fonction du nombre de paramètres. Cette évolution permet d'obtenir une zone d'intérêt qui correspond à une erreur faible avec un nombre de paramètres limités. Les modèles présents dans cette zone sont alors analysés d'un point de vue physique en intégrant ou non le transport de matière. La ou les constantes de temps déterminées par l'analyse des spectres sont comparées avec la valeur déterminée grâce au PDM et à l'XPS. Cette méthode, résumée dans la figure 3.12, permet d'exploiter la complémentarité des modèles tout en limitant le sur-paramétrage de l'analyse des données de SIE.

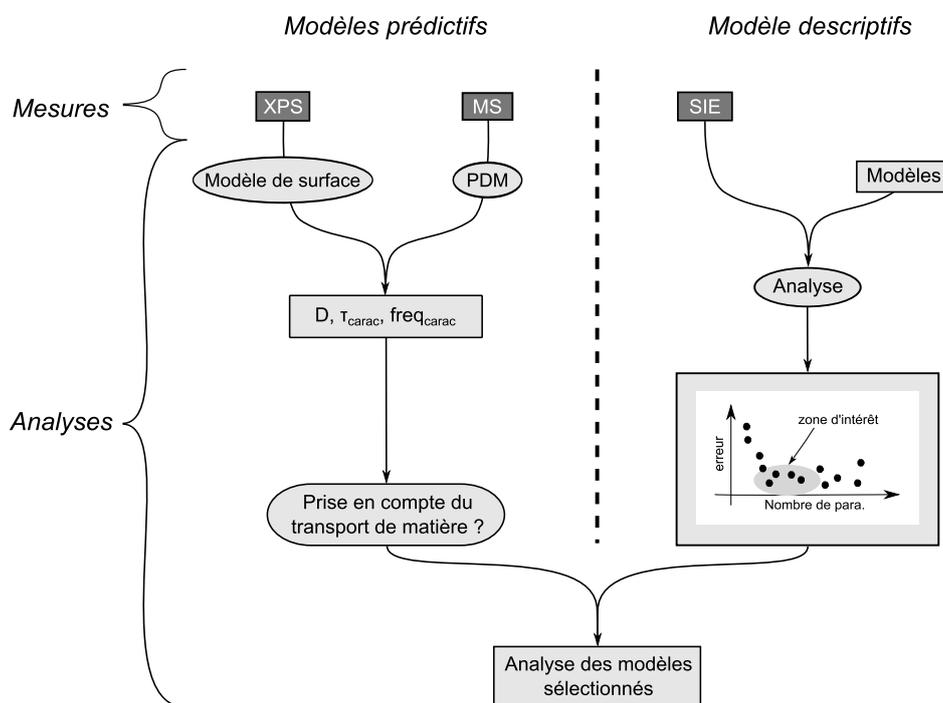


FIGURE 3.12 – Schéma de principe résumant la méthode employée afin d'objectiver la prise en compte (ou non) du transport de matière dans la modélisation des données de SIE

3.6 Protocoles Expérimentaux

Afin de mener à bien cette méthode sélective, différents protocoles de mesure sont utilisés. Dans chacun des protocoles, les mesures de Mott-Schottky sont des mesures multi-fréquentielles entre 1000 Hz et 1 Hz avec une amplitude de $10 \text{ mV}_{\text{RMS}}$. Les spectres obtenus sont analysés à l'aide d'un circuit $\text{Re}+Q/\text{R}$ (Q correspond au CPE) et les paramètres extraits sont analysés avec la formule de Hsu et Mansfeld pour obtenir la capacité équivalente. Le balayage en potentiel est réalisé à partir du potentiel le plus anodique vers le potentiel le plus cathodique. Ce protocole est abrégé MS.

Il est nécessaire d'optimiser le potentiel de réduction du film natif/formé. C'est le rôle du premier protocole résumé dans la figure 3.14-a. Le potentiel cathodique est considéré comme optimal s'il est suffisamment bas pour réduire l'intégralité du film présent en surface mais pas trop bas pour éviter une réduction trop importante de l'hydrogène en surface. Par conséquent, l'optimal correspond au potentiel induisant un maximum du pic d'activité lors de la polarisation linéaire, cf figure 3.13. Il faut préciser que ce potentiel est optimal et qu'aucune validation directe n'est possible afin d'attester de la suppression complète du film.

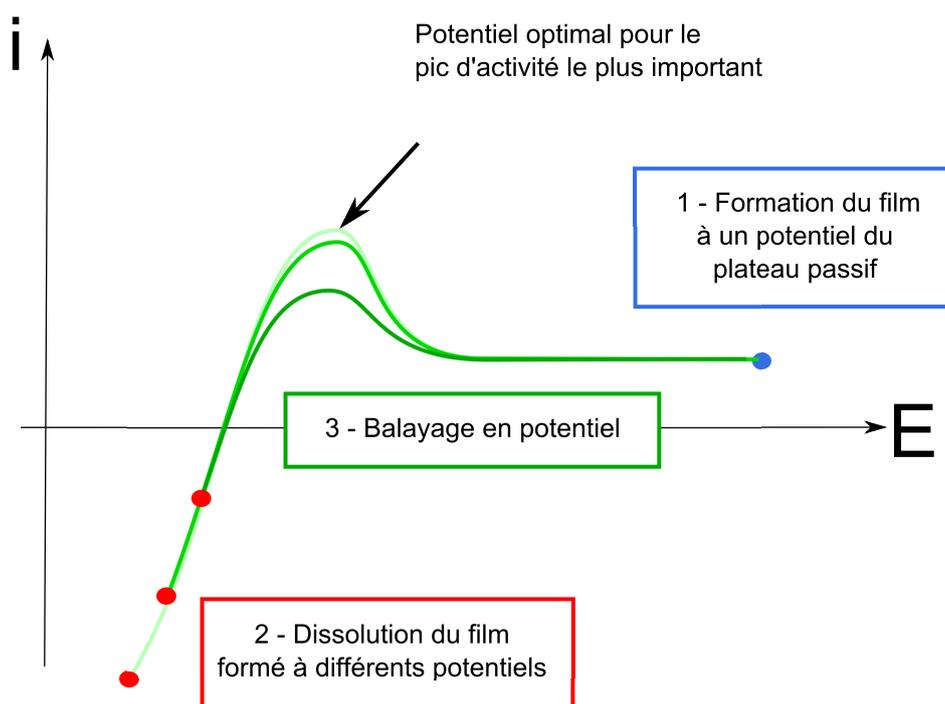


FIGURE 3.13 – Schéma de principe de l'optimisation du potentiel de réduction du film passif

Le deuxième protocole de mesure est résumé dans le schéma de la figure 3.14-b. Ce protocole permet d'obtenir les courbes de Mott-Schottky après une polarisation anodique à différents potentiels. Dans un premier temps, une polarisation cathodique permet de réduire le film natif et/ou formé. Une polarisation dans le domaine passif permet ensuite

de formé un film passif en surface. Les mesures de capacité différentielle sont obtenue par mesure d'impédance multi-fréquentielle dans le domaine passif dans le sens cathodique. Ces trois étapes (polarisation cathodique, polarisation anodique, mesure de capacité différentielle) sont répété sur le même échantillon avec un potentiel anodique différent. Les mesures Mott-Schottky permettent, suite au traitement, d'obtenir l'évolution de la densité de porteurs de charge en fonction du potentiel de formation de l'oxyde. Cette évolution peut être traitée pour obtenir le coefficient de transport des charges dans l'oxyde selon le protocole présenté dans l'équation 3.31.

Le troisième protocole, appliqué au AISI 316L uniquement, permet d'étudier l'influence de la solution et de la température sur les propriétés semi-conductrices des oxydes :

- OCP de 12 h
- MS
- LP du potentiel cathodique au potentiel anodique

Le quatrième permet de mesurer l'évolution de l'état stationnaire en fonction de la température et du pH par l'intermédiaire de mesure d'impédance après 12 h d'OCP. Les mesure de SIE sont effectuées entre 10 kHz et 10 mHz avec une amplitude de 10 mV_{RMS} et 10 points par décade.

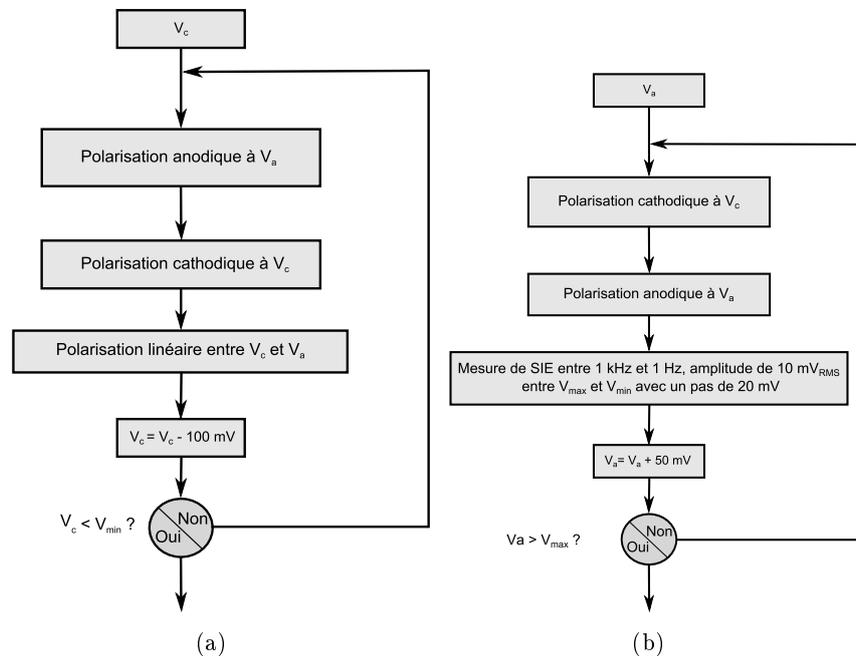


FIGURE 3.14 – Représentation schématique du protocole permettant d'obtenir (a) les spectres d'impédance utilisés pour l'obtention de la capacité (b) permettant d'optimiser le potentiel cathodique

3.7 Conclusions

Le développement d'une méthode sélective est nécessaire pour objectiver le choix d'un modèle car les modèles utilisés pour décrire la passivation sont nombreux et leur choix parfois subjectif. Les modèles descriptifs sont spécifiques à la mesure d'impédance électrochimique. Leurs applications ne sont pas aussi étendues que les modèles prédictifs, mais le nombre de paramètres qu'ils utilisent est plus réduit. Ils caractérisent un système à l'instant de la mesure. Par ailleurs, les modèles prédictifs sont très complets. Ils prennent en compte les cinétiques réactionnelles aux interfaces, le comportement semi-conducteur intrinsèque de l'oxyde, le transport de défauts entre l'interface métal / oxyde et oxyde / électrolyte. Ils permettent de prédire le comportement de l'oxyde vis-à-vis de l'élévation de la température, de la variation du pH ou encore de la présence d'énergie lumineuse, ils permettent aussi de calculer une impédance faradique. Cependant, le nombre de phénomènes pris en compte étant important, le nombre de paramètres de l'impédance calculée l'est aussi. En étudiant ces deux grandes catégories de modèles, l'un des phénomènes physiques les plus discriminants pour les comparer est la prise en compte (ou non) du transport de matière des défauts à travers l'oxyde.

La diversité des modèles utilisés pour analyser les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique implique une réelle attention afin de ne pas sur-paramétrer l'analyse. L'utilisation du PDM permet de déterminer le coefficient de transport des porteurs de charges à partir des mesures de Mott-Schottky. Associé à une connaissance de l'épaisseur du film par XPS, il est donc possible de déterminer si le transport de matière est observable sur les spectres de SIE afin d'adapter le modèle descriptif utilisé.

Dans un premier temps, cette démarche est appliquée à un matériau modèle, le chrome pur, pour ensuite être utilisée sur un matériau industriel, le AISI 316L, dans un second temps.

Chapitre 4

Étude du chrome pur - Application de la méthodologie à un oxyde formé sur un métal mono-élément

Sommaire

4.1	Détermination et optimisation du potentiel de réduction de l'oxyde	62
4.2	Détermination du coefficient de transport des lacunes dans l'oxyde - Influence du pH	65
4.3	Evolution de la composition de l'oxyde en fonction de la température - Etude par XPS	71
4.4	Modélisation de l'état passif	73
4.5	Conclusions	82

Avant d'appliquer la méthode à un acier de type AISI 316L, la méthode est appliquée sur le chrome pur dans un premier temps. En effet, la compréhension du film passif sur un acier inoxydable de type AISI 316L est rendue plus complexe par la présence d'un oxyde mixte composé d'une partie interne riche en chrome et d'une partie externe riche en fer [85]. De toute évidence, cette structure, influe sur l'étude du comportement du film passif. Ce chapitre permet donc de valider la démarche expérimentale présentée précédemment grâce à l'étude du chrome pur comme matériau modèle. La détermination du coefficient de transport grâce au PDM associé à une mesure d'épaisseur par XPS permet de déterminer si oui ou non le transport de matière doit être pris en compte dans la modélisation du spectre d'impédance. D'autre part, l'analyse de l'erreur en fonction du nombre de paramètres d'un modèle permet d'éviter de sur-paramétrer le système. De cette façon, les modèles de la passivation utilisés dans la littérature sont comparés et le choix du modèle est objectivé.

Dans l'intégralité de cette partie, l'électrode de travail est constituée d'une plaque de chrome avec une pureté de 99.7 %wt fournie par Goodfellow™. L'échantillon est poli à l'aide de papiers abrasifs SiC jusqu'à une granulométrie de 1200, puis l'état de surface

poli miroir, nécessaire aux analyses XPS, est obtenu à l'aide de suspensions diamantées de granulométrie de 9, 6 et 3 μm . L'échantillon est ensuite nettoyé à l'éthanol dans un bain à ultrasons pour enlever les résidus de polissage, puis placé dans un dessiccateur sous vide partiel afin de désorber les dernières traces d'éthanol adsorbé.

L'électrolyte utilisé est une solution d'acide sulfurique à pH 2 avec $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 . La température de la solution est maintenue à 30 °C et à 80 °C.

4.1 Détermination et optimisation du potentiel de réduction de l'oxyde

L'optimisation du potentiel cathodique de réduction de l'oxyde est nécessaire afin de pouvoir déterminer correctement l'évolution du comportement semi-conducteur de l'oxyde en fonction du potentiel de formation de celui-ci. Le diagramme de stabilité cinétique, KSD, *Kinetics Stability Diagrams*, présenté en figure 4.1 [108] montre les limites du domaine passif en termes de potentiel en fonction du pH.

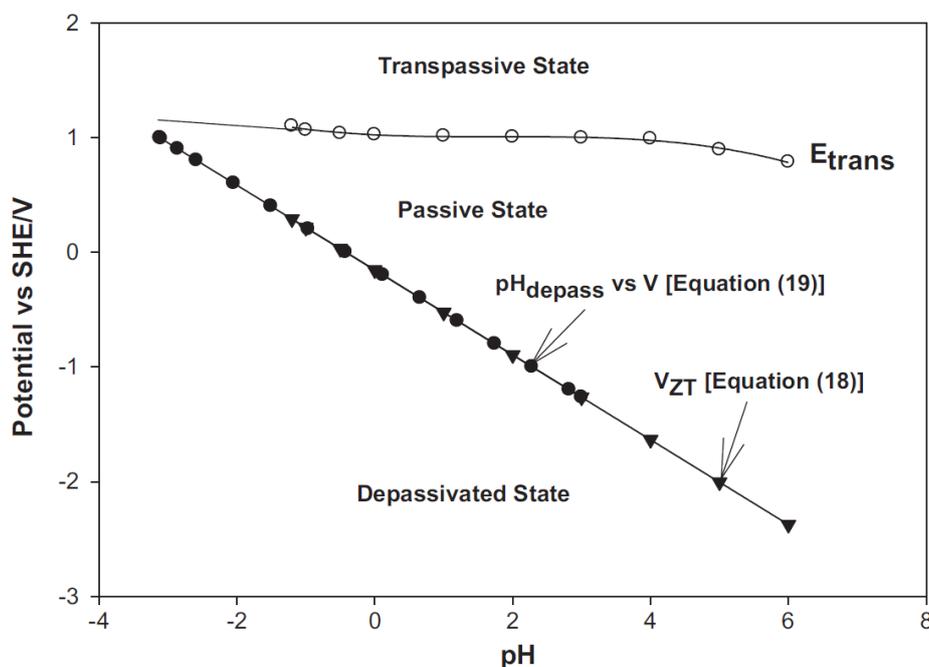


FIGURE 4.1 – Exemple du diagramme de stabilité cinétique pour une couche d'oxyde de chrome dans une solution de NaCl à 6 .256mM à 50 °C [108]

Sur ce diagramme, le potentiel de transpassivation (anodique) est faiblement influencé par le pH alors que le potentiel de dépassivation (cathodique) l'est fortement. Ce potentiel correspond à la limite recherchée ici. Le temps de réduction est fixé arbitrairement à 10 minutes afin de limiter le temps d'expérimentation tout en assurant un temps suffisant à la dépassivation. Comme l'objectif est de déterminer le potentiel permettant une réduction complète, le potentiel optimisé devrait être du même ordre de grandeur, ou légèrement plus cathodique que celui-ci. A pH 2, le potentiel de dépassivation se situe

aux alentours de $-1 V_{SHE}$, ce qui correspond à environ $-1.6 V_{MSE}$. La valeur de ce potentiel limite montre la nécessité de l'optimisation. En effet, à $-1 V_{SHE}$, la réduction du proton peut conduire à un dégagement gazeux de dihydrogène et éventuellement à un chargement en hydrogène. Afin d'être sûr de bien déterminer le potentiel de réduction optimal, en limitant le chargement, la boucle présentée en figure 3.14-a, est initialisée avec un potentiel cathodique, V_c de $-1.4 V_{MSE}$ et le potentiel anodique, V_a , choisi est de $0 V_{MSE}$. L'évolution du pic d'activité est présentée dans la figure 4.2.

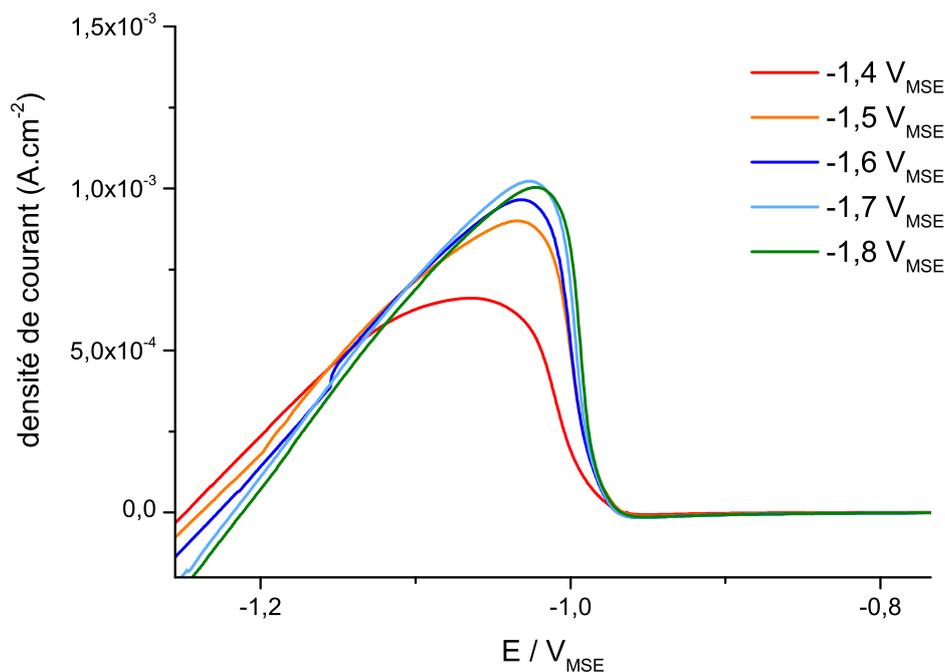


FIGURE 4.2 – Evolution du pic d'activité du chrome en fonction du potentiel de réduction cathodique à 30 °C

La valeur du pic augmente quand le potentiel cathodique diminue jusqu'à atteindre une valeur assez stable pour un potentiel cathodique de $-1.6 V_{MSE}$. Il est vrai que le sommet du pic pour une valeur de $-1.7 V_{MSE}$ est légèrement plus haut. Cependant comme il diminue pour $-1.8 V_{MSE}$, et que l'on souhaite que la valeur ne soit pas trop élevée (en valeur absolue) afin de limiter la réduction du proton, la valeur retenue est $-1.6 V_{MSE}$. La polarisation anodique et la polarisation cathodique correspondant au potentiel optimal sont présentées dans la figure 4.2.

L'aire entre la courbe et l'axe des abscisses correspond à la quantité de charges échangées par unité de surface (en $C \cdot cm^{-2}$), cf. équation 3.1. Pour la polarisation anodique, $1.2 \times 10^{-3} C \cdot cm^{-2}$ ont été échangés tandis que pour la polarisation cathodique, cette valeur est de $6.7 \times 10^{-1} C \cdot cm^{-2}$. Ainsi, durant la polarisation cathodique, il y a environ 500 fois plus d'électrons échangés. L'excédant de charge provient de la réduction du proton, qui ne peut pas être évitée dans cette gamme de potentiel. Dès lors, il est possible qu'un chargement en hydrogène ait lieu au cours des polarisations successives. Il est toutefois nécessaire de laisser une dizaine d'heures les échantillons à $\sim 150 ^\circ C$ après

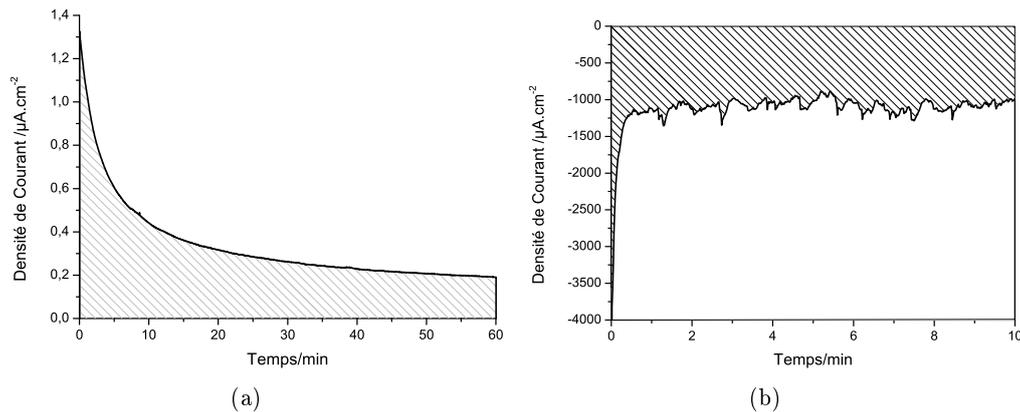


FIGURE 4.3 – Chronopotentiométrie dans les conditions optimales avec un potentiel cathodique de $-1.6 V_{\text{MSE}}$ à pH 2 et $30\text{ }^{\circ}\text{C}$

chaque série d'expériences afin de libérer l'hydrogène inséré pour prévenir une rupture fragile des échantillons. L'échantillon est ensuite poli pour être réutilisé.

Le même protocole est appliqué à une température de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. La valeur de potentiel anodique est identique, $-1.6 V_{\text{MSE}}$, cf. figure 4.4. Par conséquent, la température n'a pas (ou peu) d'influence sur le potentiel de dissolution de l'oxyde, dans la gamme de température considérée.

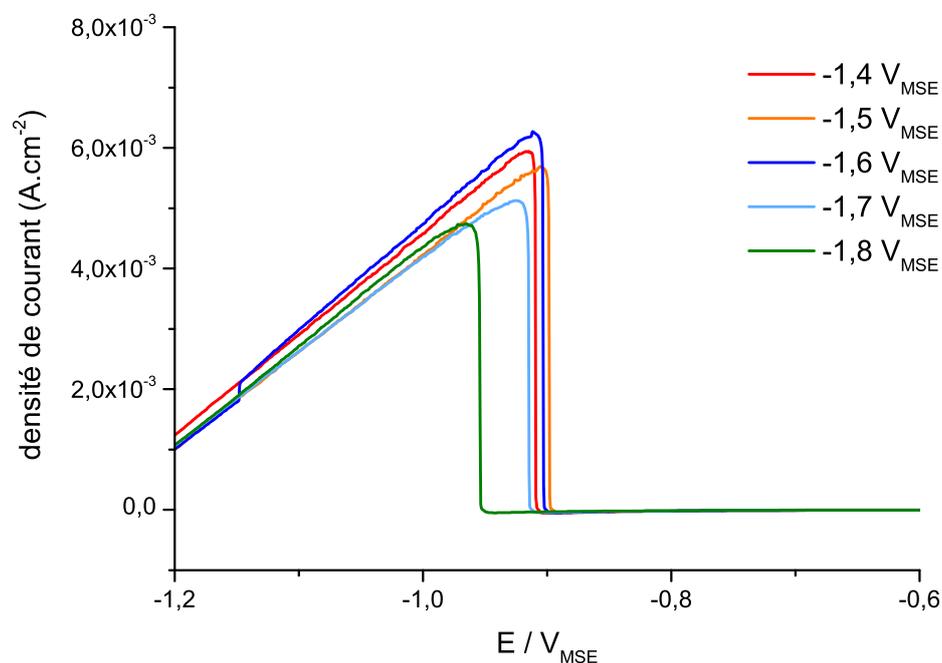


FIGURE 4.4 – Evolution du pic d'activité sur chrome en fonction du potentiel de réduction cathodique à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$

La comparaison des figures 4.2 et 4.4 montre que même si la température n'influence pas significativement la valeur du potentiel, le pic est nettement plus important lors de

la mesure à 80 °C, le courant maximal étant de $\sim 6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ contre $\sim 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 30 °C. La température influence aussi l'allure générale de la courbe avec une diminution brutale à une température plus élevée. Ce dernier point est expliqué dans le modèle de cinétique électrochimique présenté par Griffin notamment [134]. Il montre que si le paramètre β est supérieur à 4 alors, le pic d'activité de la courbe de polarisation passe d'un point de fonctionnement à un autre brutalement pour cause d'hystérésis. Ce paramètre β est directement relié à l'état énergétique d'un atome adsorbé en surface (nombre de plus proches voisins et énergie d'interaction entre eux). Ces deux observations correspondent à une accélération, attendue, de la cinétique réactionnelle due à la température.

4.2 Détermination du coefficient de transport des lacunes dans l'oxyde - Influence du pH

Le deuxième protocole, figure 3.14-b, permet d'obtenir la densité de porteurs de charge en fonction du potentiel de formation de l'oxyde. Cette évolution permet, grâce aux équations du PDM, de calculer le coefficient de transport du porteur de charge majoritaire dans l'oxyde. Il est toutefois nécessaire de calculer le courant stationnaire sur le plateau passif. Le temps de polarisation dans le domaine passif est fixé à 1 h. L'évolution du courant en fonction du temps est présenté dans la figure 4.5.

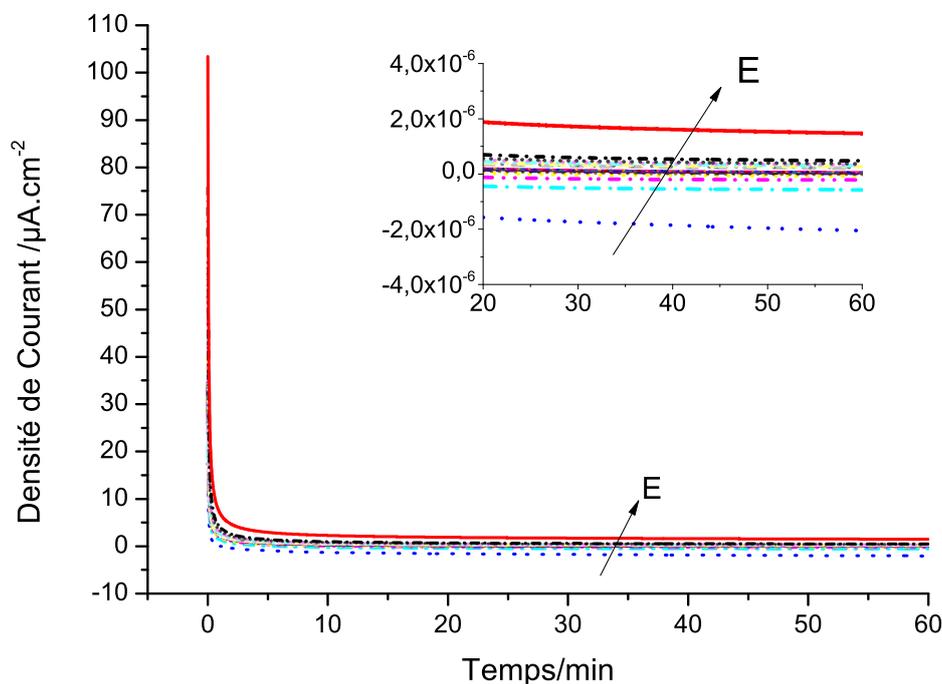


FIGURE 4.5 – Evolution du courant en fonction du temps lors de la polarisation cathodique d'un échantillon de chrome pur, pH 2, 30 °C

Ces courbes présentent une évolution décroissante exponentielle classique de polarisation dans le domaine anodique. Le courant est stationnaire après une heure de polari-

sation. La valeur du courant final de chaque polarisation dans le domaine passif au bout d'une heure, en fonction du potentiel imposé, est présentée dans la figure 4.6.

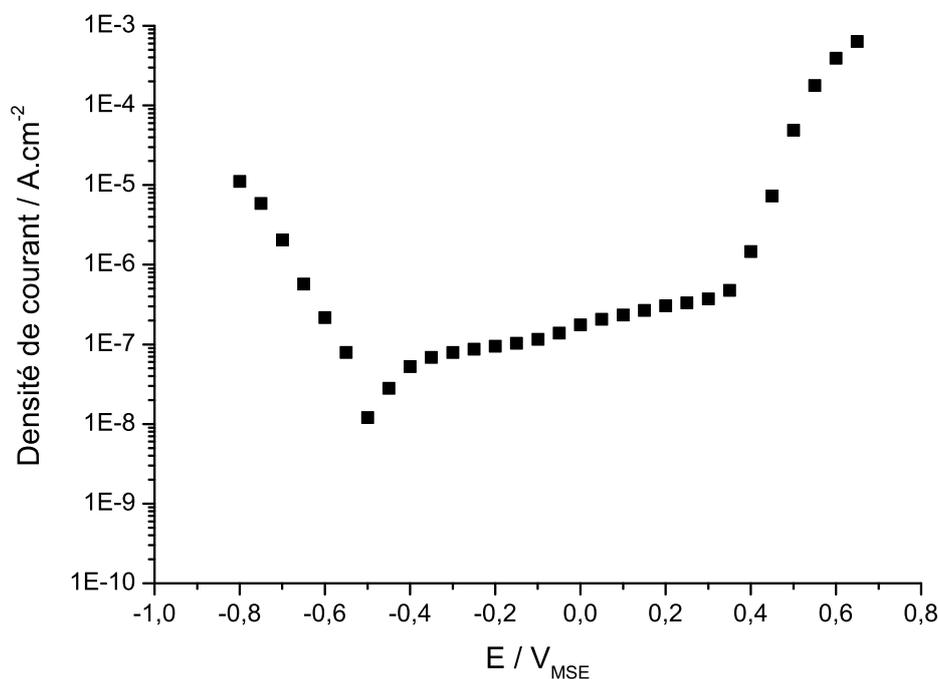


FIGURE 4.6 – Evolution du courant final après une heure de polarisation anodique, pH 2, 30 °C, conditions aérées ;

Lors de l'optimisation du potentiel cathodique, le potentiel de pied du pic d'activité se situe entre -1 et $-0.9 V_{MSE}$. Or, la représentation logarithmique de la valeur absolue, figure 4.6, montre un passage par un courant nul vers $-0.5 V_{MSE}$ (qui appartient au domaine passif). Les valeurs de courant sont négatives jusqu'à environ $-500 mV_{MSE}$, suivies d'un passage à des valeurs positives, la transpassivation débutant vers $400 mV_{MSE}$. Les courbes de chronoampérométrie présentent une allure de décroissance exponentielle, figure 4.3 avec un courant final négatif, ce qui caractérise une cinétique dominante anodique compensée par un courant cathodique. Dans ce cas, le courant mesuré est la somme d'un courant anodique dû à l'entretien du film passif et d'un courant cathodique dû à la réduction de l'oxygène dissout. Ainsi, le courant cathodique induit une sous-estimation du courant stationnaire. La comparaison des courants en solution aérée et désaérée est présentée dans la figure 4.7 pour les deux températures.

Quelle que soit la température, la courbe en condition désaérée montre que le courant reste très stable dans le domaine passif. Par conséquent, un nombre limité de points peut permettre de déterminer la valeur moyenne du courant de passivation. La courbe en condition aérée présente trois pics dûs aux trois passages par un courant nul. Le premier passage par zéro correspond usuellement au pied du pic d'activité. Entre le second

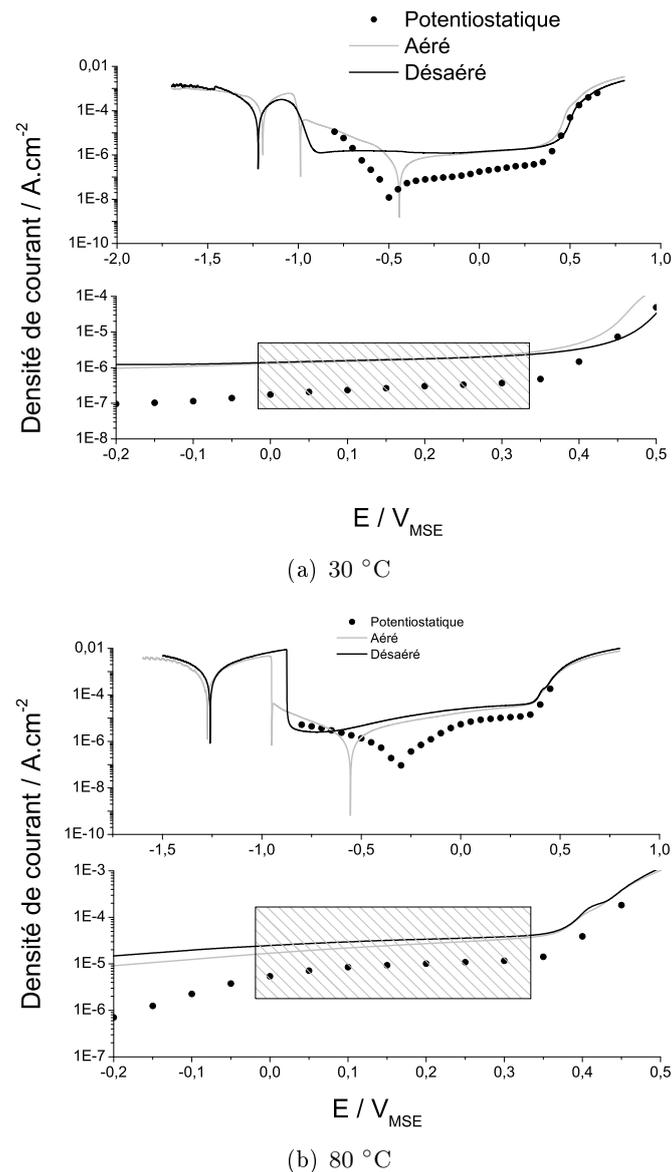


FIGURE 4.7 – Comparaison des courbes de polarisation en conditions aérées et désaérées à 30 °C et à 80 °C

et le troisième, le courant de réduction de l'oxygène dissout est plus grand en valeur absolue que le courant de passivation, une boucle cathodique est observable. Après le troisième, le courant de passivation est supérieur au courant de réduction de l'oxygène dissout. La comparaison entre ces deux courbes permet d'identifier une zone de potentiel où la réduction de l'oxygène dissout n'influence pas la mesure du courant. Ainsi, seules les valeurs de polarisation appartenant à ce domaine, cadre hachuré, seront prises en compte pour obtenir le courant de passivation. Le courant calculé à 30 °C est de $2.7 \times 10^{-7} \pm 6 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ et celui à 80 °C est de $9 \times 10^{-6} \pm 2 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. L'incertitude est obtenue par la moyenne des écarts entre les valeurs mesurées et le courant moyen. L'accélération des cinétiques d'entretien du film due à la température correspond bien à une augmentation du courant de passivation.

La densité de porteurs de charge en fonction du potentiel de formation de l'oxyde doit être déterminée afin de calculer le coefficient de transport de défauts. Une méthode par capacité différentielle est utilisée sur la base de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique multi-fréquentielle. La capacité équivalente est déterminée grâce à la formule de Hsu et Mansfeld, comme explicité dans la partie 3.3.2. Sur les échantillons de chrome pur, l'évolution de la capacité en fonction du potentiel, en représentation de Mott-Schottky suit toujours l'allure de la figure 4.8.

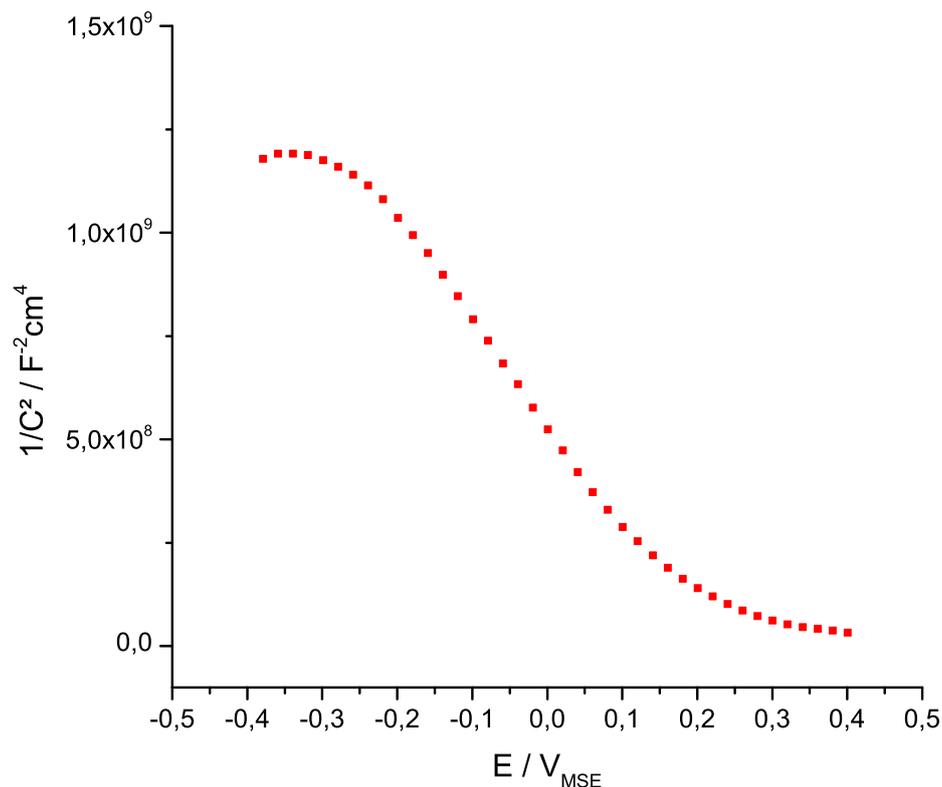


FIGURE 4.8 – Exemple d'évolution de la capacité équivalente en fonction du potentiel après une polarisation anodique, chrome, pH 2, 30 °C à $-450 \text{ mV}_{\text{MSE}}$

La principale zone décroissante, linéaire dans sa partie centrale (entre $-200 \text{ mV}_{\text{MSE}}$ et $100 \text{ mV}_{\text{MSE}}$, est caractéristique d'un comportement semi-conducteur de type p. Le potentiel d'inversion, maximum de la courbe 4.8, en-dessous duquel le porteur majoritaire devient l'électron, se situe ici aux alentours de $-0,4 \text{ V}_{\text{MSE}}$. Par régression linéaire sur la partie centrale, il est possible d'obtenir graphiquement la valeur du potentiel de bande plate, ici $\sim 0,2 \text{ V}_{\text{MSE}}$. Dans cette étude, la densité de porteurs de charge est calculée grâce à la pente issue de la régression linéaire, cf. équation 2.2. Les hypothèses de Mott-Schottky doivent être vérifiées :

- Le potentiel de bande plate étant supérieur au domaine de potentiel dans lequel la régression est faite, le semi-conducteur de type p est bien dans un état de déplétion.

- L'effet de la réactivité faradique est pris en compte au moment du calcul de la capacité.
- Dans ce domaine de potentiel, une seule pente est observée, donc aucun état énergétique de surface n'est identifiable.

Ces trois aspects correspondent bien aux hypothèses du calcul des équations de Mott-Schottky. Une autre hypothèse est l'absence de gradient de concentration. Elle n'est pas vérifiée, mais l'utilisation de la formule de Hsu et Mansfeld intègre une évolution volumique des propriétés conductrices de l'oxyde due à l'évolution de la stœchiométrie avec l'épaisseur. Ainsi le gradient est pris en compte au moment du calcul de la capacité équivalente. Dans ce cas, l'équation de Mott-Schottky peut être utilisée pour déterminer la densité de porteurs de charge dans l'oxyde. L'intégralité des courbes de Mott-Schottky à 30 °C est présentée dans les figures 4.9.

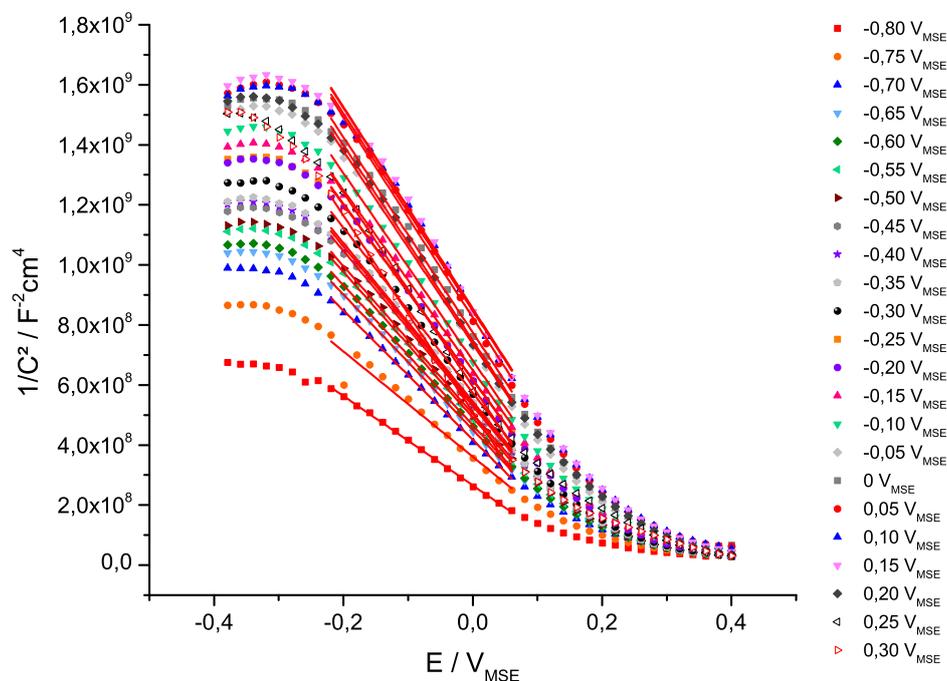


FIGURE 4.9 – Courbes de Mott-Schottky pour le chrome pur après différentes polarisations anodiques dans le domaine passif, à pH 2 et 30 °C

Les tracés de l'évolution de la densité de porteurs de charge en fonction du potentiel de formation de l'oxyde aux deux températures sont présentés dans la figure 4.10-a et b. La densité de porteurs de charge diminue avec l'augmentation du potentiel de formation, comme prédit par le PDM. Les résultats sont similaires à 80 °C.

Les courbes 4.10-a et b sont analysées grâce à l'équation 3.27. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.1. Le courant de passivation moyenné et le coefficient de transport calculé à l'aide de l'équation 3.31 sont aussi reportés. L'augmentation du

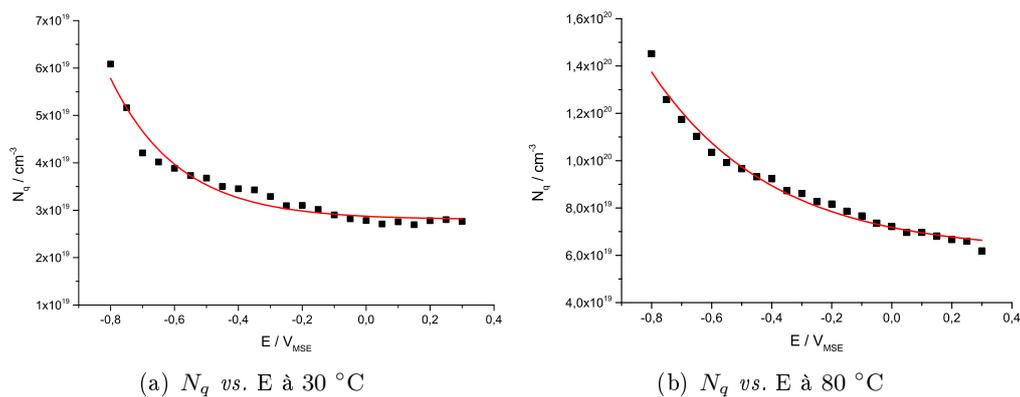


FIGURE 4.10 – Evolution du comportement semi-conducteur de l'oxyde de chrome formé par polarisation anodique à différents potentiels à pH 2, à 30 °C et à 80 °C

coefficient de transport avec la température correspond à l'activation du transport de matière par la température. L'accélération est significative, le coefficient de transport est environ 10 fois supérieur à 80 °C qu'à 30 °C. Dans ce tableau, les erreurs des paramètres b , ω_1 , et ω_2 sont issues de la régression mathématique. L'erreur sur le courant, i_{ss} , est obtenue par la moyenne de l'écart entre chaque point et la valeur moyenne, celle-ci est donc expérimentale. L'erreur due à la répétabilité de l'expérience n'a pas été prise en compte ici. Par conséquent, les erreurs présentées ici sont sous-estimées.

Paramètre	30 °C	80 °C
b / V^{-1}	4.7 ± 0.5	2.5 ± 0.2
ω_1 / cm^{-3}	$7.1 \times 10^{17} \pm 2.8 \times 10^{17}$	$1.0 \times 10^{19} \pm 2 \times 10^{18}$
ω_2 / cm^{-3}	$2.80 \times 10^{19} \pm 7 \times 10^{17}$	$6.2 \times 10^{19} \pm 3 \times 10^{18}$
$i_{ss} / A \cdot cm^{-2}$	$2.7 \times 10^{-7} \pm 6 \times 10^{-8}$	$9 \times 10^{-6} \pm 2 \times 10^{-6}$
$D / cm^2 \cdot s^{-1}$	$4.0 \times 10^{-16} \pm 9 \times 10^{-17}$	$6.0 \times 10^{-15} \pm 1.4 \times 10^{-15}$

TABLE 4.1 – Tableau récapitulatif des paramètres permettant de calculer le coefficient de transport de lacune métallique dans l'oxyde de chrome dans une solution à pH 2 et 80 °C

Cette première série de protocole a permis de déterminer le coefficient de transport de défauts dans l'oxyde à 30 °C et 80 °C en prenant en compte différents phénomènes :

- Premièrement, l'influence de l'oxygène dissout sur le courant de passivation est compensée par le choix des valeurs de polarisation pour déterminer le courant stationnaire.
- Deuxièmement, l'influence du transfert faradique sur la mesure de la capacité est prise en compte grâce aux mesures de Mott-Schottky multi-fréquentielles associées à la formule de Hsu et Mansfeld.

4.3 Evolution de la composition de l'oxyde en fonction de la température - Etude par XPS

La spectroscopie de photoélectrons X, permet d'analyser l'extrême surface et donc, d'analyser le film d'oxyde en termes de chimie et de degré d'oxydation. La connaissance de la surface est nécessaire pour la modélisation de l'impédance électrochimique. De plus, la complémentarité entre le PDM et un modèle descriptif nécessite une connaissance de l'épaisseur. Les échantillons ont été immergés dans les mêmes conditions de température et de pH pendant 12 h. A la sortie de la cellule, l'échantillon est nettoyé rapidement à l'eau puis à l'éthanol, séché et placé dans une enceinte à pression réduite.

Les éléments constitutifs du film passif sont l'oxygène et le chrome. Par conséquent l'analyse approfondie est faite sur ces deux éléments, figure 4.11. Le spectre du chrome est déconvolué en trois pics différents. Sur une zone correspondant à un même élément métallique, les zones de plus basses énergies sont attribuées à l'espèce non oxydée, tandis que les zones plus élevées en énergie sont attribuées aux formes oxydées. Ainsi, pour le chrome, le premier pic à 574.3 eV est associé au chrome métallique. Le second pic est dissocié en deux autres zones, avec un pic à 576.4 eV qui correspond à l'oxyde de chrome sous sa forme Cr_2O_3 . Le pic le plus élevé en énergie est, quant à lui, associé à l'hydroxyde de chrome, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [131]. Cette structure triple, métal/oxyde/hydroxyde est caractéristique de l'oxydation d'un métal passif en milieu aqueux.

Le spectre de l'oxygène se décompose par rapport à l'espèce avec laquelle il est lié. Ainsi, l'épaule à 530.9 eV est attribué à la forme O^{2-} de l'oxyde de chrome alors que le principal pic à 532.5 eV est attribué à l'eau liée et à la forme hydroxyde OH^- [135]. Les résultats à 80 °C présentent la même structure et sont analysés de la même façon. Dans le cas présent, l'analyse des spectres XPS permet d'accéder à l'épaisseur du film d'oxyde par la formule 3.18 et à l'épaisseur de l'hydroxyde par la formule 3.19. Ces formules prennent en compte les intensités mesurées et le libre parcours moyen des électrons en fonction de la phase traversée et de leur origine. Les valeurs utilisées pour obtenir l'épaisseur sont $\lambda_{\text{Cr}}^m = 2.33$ nm et $\lambda_{\text{Cr}}^{\text{ox}} = 2.66$ nm. Les concentrations atomiques sont $D_{\text{Cr}}^m = 0.13827$ mol · cm⁻³ et $D_{\text{Cr}}^{\text{ox}} = 0.06855$ mol.cm⁻³.

La détermination de l'incertitude sur le calcul de l'épaisseur n'est pas triviale. D'une part, l'incertitude absolue sur les spectres XPS est définie comme la différence entre l'aire des points calculés et l'aire des points expérimentaux. Par cette méthode, l'incertitude est identique pour tous les pics d'un même spectre.

Dès lors, le film formé à 30 °C consiste en une couche interne d'oxyde d'une épaisseur de 2.0 ± 0.3 nm et en une couche externe d'hydroxyde de 2.0 ± 0.8 nm. A 80 °C, ces valeurs sont respectivement de 2.1 ± 0.3 nm et de 1.9 ± 0.7 nm. L'erreur obtenue, ici, est minimisée car ne prend pas en compte l'erreur due à la répétabilité de la mesure. L'erreur calculée provient principalement de l'erreur d'analyse des spectres XPS. L'épaisseur de la couche d'oxyde / hydroxyde varie peu entre 30 °C et 80 °C. Le ratio de 50 % reste quasiment identique lui aussi. La température possède une influence sur

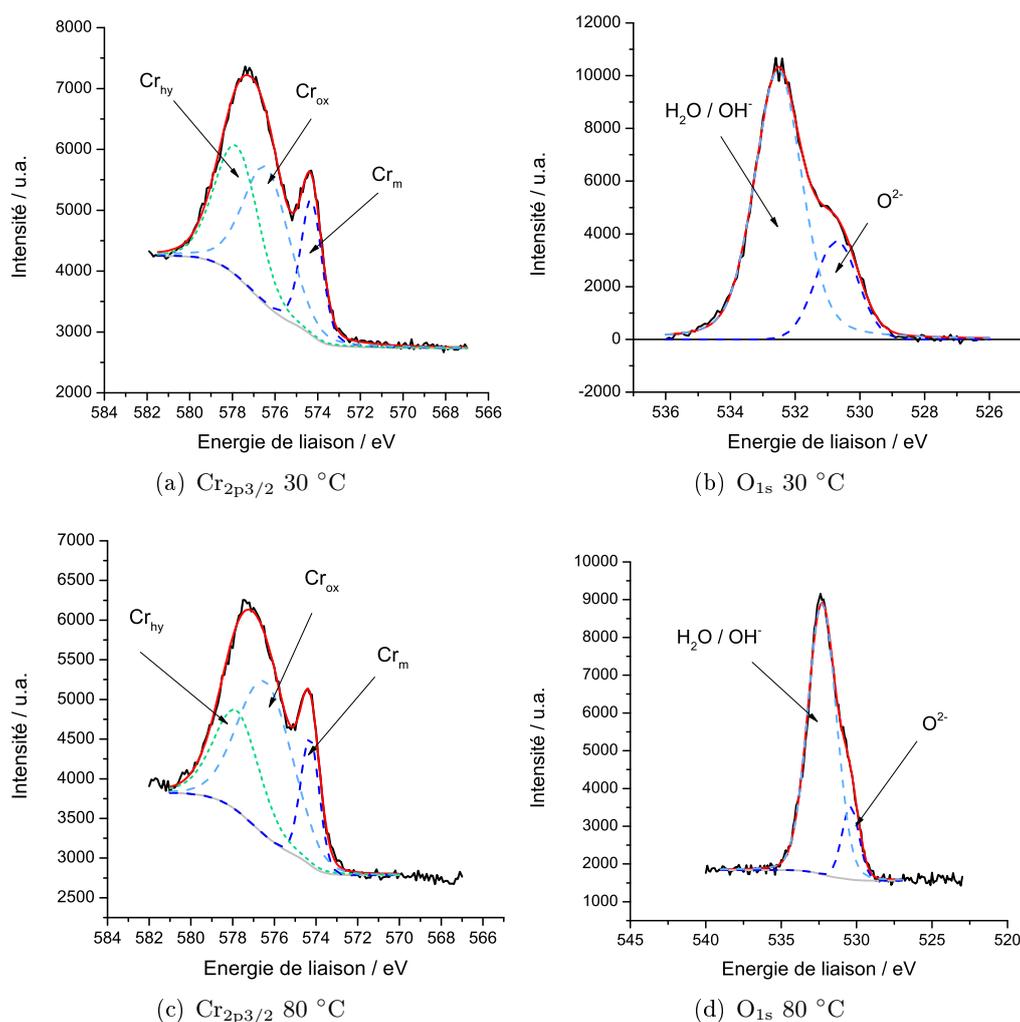


FIGURE 4.11 – Spectres XPS d'un échantillon de chrome pur après 12h d'immersion dans une solution à pH 2, 30 °C et 80 °C. La ligne continue correspond à la mesure, les lignes discontinues à la décomposition des pics

l'épaisseur du film, mais dans des gammes nettement plus importantes. De cette façon, dans la gamme de températures considérée ici, sur le chrome pur dans une solution à pH 2, la température n'a quasiment pas d'influence ni sur l'épaisseur du film ni sur le ratio entre l'oxyde et l'hydroxyde. Les différences de comportement sont donc liées à l'évolution des phénomènes physico-chimiques.

30 °C			
	Composé	EL	I
Cr _{2p3/2}	Cr _{metal}	574.3	3080
	Cr _{ox}	576.4	6756
	Cr _{hyd}	577.8	5821
O _{1s}	O ²⁻	530.9	6111
	H ₂ O ou OH ⁻	532.5	21485
80 °C			
Cr _{2p3/2}	Cr _{metal}	574.3	1819
	Cr _{ox}	576.4	6556
	Cr _{hyd}	577.8	3858
O _{1s}	O ²⁻	530.4	2765
	H ₂ O ou OH ⁻	532.3	17711

TABLE 4.2 – Résultats de la décomposition des données XPS du chrome après 12h d’immersion dans une solution sulfate à pH 2, en fonction de la température. Energie de liaison des photoélectrons en eV (EL), I l’aire sous la courbe en unité arbitraire

4.4 Modélisation de l’état passif

L’analyse du caractère semi-conducteur de l’oxyde de chrome a permis de déterminer le coefficient de transport du porteur de charge majoritaire. L’oxyde de chrome étant de type p, ce porteur de charge est la lacune de chrome dans le réseau de l’oxyde, $V_{Cr\cdot}$. L’entretien du film passif se fait donc grâce au transport de ces lacunes à travers la couche d’oxyde. L’analyse des données XPS a permis de déterminer l’épaisseur de l’oxyde. Dès lors, ce coefficient et l’épaisseur permettent d’obtenir une constante de temps caractéristique du transport, τ_{trans} ainsi qu’une fréquence caractéristique, f_{trans} . Les résultats sont résumés dans le tableau 4.3.

	30 °C	80 °C
$D/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$4.0 \times 10^{-16} \pm 9 \times 10^{-17}$	$6 \times 10^{-15} \pm 1.4 \times 10^{-15}$
d/nm	2.0 ± 0.3	2.1 ± 0.3
τ_{trans}/s	101 ± 54	7.4 ± 3.8
f_{trans}/mHz	1.5 ± 0.8	22 ± 11

TABLE 4.3 – Récapitulatif des constantes de temps et des fréquences caractéristiques du transport de matière de lacune métallique dans l’oxyde de chrome en fonction de la température en solution test à pH 2

Les mesures de spectroscopie d’impédance ont été effectuée après 12 h de mesure de potentiel libre, cf. figure 4.12. Le potentiel se stabilise après une dizaine d’heure. Le

potentiel initial est identique pour les deux température et se situe au milieu du domaine passif. Toutefois, à 30 °C Le potentiel augmente légèrement et s'inscrit complètement dans le domaine passif, tandis qu'à 80 °C, celui-ci diminue. Bien qu'il reste dans le domaine passif (à la base du pic d'activité), il semble que le pH de 2 et l'augmentation de la température constitue une limite du domaine de stabilité du film passif.

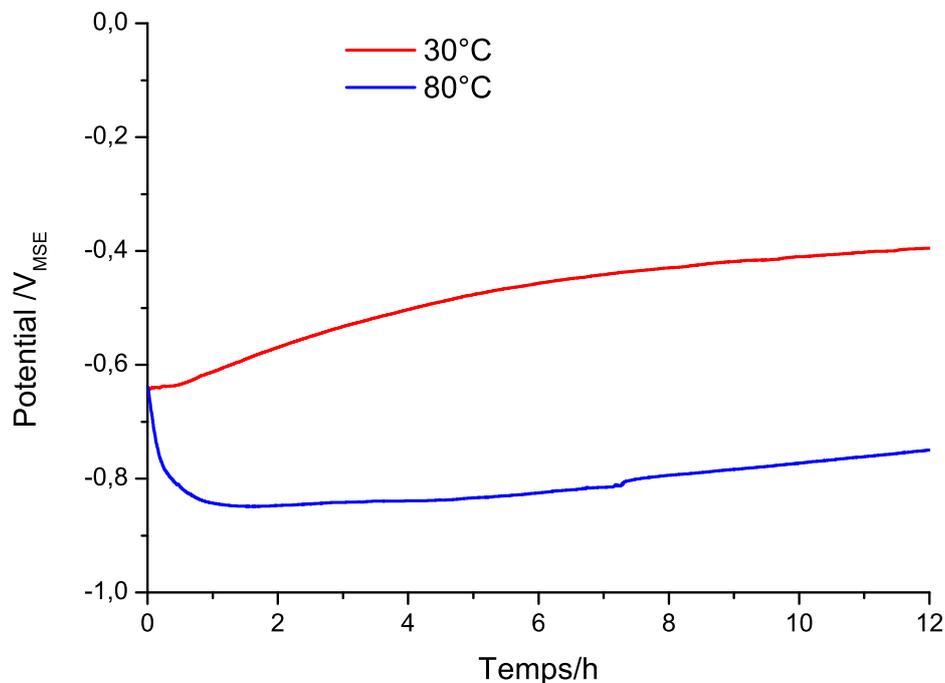


FIGURE 4.12 – Evolution du potentiel libre en fonction du temps, chrome pur, pH 2

L'erreur sur τ_{trans} et f_{trans} est importante. Il est tout de même nécessaire de rappeler que cette valeur provient de différentes mesures. Premièrement, la détermination du coefficient de transport est effectuée grâce à la régression linéaire sur la mesure de la densité de porteurs de charge dans l'oxyde à différents potentiels, puis à une régression exponentielle sur cette évolution. De cette façon, l'erreur sur le coefficient de transport est de l'ordre de 20 %. D'autre part, la détermination de l'épaisseur du film se fait grâce aux mesures XPS et une décomposition des pics. Celle-ci induit une erreur significative quant à la hauteur de chacun des pics. L'erreur sur l'épaisseur de l'oxyde est de l'ordre de 15 %. Ces deux erreurs prises séparément sont acceptables. La combinaison des deux pour déterminer la constante de temps (et donc la fréquence) du transport de matière conduit à une erreur de l'ordre de 50 % sachant que l'épaisseur est utilisée au carré dans la formule.

Malgré l'erreur, il est évident que la constante de temps caractéristique du transport de matière diminue lorsque la température augmente. Cette évolution est parfaitement en accord avec une augmentation de la mobilité des défauts dans l'oxyde. Dans le cas présent, la plus basse fréquence utilisée pour les mesures d'impédance électrochimique est de 10 mHz, or la fréquence caractéristique à 80 °C est de 22 mHz alors qu'elle est de

1.5 mHz à 30 °C. Il semble donc que le transport de matière n'influe pas significativement sur les mesures à 30 °C alors que le transport n'est plus négligeable à 80 °C.

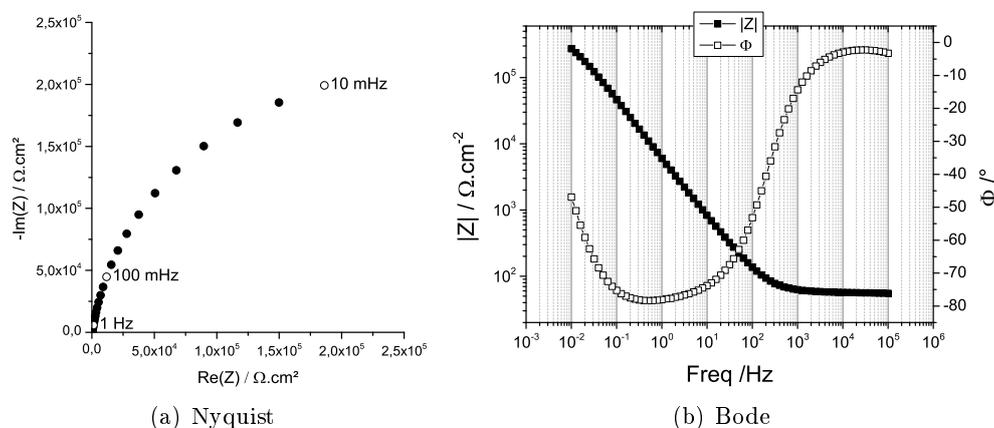


FIGURE 4.13 – Spectre d'impédance électrochimique du chrome pur après 12 h d'immersion à 30 °C à pH 2

Les mesures sont effectuées après une immersion de 12 h afin d'assurer la stationnarité du système. Dans un premier temps, le spectre enregistré à 30 °C est analysé. Les représentations de Nyquist et de Bode sont présentées dans la figure 4.13. Ce spectre présente une boucle capacitive caractéristique du transfert de charge à travers une interface électrode / électrolyte, particulièrement visible sur le Nyquist. La valeur élevée des impédances mesurées (plusieurs centaines de kilohms) avant l'apex est typique d'un système passif. L'évolution de la phase en fonction de la fréquence montre un artefact de mesure aux fréquences supérieures à 10 kHz. La phase non nulle est attribuée à l'électrode de référence. C'est pourquoi ces points ne seront pas pris en compte dans l'analyse. Afin de valider ces observations qualitatives, ce spectre est analysé avec différents modèles. Ceux-ci sont résumés dans le tableau 4.4.

Ces modèles descriptifs correspondent à différentes interprétations physiques :

- I : la couche d'oxyde est considérée sans prendre en compte une éventuelle couche d'hydroxyde.
- II : l'interface est le lieu d'une réaction faradique limitée par la migration. Le PDM montre que la migration peut se caractériser par une impédance équivalente à la Warburg dans le cas du film passif [136].
- III : la non-stœchiométrie de l'oxyde en épaisseur est prise en considérant une évolution exponentielle de la conductivité à travers l'épaisseur (modèle de Young) en parallèle de l'impédance faradique [137].
- IV : une interface est le siège de réactions faradiques limitées par la diffusion avec comme condition limite le flux nul d'une espèce à l'interface. C'est aussi l'équivalent du modèle IX dans le cas où le nombre de transport des électrons est égal au nombre de transport de l'ion considéré, cf. équation 2.15 [138].
- V : une interface est le siège d'une réaction limitée par le transport de matière

Chapitre 4. Étude du chrome pur - Application de la méthodologie à un oxyde formé sur un métal mono-élément

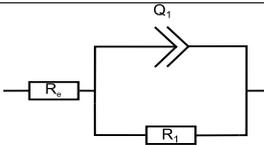
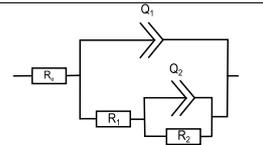
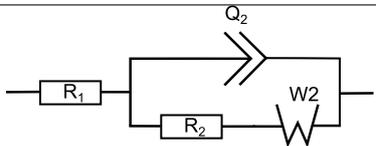
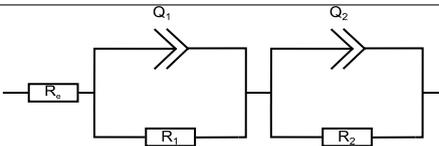
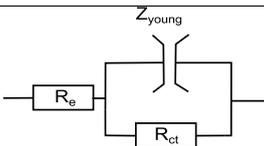
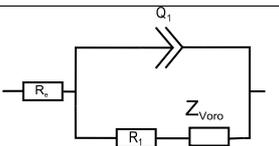
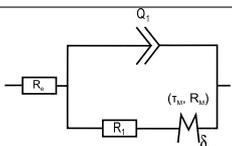
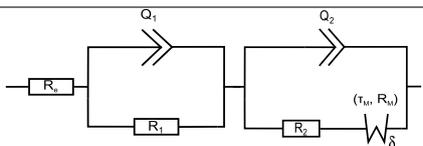
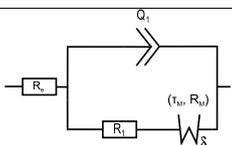
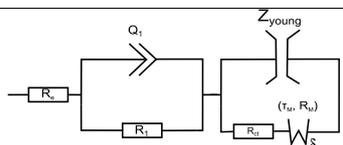
I(4)		VI(7)	
II(5)		VII(7)	
III(5)		VIII(7)	
IV(6)		IX(8)	
V(6)		X(9)	

TABLE 4.4 – Synthèse des différents modèles utilisés lors de l'analyse des données d'impédance électrochimique. Le nombre de paramètres est indiqué en chiffres arabes entre parenthèses

dans une couche limitée spatialement. Ce modèle correspond aussi au modèle IX dans le cas où le transport de l'espèce positive et de l'espèce négative ont le même type de conditions limites [102].

- VI : idem à I avec une couche d'hydroxyde poreuse [139] ;
- VII : idem à I avec une couche d'hydroxyde non poreuse [140] ;
- VIII : une interface réactive est limitée par la diffusion migration. Le calcul a été effectué par Vorotyntsev, équation 2.15 [112].
- IX : idem à V avec prise en compte d'une couche d'hydroxyde non-poreuse ;
- X : le MCM considère une interface réactive extérieure avec deux modes de transport, cf partie 2.2.5 [141].

Les modèle IX et X sont très proches. En effet, le deuxième CPE (Q_2) du modèle IX et l'impédance de Young du modèle X caractérisent le comportement semi-conducteur de l'oxyde. Cependant, l'interprétation physique est différente. D'une part, le modèle X considère une couche externe d'hydroxyde et une couche interne d'oxyde dont la réactivité est limitée par le transport de matière au sein de l'oxyde. D'autre part, dans le MCM de M. Bojinov (modèle X), la partie R/Q correspond à la réactivité interfaciale de l'oxyde avec un CPE plutôt qu'une capacité, la deuxième partie caractérise les deux modes de transport de charge au sein de l'oxyde. Le transport électronique est décrit grâce au modèle de Young (semi-conducteur) et le transport ionique utilise les calculs de M. Vorotyntsev (W_δ), cf. partie 2.2.3, en série avec une résistance.

Afin de pouvoir discriminer les modèles, d'après la méthode présentée dans la partie 3.5, le χ^2 est tracé en fonction du nombre de paramètres, figure 4.14. Dans le cas présent, aucun choix n'est effectué a priori sur les modèles. Il est possible de restreindre le nombre de modèles au regard du système réel. Ainsi, la méthode présentée ici propose d'effectuer la correspondance entre le modèle et le système réel au moment de l'interprétation des paramètres extraits de l'analyse mathématique.

La valeur de l'erreur est globalement stable pour des modèles contenant jusqu'à 6 paramètres ($\sim 5 \times 10^{-5}$). Elle diminue d'un ordre de grandeur lors de la prise en compte d'une deuxième constante de temps pour le modèle VII qui comporte sept paramètres. Dans le cas d'un nombre de paramètres supérieur, la diminution n'est pas significative, le modèle X atteint une erreur équivalente avec trois paramètres de plus, ce qui indique que la courbe est sur-paramétrée.

VII	$R_e / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{hy} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_{hy} / \mu\text{F} \cdot \text{s}^{1-\alpha} \cdot \text{cm}^{-2}$	α_{hy}	$R_{ox} / \Omega \cdot \text{cm}^2$
		56	2.9×10^5	48	0.94
VII	$Q_{ox} / \mu\text{F} \cdot \text{s}^{1-\alpha} \cdot \text{cm}^{-2}$	α_{ox}	Erreur		
	98	0.78	9.4×10^{-8}		

TABLE 4.5 – Résumé des paramètres issus de l'analyse du spectre à 30 °C du chrome pur à pH 2 à l'aide du modèle VII

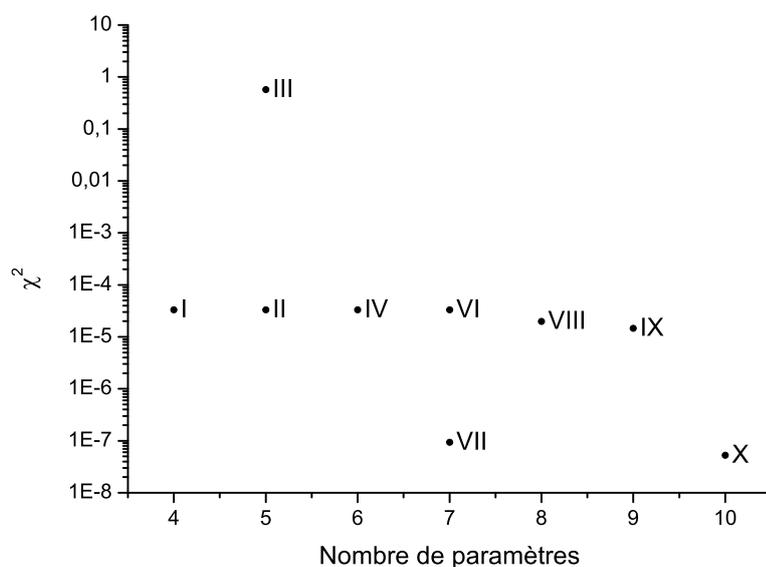


FIGURE 4.14 – Evolution de l'erreur en fonction du nombre de paramètres lors de l'analyse du spectre du chrome à 30 °C

Dans le modèle VII, R_e est la résistance due à la chute ohmique dans l'électrolyte. La couche d'oxyde et la couche d'hydroxyde conduisent à la mise en série de deux circuits indépendants [109]. A ce stade, il n'est pas possible de dissocier la partie oxyde de la partie hydroxyde car les deux éléments R/Q sont interchangeable. Cependant, la capacité est très différente entre les deux. Or la capacité correspond à la charge divisée par la différence de potentiel (par analogie électrique). Cette différence de potentiel entre l'oxyde et l'hydroxyde sera relativement faible (de par la similitude des deux couches) par rapport à celle entre l'oxyde et la solution. Ainsi, la partie du circuit induisant la capacité la plus élevée est attribuée à la couche interne d'oxyde (R_{ox} et Q_{ox}) tandis que la partie avec la capacité la plus faible est attribuée à la couche externe d'hydroxyde (R_{hy} et Q_{hy}). Les valeurs de α , dans tous les cas, sont proches de 1 et donc représentent bien un comportement capacitif.

Ainsi, le modèle VII est le plus adapté à la modélisation du chrome pur dans une solution à pH 2 à 30 °C. Celui-ci prend en compte la présence d'un hydroxyde de chrome en surface associé à l'oxyde, sans prendre en compte le transport de matière dans l'oxyde dont la constante de temps est trop élevée. La superposition des points mesurés et de l'impédance calculée à partir du modèle VII et des paramètres présentés dans le tableau 4.4 est présentée dans la figure 4.15.

Le même protocole a été appliqué au chrome pur à 80 °C. Comme présenté dans le tableau 4.3, la fréquence caractéristique du transport de matière est de 22 ± 11 mHz. Dès lors, le transport devrait influencer la mesure de SIE effectuée jusqu'à 10 mHz. Le spectre obtenu est présenté dans la figure 4.16. Sur ces deux représentations du spectre

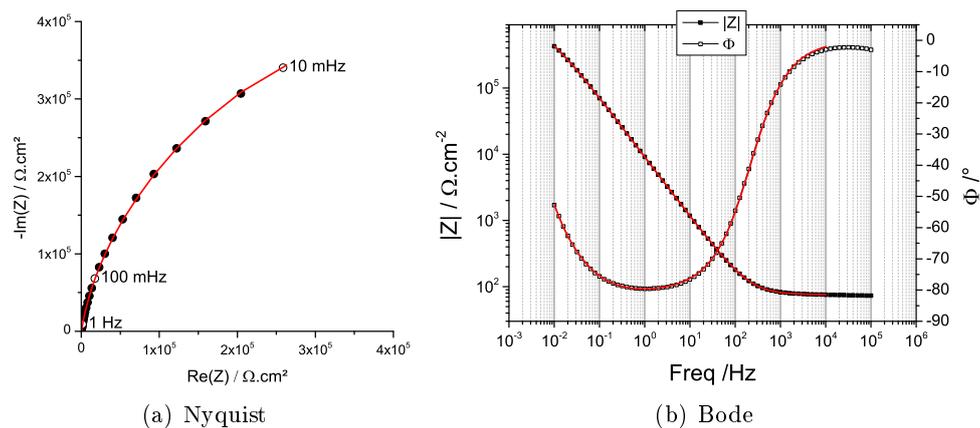


FIGURE 4.15 – Spectre d'impédance électrochimique du chrome pur après 12 h d'immersion à 30 °C à pH 2

d'impédance, plusieurs phénomènes sont mis en évidence. L'artefact haute fréquence est plus marqué que lors de la mesure à 30 °C. Cela s'explique par la présence de l'allonge réfrigérée. Des phénomènes supplémentaires sont visibles sur la représentation de Nyquist, ainsi que sur celle de Bode. D'autre part, les valeurs de l'impédance à basse fréquence, particulièrement visibles sur le Nyquist, sont inférieures d'environ un ordre de grandeur avec l'augmentation de la température. L'accélération de la cinétique, due à l'augmentation de la température, est aisément mise en valeur. Les mêmes modèles sont utilisés pour analyser les résultats.

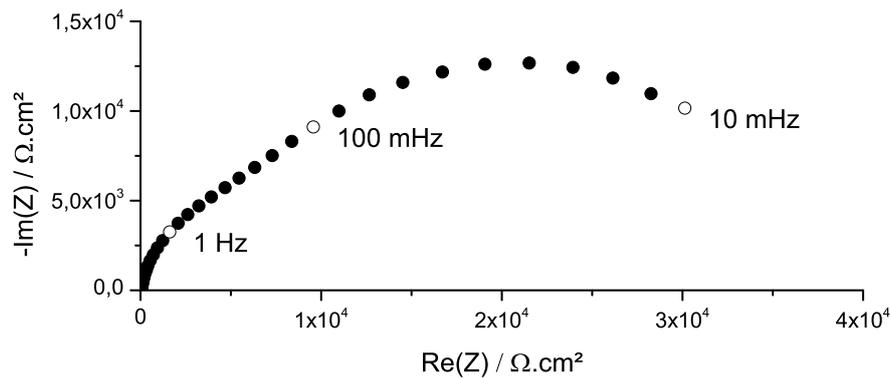
L'analyse de l'évolution de l'erreur en fonction du nombre de paramètres est moins évidente à 80 °C, figure 4.17. L'erreur diminue significativement à partir de six paramètres. Les modèles V, VI, VIII, IX et X possèdent l'erreur la plus basse. Sur ces modèles, le modèle VI ne prend pas en compte le transport de matière, qui ne peut pas être négligé. Par conséquent, le modèle VI est exclu de l'analyse.

Le paramètre qui permet de corréler le PDM avec les modèles descriptifs utilisés ici est la constante de temps du transport de matière. Le tableau 4.6 résume ces constantes pour chaque modèle.

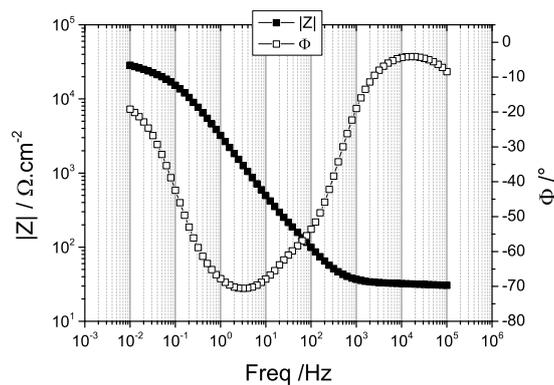
PDM	V	VIII	IX	X
7.4 ± 3.8	11.8	100 et 10.0	9.7	28.5

TABLE 4.6 – Valeur des constantes de temps associées aux modèles sélectionnés (en seconde)

Le modèle VIII comprend deux constantes de temps. La valeur de 100 s correspond à la limite donnée par l'utilisateur dans le programme de régression non-linéaire. Une valeur aussi élevée, correspond à une fréquence nettement plus basse que 10 mHz. L'absence de sens physique des paramètres du modèle VIII fait qu'il ne peut pas être utilisé. Il en va de même pour le modèle VIII (28.5 nettement supérieur à 7.4).



(a) Nyquist



(b) Bode

FIGURE 4.16 – Spectre d'impédance électrochimique du chrome pur après 12 h d'immersion à 80 °C à pH 2

La comparaison des paramètres du modèle V et du modèle IX est présentée dans le tableau 4.7.

V	$R_e / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{ct} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_{int} / \mu\text{F} \cdot \text{s}^{1-\alpha} \cdot \text{cm}^{-2}$	α_{int}	$R_{trans} / \Omega \cdot \text{cm}^2$
	36	9.6×10^3	46	0.90	2.5×10^5
	τ / s	Erreur			
	11.8	3.9×10^{-5}			
IX	$R_e / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{hy} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_{hy} / \mu\text{F} \cdot \text{s}^{1-\alpha} \cdot \text{cm}^{-2}$	α_{hy}	$R_{ox} / \Omega \cdot \text{cm}^2$
	36	3.3×10^3	78	0.98	2.2×10^4
	$Q_{ox} / \mu\text{F} \cdot \text{s}^{1-\alpha} \cdot \text{cm}^{-2}$	α_{ox}	$R_{trans} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	τ / s	Erreur
	106	0.85	1.1×10^4	10.3	1.25×10^{-6}

TABLE 4.7 – Résumé des paramètres issus de l'analyse du spectre à 80 °C du chrome pur à pH 2 à l'aide des modèles V et X

Au-delà de la diminution de l'erreur entre le modèle V et le modèle IX, la cohérence

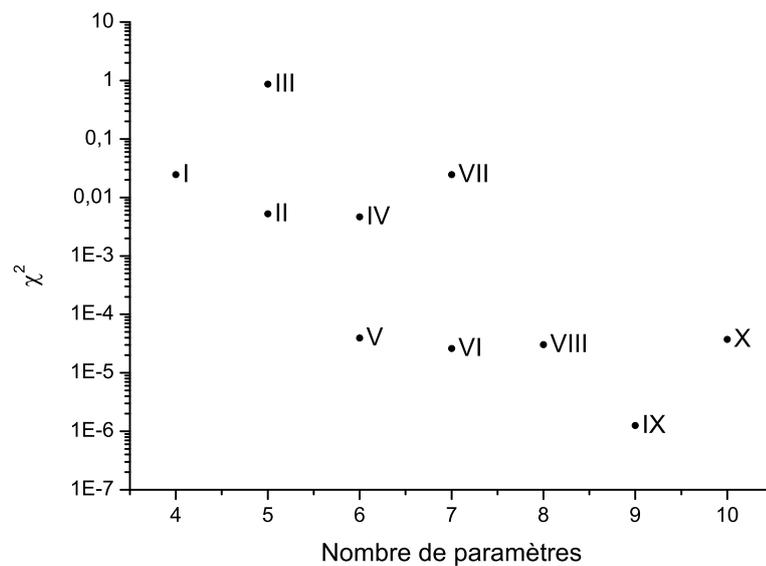
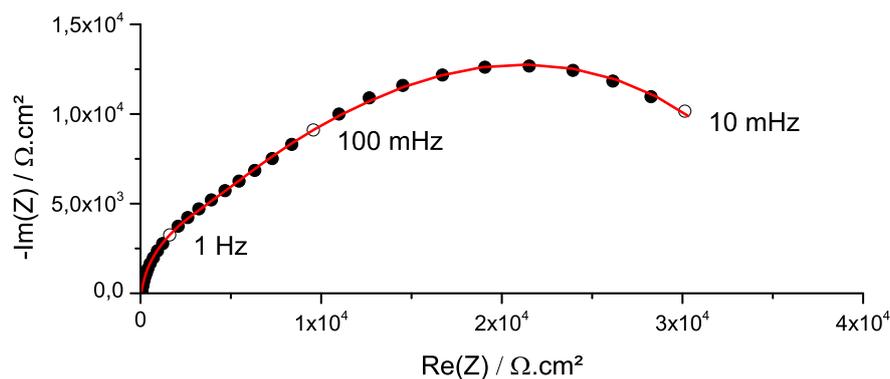


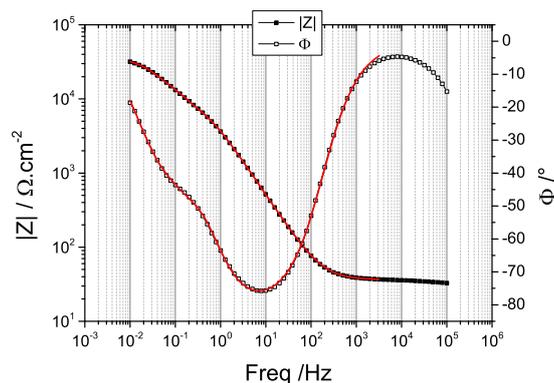
FIGURE 4.17 – Evolution de l'erreur en fonction du nombre de paramètres lors de l'analyse du spectre du chrome à 80 °C

des paramètres, entre les résultats obtenus à 30 °C et ceux obtenus à 80 °C, montre que le modèle IX est le plus adapté à l'analyse du chrome dans une solution à pH 2, 80 °C. En considérant que le film possède trois interfaces, l'interface métal / oxyde ne change pas fondamentalement, tout comme l'interface oxyde / hydroxyde. Ceci est parfaitement en accord avec le fait que la capacité de l'oxyde ne varie pas significativement. D'autre part, la capacité de l'hydroxyde augmente entre 30 °C et 80 °C. L'interface entre l'hydroxyde et la solution est l'interface la plus sujette à une augmentation de la température. En outre, les résultats XPS montrent que l'épaisseur du film d'hydroxyde diminue avec l'augmentation de la température. Une augmentation de la capacité est parfaitement cohérente avec une diminution de l'épaisseur. De plus, le transport de matière a lieu dans l'oxyde, ce qui corrobore l'attribution des valeurs de capacité et de résistance (W_δ est associé à Q_{ox}).

Par conséquent, la cohérence entre le sens physique des paramètres, les mesures XPS et la détermination du coefficient de transport de lacunes dans l'oxyde, montre que le modèle le plus adapté à la description de la réactivité d'un échantillon de chrome pur à pH 2, 80 °C est le modèle IX. Ce modèle prend en compte la présence d'une couche d'hydroxyde externe non-poreuse et d'une couche d'oxyde interne dont la réactivité est limitée par le transport de matière. La superposition des points expérimentaux avec le calcul de l'impédance est montrée dans la figure 4.18.



(a) Nyquist



(b) Bode

FIGURE 4.18 – Spectre d'impédance électrochimique du chrome pur après 12 h d'immersion à 80 °C à pH 2

4.5 Conclusions

La méthodologie proposée dans ce document afin de caractériser le film passif est concluante. L'étude du chrome pur à pH 2 pour des températures de 30 °C et de 80 °C a permis de calculer, dans un premier temps, le coefficient de transport des porteurs de charge majoritaires dans l'oxyde grâce au PDM. Cet oxyde de chrome étant de type p, les porteurs majoritaires considérés sont les lacunes de chrome en position chrome dans le réseau cristallin de l'oxyde. Ce coefficient est de $4.0 \times 10^{-16} \pm 9 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 30 °C et de $6.0 \times 10^{-15} \pm 1.4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 80 °C. Les mesures XPS donnent accès à l'épaisseur de l'oxyde et de l'hydroxyde, respectivement $2 \pm 0.3 \text{ nm}$ et $2 \pm 0.8 \text{ nm}$ à 30 °C et $2.1 \pm 0.3 \text{ nm}$ et $1.9 \pm 0.7 \text{ nm}$ à 80 °C. Il s'avère que la fréquence caractéristique du transport de matière (calculée à partir du coefficient de transport et de l'épaisseur) appartient au domaine de fréquences mesurées à 80 °C. Par conséquent, il a été démontré que dans des conditions particulières de température, lors de mesures d'impédance électrochimique, le transport de matière doit être pris en compte dans la modélisation descriptive des spectres. Le modèle utilisé considère une couche externe d'hydroxyde de chrome non poreuse possédant une réactivité simple non limitée par le transport de

matière (R/Q) et une couche interne d'oxyde dont l'entretien est décrit à l'aide d'un circuit de type Randle avec limitation du transfert de charge par la diffusion / migration des lacunes dans l'oxyde, en accord avec les calculs de Vorotyntsev, ($R/(Q + W_\delta)$). La constante de temps déterminée à partir du PDM et des mesures XPS a été retrouvée par l'analyse quantitative du spectre d'impédance. De cette façon, l'utilisation complémentaire d'un modèle prédictif et d'un modèle descriptif a été réalisée avec succès dans l'étude du chrome pur comme matériau modèle. La méthode de sélection proposée ici est appliquée à un matériau industriel dans le chapitre suivant.

Chapitre 5

Application de la méthodologie à un oxyde multi-éléments - Etude de l'acier AISI 316L en milieu acide à différentes températures

Sommaire

5.1	Optimisation du potentiel de réduction de l'oxyde formé	86
5.2	Evolution des propriétés semi-conductrices de l'oxyde en fonction des conditions expérimentales	87
5.3	Influence de la température et du pH sur le transport de lacunes dans l'oxyde	90
5.4	Evolution de la composition de l'oxyde en fonction des paramètres - Etude par XPS	94
5.5	Mesure d'impédance électrochimique - Influence et observation du transport de matière	97
5.5.1	Analyse à 30 °C	98
5.5.2	Analyse à 80 °C	103
5.6	Conclusions	108

Le chapitre précédent a démontré que la valeur du coefficient de transport des défauts dans l'oxyde, obtenue grâce au PDM, peut être utilisée pour déterminer l'influence du transport de matière sur les mesures de SIE. En effet, ce coefficient de transport, associé à une connaissance de l'épaisseur grâce à l'XPS, permet de calculer une constante de temps et une fréquence caractéristique du transport de matière. Cette valeur est utilisée dans l'analyse des mesures de SIE. Le transport de matière n'a pas été pris en compte à 30 °C (la valeur de la fréquence trop basse) mais il a dû l'être à 80 °C.

Cette démarche étant validée pour un matériau modèle, elle est appliquée dans ce chapitre à un matériau industriel. La composition de l'acier AISI 316L est résumée dans

le tableau 5.1. Cet acier inoxydable dispose de 16.7 % de chrome entraîne la formation d'un oxyde mixte avec une couche interne enrichie en chrome et une couche externe enrichie en fer.

Cr	C	Si	S	P	Mn	Ni	Mo	Fe
16.7	0.2	0.49	0.001	0.035	1.79	10.1	2.03	68.654

TABLE 5.1 – Composition en pourcentage massif de l'acier AISI 316L utilisé

L'analyse de l'évolution de la semi-conductivité est effectuée dans les différentes conditions de température et de pH. L'électrolyte utilisé est donc une solution d'acide sulfurique à pH 1, 2 ou 3 avec $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 . Les températures d'étude sont $30 \text{ }^\circ\text{C}$ et $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Le matériau utilisé est un feuillard d'acier laminé d'une épaisseur de $100 \text{ } \mu\text{m}$.

5.1 Optimisation du potentiel de réduction de l'oxyde formé

L'optimisation du potentiel de réduction de l'oxyde sur l'échantillon de chrome a montré une influence négligeable de la température sur la valeur du potentiel de pré-conditionnement utilisée. La détermination de ce potentiel est effectuée à pH 3, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ car dans ces conditions, le film est thermodynamiquement plus stable. L'ensemble des courbes de polarisation, après différentes polarisations cathodiques de 10 minutes est présenté dans la figure 5.1.

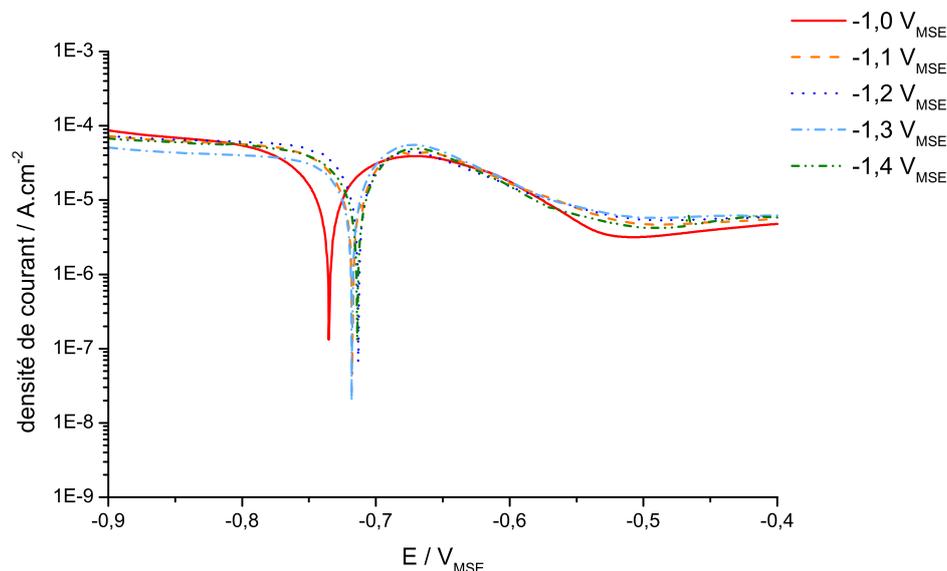


FIGURE 5.1 – Evolution du pic d'activité de l'acier de type AISI 316L en fonction du potentiel de réduction cathodique à pH 3, $30 \text{ }^\circ\text{C}$

Le maximum de courant dans le pic d'activité est obtenu pour une valeur de potentiel

de réduction de $-1.3 V_{MSE}$. Cette valeur est donc choisie pour l'intégralité des mesures afin de conserver le même protocole. Après ce traitement cathodique, rien ne garantit que le film passif (natif ou formé anodiquement) soit totalement réduit. Cependant, les conditions, bien que non idéales, restent optimales.

5.2 Evolution des propriétés semi-conductrices de l'oxyde en fonction des conditions expérimentales

Un protocole spécifique est utilisé pour corréliser le comportement semi-conducteur de l'oxyde avec la caractéristique courant tension. Après une mesure de potentiel libre de 12 h le protocole « MS » est utilisé (cf. partie 3.6). La courbe de polarisation est enregistrée après qu'une polarisation cathodique (à $-1.3 V_{MSE}$) soit enregistrée. Les paramètres importants sur la caractérisation de la semi-conductivité sont le potentiel de bande plate, E_{FB} et le potentiel d'inversion, E_{inv} . E_{FB} est commun (identique pour la partie de type p et la partie de type n) [86, 142]. En effet la jonction des deux semi-conducteurs provoque l'égalité des potentiels par l'intermédiaire de la zone de transition p-n appelée zone de jonction, cf. figure 5.2.

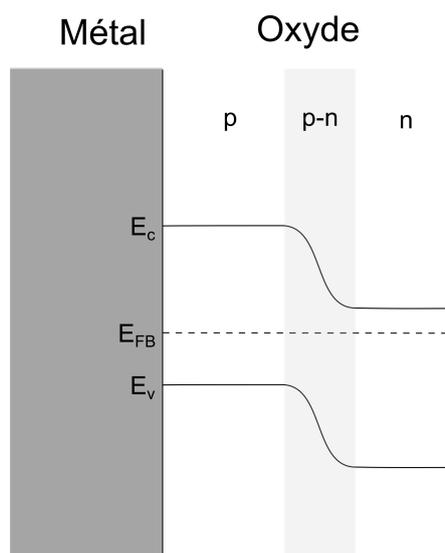


FIGURE 5.2 – Représentation schématique des niveaux énergétiques d'une jonction p-n

La première partie, avant le potentiel de bande plate, correspond à la zone de potentiel où le comportement semi-conducteur de l'oxyde est dominé par le comportement du chrome. La deuxième zone entre le potentiel de bande plate et le potentiel d'inversion, correspond à la zone où l'oxyde se comporte principalement comme l'oxyde de fer. La figure 5.3 présente les résultats obtenus à pH 3 et 80 °C. Ce graphe représente l'allure typique des courbes mesurées. Cette allure est en accord avec le comportement semi-conducteur d'une jonction p-n [143, 144].

La courbe de polarisation présente un pic d'activité typique des aciers inoxydables

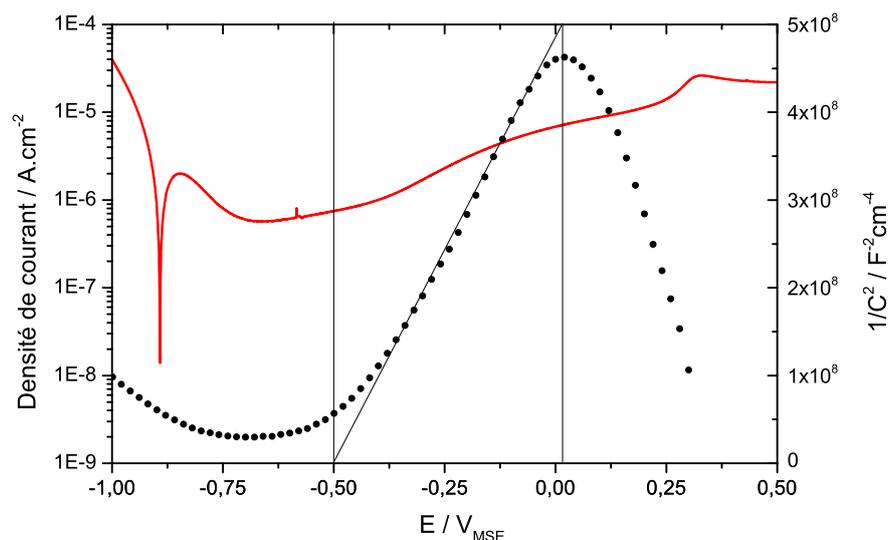


FIGURE 5.3 – Superposition de la courbe de Mott-Schottky obtenue après 12 h d’immersion avec la courbe de polarisation obtenue après polarisation cathodique optimisée à pH 3 et 80 °C

qui correspond à la zone de potentiel où l’échantillon est actif, suivie d’un plateau passif. Le courant est le plus faible dans la zone de potentiel juste après le pic d’activité. Dans cette zone, l’oxyde de chrome domine le comportement. La première augmentation, légère, du courant aux alentours de $-500 \text{ mV}_{\text{MSE}}$ correspond à la zone où l’oxyde de chrome et l’oxyde de fer co-existent. La troisième partie avec l’augmentation nette du courant équivaut au début de la zone où le fer redevient actif. Le chrome redevient actif (oxydation du chrome tetravalent en chrome hexavalent) à partir du dernier pic de courant (plus petit). Cette description de la courbe de polarisation est en accord avec le travail de Tanaka *et al.* [145].

L’évolution du courant peut être corrélée avec l’évolution du comportement semi-conducteur [79]. La première augmentation de courant vers $-500 \text{ mV}_{\text{MSE}}$ correspond au passage d’un comportement de type p à un comportement de type n. Ainsi, à partir de ce potentiel, l’oxyde de chrome se comporte comme un conducteur ohmique et l’oxyde de fer est en déplétion. L’augmentation du courant montre que l’oxyde de fer est moins protecteur du point de vue électronique que l’oxyde de chrome. Le potentiel d’inversion, $\sim 0 \text{ V}_{\text{MSE}}$, correspond à un changement de comportement. A partir de ce moment, le porteur de charge majoritaire devient les trous d’électrons dans l’oxyde de fer. Le caractère protecteur disparaît peu à peu car l’oxyde n’est plus en déplétion, ni dans sa couche interne, ni dans sa couche externe.

Les résultats sont qualitativement identiques dans toutes les conditions, cf Annexe. L’évolution de ce comportement est résumé dans le tableau 5.2.

Théoriquement, le potentiel de bande plate décroît linéairement avec le pH d’après

pH	T / °C	$E_{FB} / \text{mV}_{\text{MSE}}$	$E_{\text{inv}} / \text{mV}_{\text{MSE}}$	$E_{\text{OCP}} / \text{mV}_{\text{MSE}}$	N_q / cm^{-3}
1	30	-325	140	-740	2.4×10^{19}
	80	-390	140	-740	3.18×10^{19}
2	30	-340	140	-650	2.8×10^{19}
	80	-420	80	-785	4.7×10^{19}
3	30	-436	100	-860	1.0×10^{20}
	80	-495	20	-865	9.3×10^{19}

TABLE 5.2 – Comparaison des paramètres définissant les zones de comportements de l'acier inoxydable de type AISI 316L en fonction de la température et du pH

l'équation 5.1 [75].

$$E_{FB} = cste - 2.3k_B T \times pH \quad (5.1)$$

avec k_B la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin, E_{FB} le résultat de l'équation 5.1 est en V. Le choix de la référence est contenu dans la valeur de la constante de cette équation. Aucune régression linéaire n'est effectuée car elle n'aurait aucun sens sur trois points. La corrélation avec l'équation 5.1 est cependant observable sur la figure 5.4.

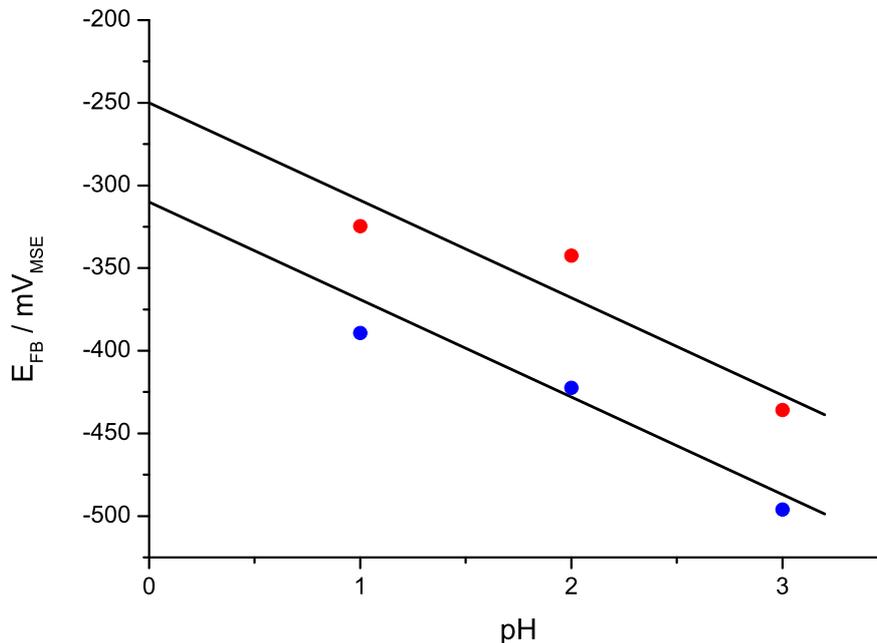


FIGURE 5.4 – Représentation du potentiel de bande plate obtenu à 30 °C et 80 °C sur acier AISI 316L, les droites représentent une pente de -0.06 V/UpH

L'énergie de gap est une caractéristique intrinsèque du matériau. Ainsi, la différence entre la bande de conduction et la bande de valence ne dépend pas du pH ou de la température pour le même matériau. Le potentiel de bande plate caractérise le taux de

dopage et donc, l'évolution du potentiel de bande plate pour un même matériau peut être corrélé à la densité de porteur de charge.

A température constante, la densité de porteurs de charge diminue avec le pH, ce qui est cohérent avec une diminution du niveau énergétique de bande plate. De même, une augmentation de la température induit une augmentation de la densité de porteurs de charge liée à une augmentation de l'énergie de bande plate. Il faut rappeler que les échelles en énergie et en potentiel sont inversées. Ainsi une augmentation du potentiel correspondra à une diminution de l'énergie. Ainsi, l'augmentation du potentiel de bande plate est corrélée avec la diminution de la densité de porteurs de charge et vice versa.

Le potentiel d'inversion peut se définir comme le potentiel pour lequel le niveau de Fermi est inférieur ou égal au niveau énergétique de la bande de valence. Il peut donc, lui aussi, être corrélé à la densité de porteur de charge et si l'on considère que l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction ne dépend pas de la température ou du pH, alors une augmentation du potentiel de bande plate devrait être liée à une diminution du potentiel d'inversion (déterminé graphiquement). Cette tendance est effectivement observée, il faut toutefois noter que la valeur du potentiel d'inversion est déterminée de manière moins précise. L'ordre de grandeur du potentiel d'inversion, autour de $100 \text{ mV}_{\text{MSE}}$ est intéressant à connaître. En effet, le potentiel du côté cathodique de la pile est environ $0.9 V_{\text{SHE}}$ ^[146], ce qui correspond à $\sim 260 \text{ mV}_{\text{MSE}}$. Par conséquent, les conditions cathodiques de la pile correspondent au passage de l'acier dans un état actif (début de la transpassivation) car les deux couches d'oxydes se comportent comme des conducteurs ohmiques. Les conditions anodiques correspondent, elles, à un potentiel de l'ordre de $200 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ et donc à $-440 \text{ mV}_{\text{MSE}}$. Dans ce domaine, la composante semi-conductrice de l'oxyde de chrome se comporte comme un conducteur ohmique, alors que celle de l'oxyde de fer assure l'effet barrière. Ceci explique pourquoi l'analyse de défaillance montre plus de dégradation du côté cathodique que du côté anodique de la pile ^[19].

5.3 Influence de la température et du pH sur le transport de lacunes dans l'oxyde

L'étude des propriétés semi-conductrices montrent que l'oxyde est principalement de type n dans le domaine passif. L'obtention du coefficient de transport passe par la détermination de la densité de porteurs de charge en fonction du potentiel de formation de l'oxyde. Par conséquent, le protocole de la figure 3.14-b est utilisé avec un potentiel cathodique V_c de $-1.3 V_{\text{MSE}}$ et un potentiel anodique de formation compris entre $-500 \text{ mV}_{\text{MSE}}$ et $200 \text{ mV}_{\text{MSE}}$.

Les tracés de Mott-Schottky en fonction du potentiel de formation de l'oxyde à pH 3 et 30°C sont présentés dans la figure 5.5, à partir de l'équation de Hsu & Mansfeld. L'allure des tracés de Mott-Schottky ne varie pas qualitativement en fonction des conditions expérimentales, ainsi les autres tracés sont présentés en annexe. L'exemple

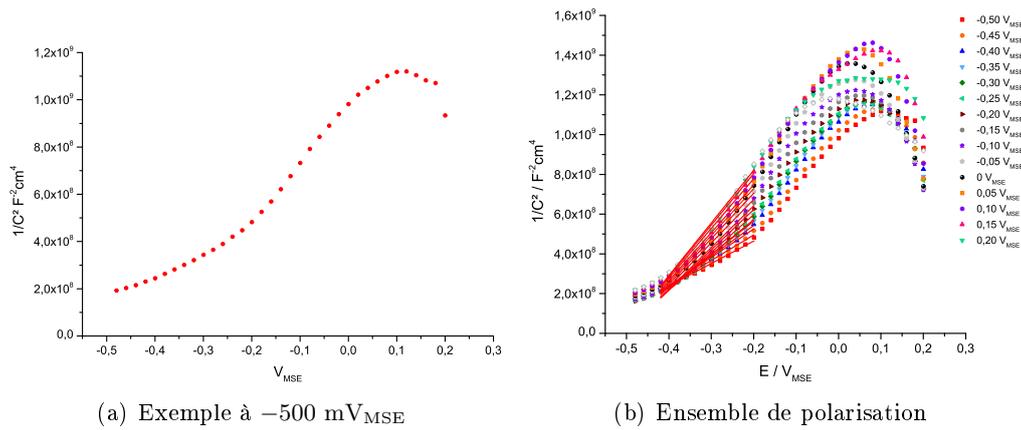


FIGURE 5.5 – Evolution des propriétés semi-conductrices en fonction du potentiel de formation de l'oxyde, V_a , à pH 3 et 30 °C

du tracé de Mott-Schottky pour un oxyde formé à $-500 \text{ mV}_{\text{MSE}}$, figure 5.5-a, montre que deux niveaux d'énergie sont présents. Un autre niveau énergétique sur un oxyde de ce type peut provenir de son caractère amorphe, de niveaux énergétiques de surface ou encore d'une autre phase semi-conductrice [75]. La figure 5.5-b montre que le deuxième niveau énergétique n'évolue pas avec le potentiel de formation de l'oxyde. Ce qui signifie que ce niveau n'est pas significativement influencé par l'évolution quantitative de la morphologie. L'hypothèse la plus probable est que ce niveau correspond à un niveau énergétique de surface car le potentiel de formation va plus influencer la cristallinité de l'oxyde et son organisation interne (densité de porteurs de charge) que son état de surface. Par conséquent, la régression linéaire conduisant à la densité de porteurs de charge est effectuée sur la première partie de la courbe. Les différents tracés de Mott-Schottky permettent de calculer l'évolution de la densité de porteurs de charge en fonction du potentiel de formation de l'oxyde grâce à l'équation 2.1, figure 5.6. De plus, la régression exponentielle avec l'équation 3.27 permet d'obtenir le coefficient ω_2 nécessaire au calcul du coefficient de transport.

Le calcul de D nécessite aussi la connaissance du courant stationnaire du plateau passif. Même si les courbes de polarisation ne présentent qu'un point de courant nul, par exemple comme sur la figure 5.2, le courant de réduction de l'oxygène dissout doit être pris en compte, tout comme dans le cas du chrome pur, cf. tableau 5.3.

L'augmentation du courant avec la température est systématiquement observée. Le courant n'évolue pas significativement dans la zone de pH étudiée à 30 °C. A 80 °C, cette évolution ne peut pas être directement corrélée avec le pH. Le point à pH 2, 80 °C est certes singulier, mais cela est attribué aux problèmes de reproductibilité des mesures inhérent au matériau industriel. Il est toutefois nécessaire de prendre cette valeur qui

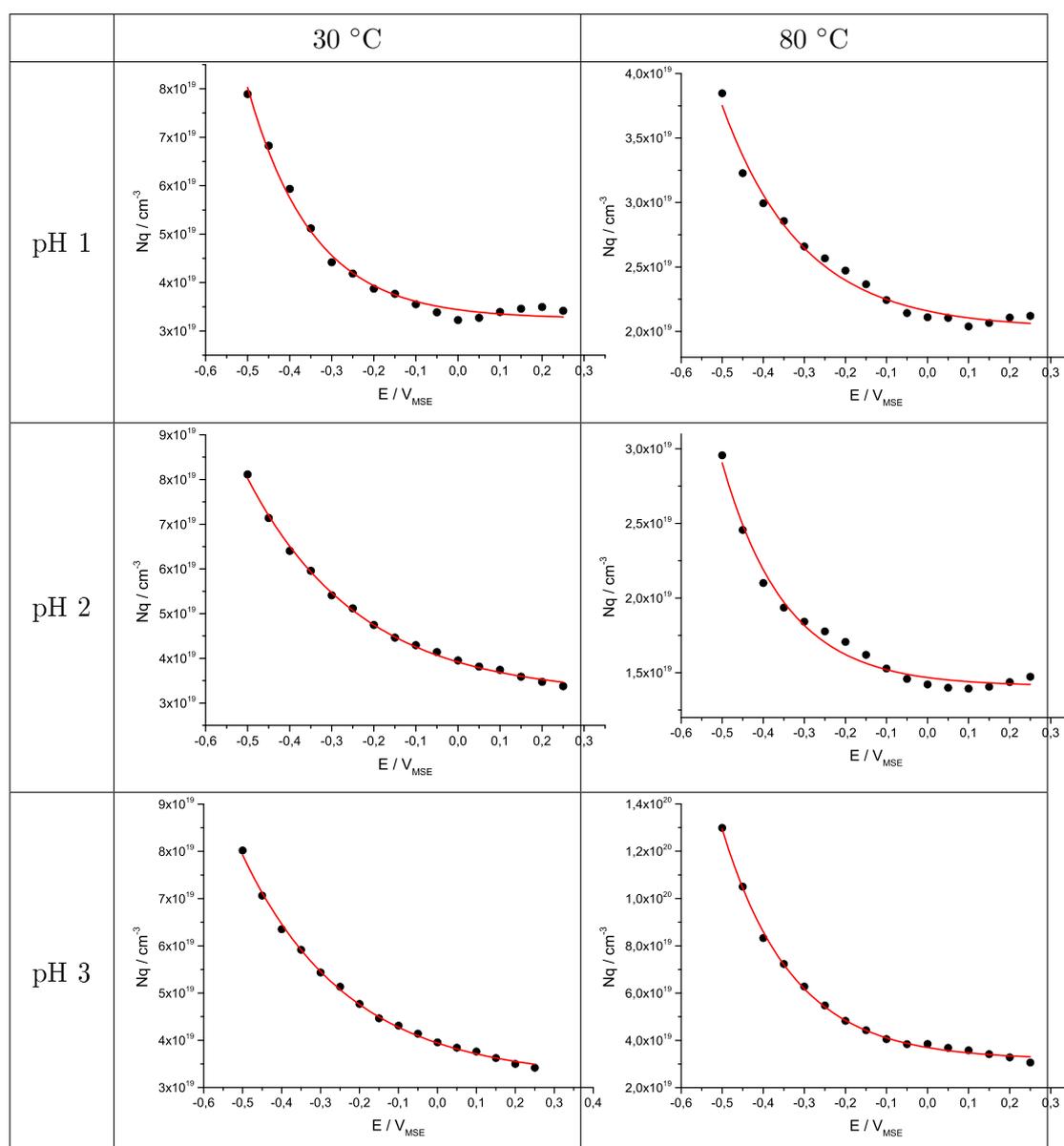


FIGURE 5.6 – Evolution de la densité de porteurs de charge en fonction du potentiel de formation de l'oxyde dans le domaine passif sur un acier de type AISI 316L dans différentes conditions

$i_{ss}/\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	pH 1	pH 2	pH 3
30 °C	3.4 ± 0.5	3.1 ± 0.5	3.2 ± 0.3
80 °C	11 ± 2.4	5.5 ± 1.2	14 ± 2.3

TABLE 5.3 – Valeurs du courant stationnaire dans le domaine passif déterminé par moyenne dans le domaine de potentiel non influencé par la réduction de l'oxygène

doit correspondre aux mesures de Mott-Schottky afin de pouvoir déterminer le coefficient de transport de porteurs de charge majoritaire dans l'oxyde.

Dans le cas d'un oxyde de type n, le porteur de charge majoritaire est donneur

d'électrons. Dans le PDM, les trois types de porteurs de charge considérés sont la lacune métallique, V_M^{\times} , la lacune d'oxygène, $V_O^{\bullet\bullet}$ et un ion métallique interstitiel, $M_i^{X\bullet}$ [108]. De cette façon, une semi-conduction de type n est induite par un transport de lacunes d'oxygène ou d'ions métalliques interstitiels. Ces deux types de défauts n'étant pas discernables, le coefficient de transport associé aux accepteurs est dénommé D_a . Celui-ci est obtenu grâce à l'équation 3.31. Les paramètres permettant le calcul du coefficient de transport sont résumés dans le tableau 5.4. La valeur de ω_2 est issue de la régression paramétrique des courbes présentées en figure 5.6, à l'aide de la fonction définie dans l'équation 3.27.

		$\omega_2/10^{19}\text{cm}^{-3}$	$i_{ss}/\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$D/10^{-14}\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
pH 1	30 °C	3.25 ± 0.07	3.4 ± 0.5	0.43 ± 0.07
	80 °C	2.02 ± 0.04	11 ± 2.4	2.14 ± 0.5
pH 2	30 °C	3.18 ± 0.06	3.1 ± 0.5	0.39 ± 0.07
	80 °C	1.53 ± 0.02	5.5 ± 1.2	1.34 ± 0.3
pH 3	30 °C	3.19 ± 0.06	3.2 ± 0.3	0.41 ± 0.05
	80 °C	3.19 ± 0.07	14 ± 2.3	1.8 ± 0.3

TABLE 5.4 – Synthèse des paramètres nécessaires au calcul du coefficient de transport de donneurs électroniques dans l'oxyde sur l'acier de type AISI 316L dans différentes conditions de température et de pH

Les valeurs du coefficient de transport de défauts dans l'oxyde déterminées grâce au PDM sont de l'ordre de $10^{-14} - 10^{-15} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces valeurs sont supérieures d'au moins un ordre de grandeur à celles habituellement trouvées dans la littérature. Feng *et al.* trouvent un ordre de grandeur de $10^{-16} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en solution tampon borate (pH 9.0) après polarisation dans le domaine passif [147]. Dans cet article, ils étudient l'influence de l'oxygène dissout sur les propriétés semi-conductrices de l'oxyde mais ne semblent pas tenir compte du courant de réduction de l'oxygène dissout sur la mesure du courant stationnaire. De plus, le protocole est très différent, les mesures de Mott-Schottky sont mono-fréquentielles (1000 Hz) par exemple. De même, Fattah-Alhosseini *et al.* trouvent le même ordre de grandeur ($10^{-16} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) à pH très acide (H_2SO_4 1M et 0.5M) avec une mesure de Mott-Schottky à 1000 Hz et sans prise en compte de l'influence de l'oxygène dissout sur les mesures de courant [148]. Par conséquent, il apparaît que la différence de méthode induise un écart important sur la mesure du coefficient de transport dans l'oxyde. Les valeurs déterminées sur l'acier de type AISI 316L sont aussi supérieures à celles déterminées sur le chrome pur, correspondant à un comportement vis-à-vis de la corrosion légèrement moins bon pour l'acier inoxydable de type AISI 316L. L'accélération du transport de matière avec l'augmentation de la température se caractérise par une augmentation significative du coefficient de transport (environ un ordre de grandeur) quel que soit le pH, tandis que le transport n'est pas significativement affecté par la diminution du pH.

5.4 Evolution de la composition de l'oxyde en fonction des paramètres - Etude par XPS

L'étude de la semi-conductivité de l'oxyde a montré la présence d'un oxyde double à la surface avec une composante semi-conductrice lié à l'oxyde de chrome et une autre liée à l'oxyde de fer. Les études sur la morphologie des oxydes montrent que l'oxyde est enrichi en fer dans la partie externe et la couche interne est enrichie en chrome. Ces deux zones ne sont toutefois pas bien définies spatialement et correspondent plus à un gradient de concentration dans l'oxyde. Ces résultats sont obtenus par spectroscopie des électrons Auger [83,89,149] ou par profil d'épaisseur XPS [150]. La composition des oxydes formés à la surface de l'acier de type AISI 316L est donc plus complexe. Cependant le modèle présenté dans la partie 3.4 peut être appliqué par analogie. Dans le cas présent, une composante riche en chrome et une autre riche en fer sont considérées. Ces deux composantes sont additionnées pour obtenir l'épaisseur totale.

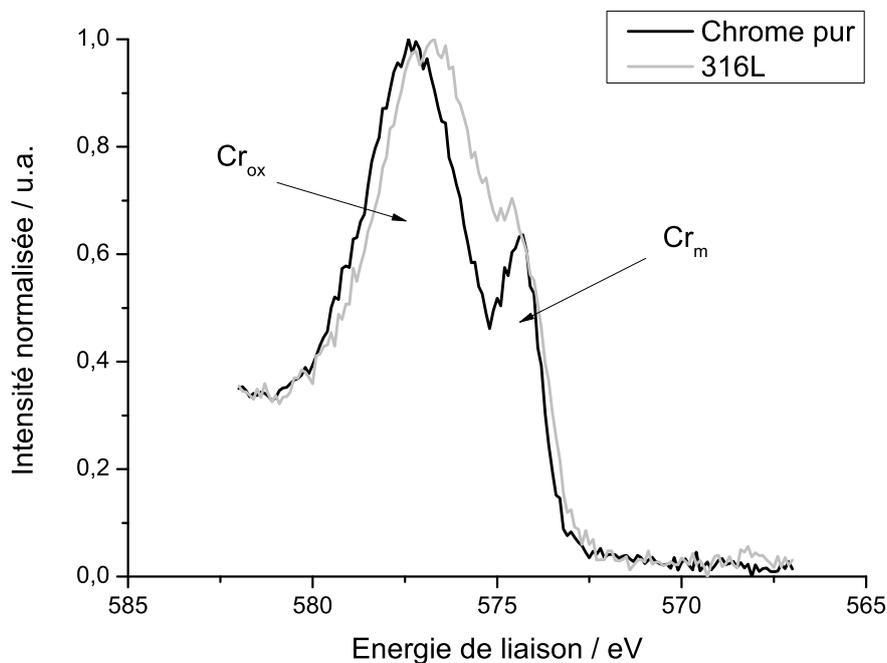


FIGURE 5.7 – Comparaison entre les spectres du chrome obtenu sur chrome pur et sur acier de type AISI 316L, pH 2 et 30 °C, les intensités sont normalisées pour favoriser la comparaison

Dans ce chapitre, les éléments analysés en détail sont donc le chrome, le fer et l'oxygène. Si on compare le spectre du chrome sur le chrome pur ou sur l'acier de type AISI 316L, cf. figure 5.7, l'allure des deux spectres est identique dans les deux cas. Le pic métallique est identique et plus faible que le pic de l'oxyde. Cependant, la partie correspondant au chrome oxydé est décalée vers les valeurs d'énergie plus faibles. Ce phénomène montre l'absence d'une couche d'hydroxyde de chrome en surface. Cette observation est parfaitement en accord avec la modélisation de l'oxyde double, riche en

chrome à l'interface métal / oxyde et riche en fer à l'interface oxyde / électrolyte.

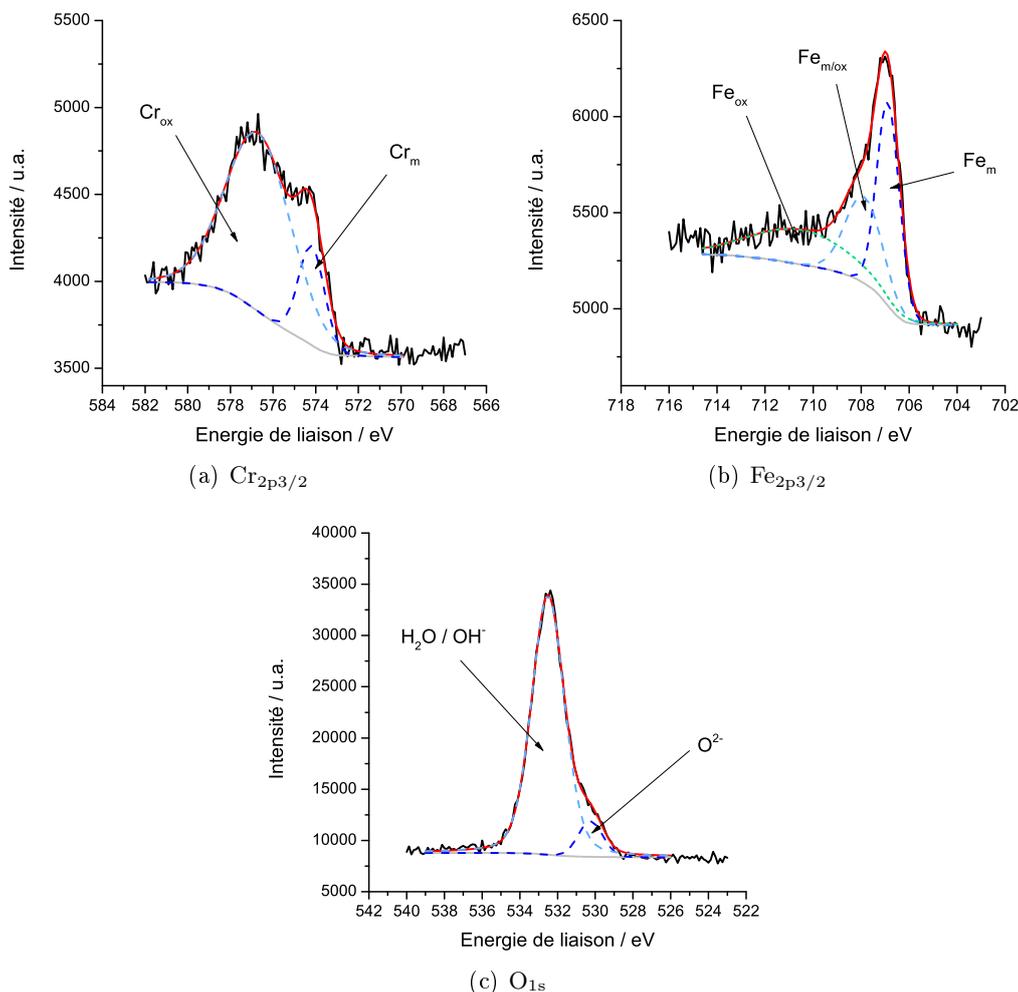


FIGURE 5.8 – Analyse avec décomposition des spectres XPS obtenue sur l'acier de type AISI 316L après 12 h d'immersion dans une solution à pH 3, 30 °C

L'analyse détaillée des spectres XPS de l'échantillon d'acier de type AISI 316L dans une solution à pH 3 et 30 °C est présentée dans la figure 5.8. Le spectre du fer, $Fe_{2p_{3/2}}$ est déconvolué en trois pics distincts. Le pic de plus faible énergie correspond au fer métallique contenu dans le substrat et le pic le plus élevé possède une énergie caractéristique de l'oxyde de fer sur acier AISI 316L [151]. Le pic intermédiaire est dans une zone énergétique trop élevée pour correspondre au métal et trop faible pour correspondre à l'oxyde. Par analogie à une étude effectuée par Di Castro *et al.*, ce pic est associé aux ions métalliques très proches de l'interface et donc de l'oxyde de chrome qui induit un décalage énergétique significatif [152]. Par conséquent, l'aire de ce pic est additionnée à celle du pic de plus basse énergie afin d'obtenir l'aire totale issue du fer métallique provenant du substrat. L'hydroxyde de fer n'a pas pu être clairement mis en évidence. Bien que la forme hydroxydée soit un intermédiaire réactionnel nécessaire à la formation et à l'entretien du film passif [153], cet élément n'est pas stable aux pH considérés [154].

Le spectre de l'oxygène est décomposé en deux pics distincts. Le premier est attribué à l'oxygène oxydé lié à un élément métallique (fer ou chrome). L'oxyde de chrome et l'oxyde de fer sont difficilement identifiable séparément car leurs structures respectives sont très proches. Le second est attribué à l'oxygène lié à un hydrogène (H_2O ou OH^-)

Les décompositions de ces spectres permettent d'accéder à l'aire des pics, cf. tableau 5.5, afin d'obtenir l'épaisseur.

30 °C			
	Composé	EL	A
$Cr_{2p3/2}$	Cr_{metal}	574.2	875
	Cr_{ox}	576.7	4166
$Fe_{2p3/2}$	Fe_m	706.9	1258
	$Fe_{m/ox}$	707.9	884
	Fe_{ox}	710.5	10003
O_{1s}	O^{2-}	530.3	5633
	H_2O ou OH^-	532.5	61642

TABLE 5.5 – Résultats de la décomposition des données XPS d'un échantillon d'acier de type AISI 316L après 12h d'immersion dans une solution sulfate à pH 3 et 30 °C. Energie de liaison des photo-électrons en eV (EL), l'aire (A) en unité arbitraire

Grâce aux équations 3.24 et 3.25 les épaisseurs de la couche interne d'oxyde de chrome et de la couche externe d'oxyde de fer peuvent être déterminées. Cependant, expérimentalement, ces deux couches ne peuvent pas être clairement dissocié car le système réel correspond à un oxyde de chrome avec un gradient d'oxyde de fer. c'est pourquoi, l'épaisseur totale de l'oxyde est considéré comme étant l'épaisseur d'une couche d'oxyde de chrome additionnée à l'épaisseur d'une couche d'oxyde de fer.

L'erreur est déterminée selon le même type de calcul que pour l'oxyde de chrome. Ainsi, les valeurs obtenues par XPS sont résumées dans le tableau 5.6.

	pH 3	pH 2	pH 1
30 °C	1.91 ± 0.05	1.82 ± 0.04	2.09 ± 0.07
80 °C	2.76 ± 0.2	2.92 ± 0.01	1.28

TABLE 5.6 – Résumé de l'épaisseur de la couche d'oxyde interne riche en chrome et de la couche externe riche en fer à la surface d'un acier de type AISI 316L après 12 h d'immersion dans une solution teste à différents pH et différentes températures. Les épaisseurs sont exprimées en nanomètre.

Les épaisseurs calculées grâce à cette méthode sont cohérentes avec les ordres de grandeurs usuels d'épaisseur d'oxyde (aux alentours de 2 nm^[101,131]) et avec les résultats obtenus sur le chrome pur. Compte tenu de l'erreur sur les calculs d'épaisseur par XPS et sur les erreurs de mesure, la variation d'épaisseur à 30 °C n'est pas significative. Par

conséquent, l'évolution du comportement global à cette température est due à l'évolution du comportement électrochimique du système et non à une évolution de l'épaisseur. A 80 °C, la diminution est significative, de l'ordre de 20 %, entre pH 3 et pH 2. L'analyse XPS n'ayant pas pu être effectuée à 80 °C, l'épaisseur à pH 1 est donc extrapolée sur cette base. Cette évolution est en accord avec l'étude de Kumagai *et al.* sur un acier de type 310S [155]. Cette diminution est expliquée dans l'étude de Kumagai *et al.* par un changement de morphologie (notamment sur le ration chrome/fer).

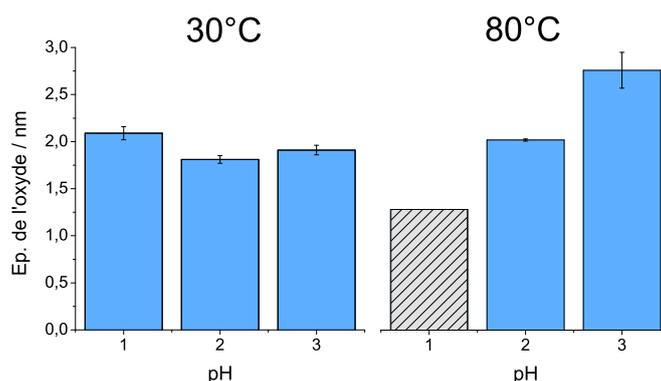


FIGURE 5.9 – Synthèse sous forme d'histogramme de l'épaisseur de la couche d'oxyde à la surface d'un acier de type AISI 316L.

5.5 Mesure d'impédance électrochimique - Influence et observation du transport de matière

L'étude du chrome pur à pH 2 à 30 °C et 80 °C a montré que la prise en compte du transport de matière lors de l'établissement d'un modèle descriptif pour décrire les spectres d'impédance électrochimique n'est pas systématique.

La première partie de ce chapitre sur les aciers de type AISI 316L en fonction du pH et de la température a permis de déterminer l'évolution du comportement semi-conducteur de l'oxyde, l'évolution du coefficient de diffusion, ainsi que l'évolution de l'épaisseur. Il faut toutefois noter que ces évolutions restent minimales dans les gammes de température et de pH considérées. Le coefficient de diffusion augmente avec la température comme dans le cas de l'oxyde de chrome. L'évolution avec le pH est moins marquée. Pour finir, la composition et l'épaisseur évoluent peu. Le comportement semi-conducteur est lui fortement dominé par la couche d'oxyde de fer. Le plateau passif correspond au domaine de potentiel où le chrome se comporte comme un conducteur ohmique tandis que le fer joue le rôle de barrière Schottky.

Comme précédemment, le coefficient de transport et l'épaisseur de l'oxyde permettent d'accéder à la constante de temps et à la fréquence caractéristique du transport de matière. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 5.7

En toute logique, compte tenu du fait que l'épaisseur et le coefficient de transport

		pH 1	pH 2	pH 3
τ_{trans}/s	30 °C	10.1 ± 4.6	8.4 ± 1.8	8.9 ± 1.6
	80 °C	0.8 ± 0.6	3.0 ± 1.5	4.4 ± 1.8
f_{trans}/mHz	30 °C	16 ± 7	19 ± 4	18 ± 3
	80 °C	202 ± 143	52 ± 27	37 ± 15

TABLE 5.7 – Résumé des constantes de temps et des fréquences caractéristiques du transport de matière dans l'oxyde en fonction du pH et de la température

n'évoluent pas significativement avec le pH à 30 °C, la fréquence caractéristique n'évolue pas. Cette évolution est cependant significative avec le pH, à 80 °C du fait de la diminution très importante de l'épaisseur.

Dans toutes les conditions de pH et de température, la fréquence caractéristique du transport de matière est supérieure à 10 mHz. Cependant, à 30 °C cette valeur est très proche de la limite. Sur le chrome pur, une valeur de fréquence caractéristique de 22 mHz avait permis d'appliquer la méthode. Par conséquent, l'application de la même méthode devrait permettre de corréler le transport de matière obtenue à l'aide du PDM et les analyses des spectres SIE, quels que soient le pH et la température.

5.5.1 Analyse à 30 °C

Les résultats à 30 °C sont présentés pour les trois pH considérés. La mesure de SIE ont été effectuée après 12 h d'immersion avec mesure du potentiel libre, figure 5.10.

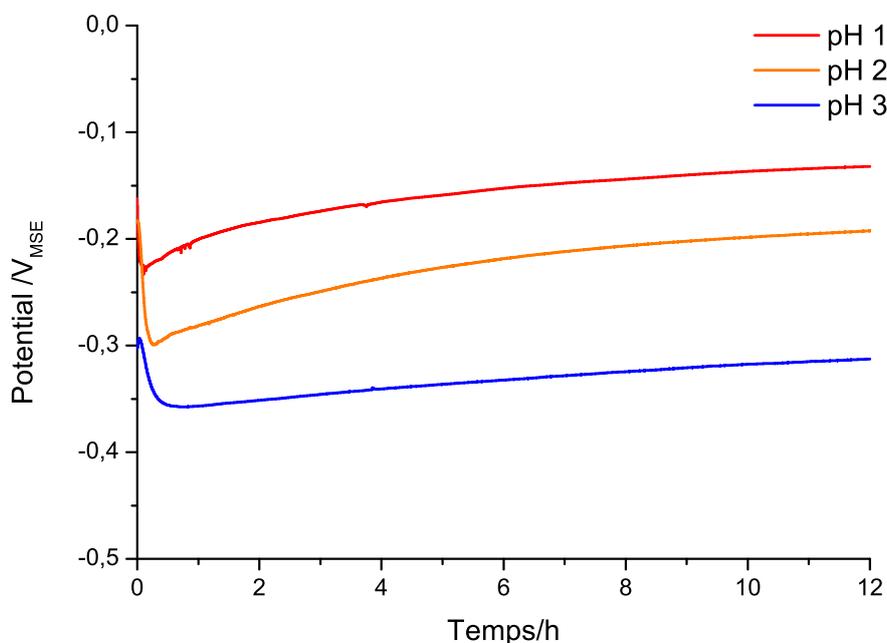


FIGURE 5.10 – Evolution du potentiel libre en fonction du temps, AISI 316L, 30 °C à différents pH

Le potentiel est stable au bout d'une dizaine d'heure. Le potentiel final à tout les pH reste dans le domaine passif. Même si le pH 1 semble très faible, cette valeur de potentiel montre la présence d'un film passif en surface qui malgré une certaine instabilité (due au faible potentiel) reste protecteur. Les tracés de Nyquist et de Bode sont présentés dans la figure 5.11.

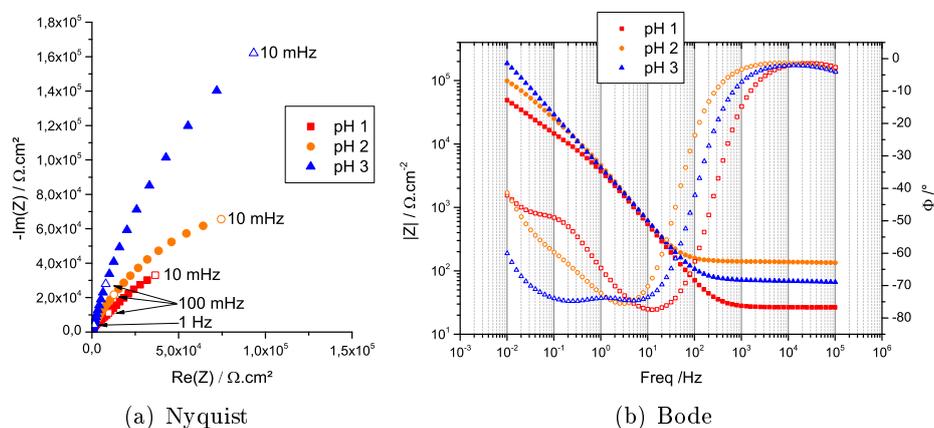


FIGURE 5.11 – Représentation de Nyquist et de Bode des spectres obtenus sur l'acier de type AISI 316L dans la solution test à pH 1, 2 et 3 à 30 °C

Le tracé de Nyquist présente clairement une accélération de la cinétique de réaction avec la diminution du pH. Or, l'étude précédente montre que la constante de temps liée au transport de matière n'est pas significativement influencée par l'évolution du pH à 30 °C. Ainsi, l'évolution de la réactivité devrait provenir des échanges électroniques interfaciaux. L'étude de la phase en fonction de la fréquence de la figure 5.11-b montre qu'au moins deux phénomènes distincts ont lieu (deux constantes de temps caractéristiques). La diminution du pH semble influencer plus significativement le phénomène le plus lent (à basse fréquence). Afin de discriminer les différents modèles descriptifs, la méthode de comparaison présentée est appliquée sur l'acier de type AISI 316L. Les modèles utilisés sont les mêmes que dans le chapitre précédent sur l'analyse du chrome pur, cf. tableau 4.4. L'évolution de l'erreur en fonction du nombre de paramètres est présentée dans la figure 5.12.

Les trois conditions correspondent à la même zone d'intérêt. En effet, les modèles qui semblent les plus intéressants possèdent entre 6 et 9 paramètres. Pour rappel, les modèles IV, V, VIII et IX prennent en compte le transport de matière, tandis que les modèles VI et VII ne le prennent pas. Le modèle VII a été utilisé dans le cas du chrome pur pour caractériser la couche d'oxyde et la couche d'hydroxyde, toutefois, dans le cas présent, ce modèle ne semble pas convenir. Les constantes de temps issues de l'analyse des différents modèles sont présentées dans le tableau 5.8.

Les constantes de temps les plus proches de la valeur calculée à partir du PDM correspondent au modèle IX quel que soit le pH. Quoiqu'il en soit, ces valeurs sont toujours inférieures à celles déterminées par le PDM. Il semble donc que la corrélation entre ce modèle et les modèles descriptifs utilisés n'est pas aussi évidente que dans le

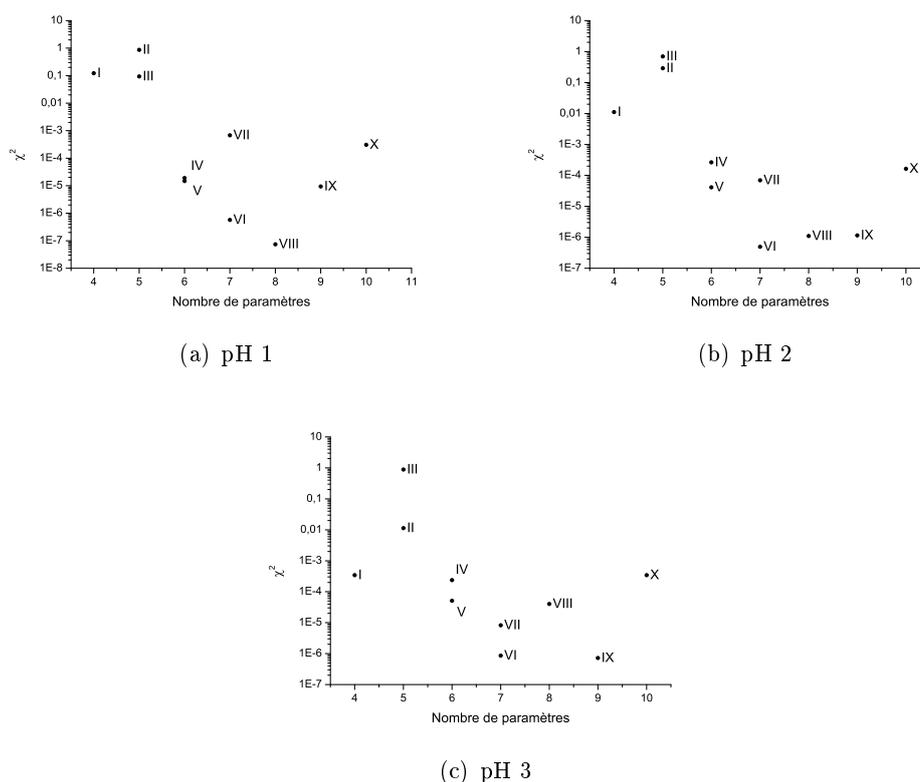


FIGURE 5.12 – Représentation de l'erreur en fonction du nombre de paramètres lors de l'analyse des spectres pour l'acier de type AISI 316L en fonction du pH à 30 °C

pH	PDM	IV	V	VIII	IX
1	10.1 ± 4.6	100	50	53 et 37	2.5
2	8.4 ± 1.8	100	30	31 et 21	5.7
3	8.9 ± 1.6	100	24	0.02 et 20	5

TABLE 5.8 – Résumé des valeurs de constantes de temps issues de l'analyse des spectres d'impédance à différents pH

cas du chrome pur. Il est donc intéressant de regarder les paramètres issus de l'analyse des spectres avec le modèle VI, cf. tableau 5.15.

VI	$R_e / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_1 / \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_1 / \mu\text{F} \cdot \text{s}^{1-\alpha} \cdot \text{cm}^{-2}$	α_1	$R_2 / \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$
	69	11.4	37	0.91	606
	$Q_2 / \mu\text{F} \cdot \text{s}^{1-\alpha} \cdot \text{cm}^{-2}$	α_2	Erreur		
	16	0.77	8.6×10^{-7}		

TABLE 5.9 – Résumé des paramètres issus de l'analyse du spectre à 30 °C de l'acier de type AISI 316L à pH 3 à l'aide du modèle VI

La résistance de l'électrolyte n'est pas un paramètre foncièrement signifiant dans l'étude de l'évolution du comportement avec le pH. L'évolution la plus intéressante est

celle des paramètres R et Q, elle est présentée dans la figure 5.13.

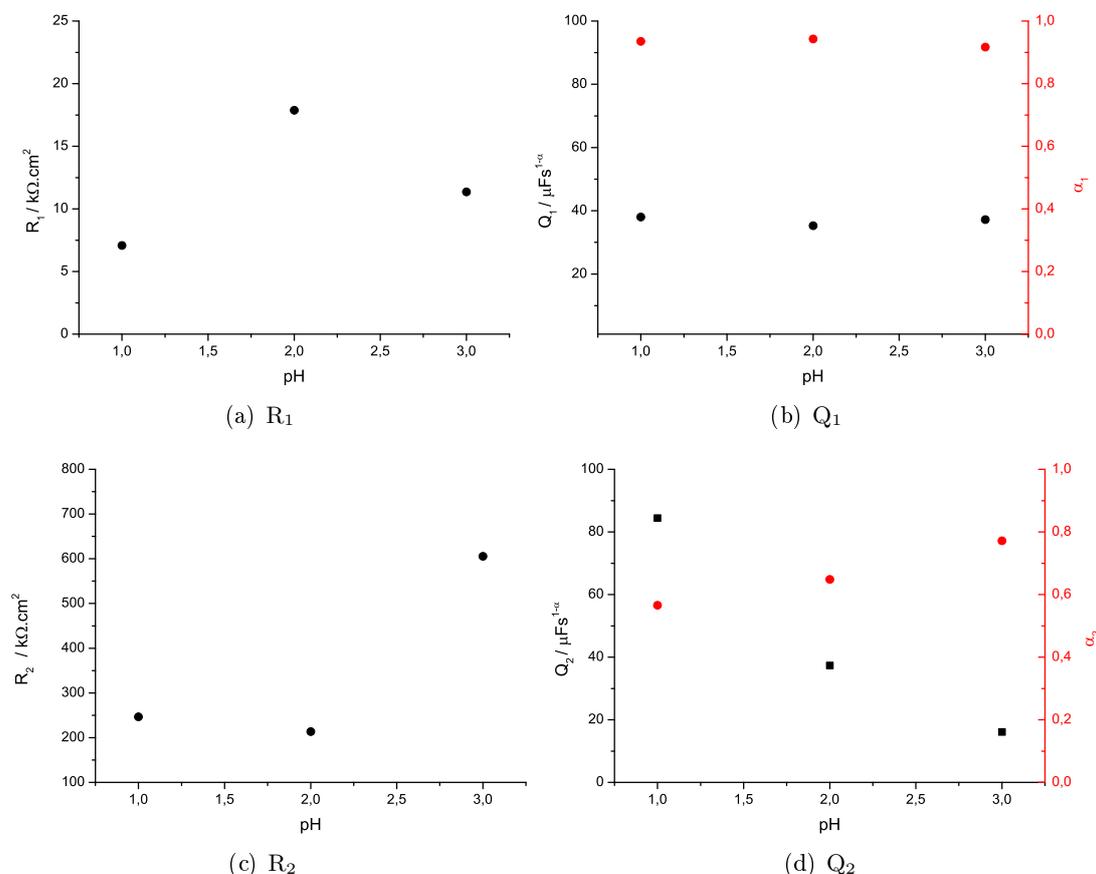


FIGURE 5.13 – Evolution des paramètres les plus significatifs issus de l'analyse des spectres (modèle VI) en fonction du pH pour un acier de type AISI 316L à 30 °C

Les paramètres qui évoluent le plus significativement sont les paramètres indicés 2. Grâce à cette évolution, il est possible de donner un sens physique au modèle et aux paramètres. Le modèle VI est ordinairement utilisé pour caractériser les oxydes recouvert d'un hydroxyde poreux [140], il peut aussi être interprété en terme d'oxyde double avec une jonction p-n grâce à l'analyse de l'évolution des paramètres en fonction du pH, comme présenté dans la figure 5.14. Dans le cas présent, R_e est la résistance de l'électrolyte, Q_1 correspond au comportement non faradique de l'oxyde plutôt lié à la semi-conductivité de type p, R_1 correspond au comportement ohmique de la couche d'oxyde interne riche en chrome qui est en situation d'accumulation, Q_2 et R_2 correspondent à la réactivité entre la couche externe (riche en fer de type n) et l'électrolyte.

Cette interprétation est corroborée par l'analyse du potentiel libre (OCP) après 12 h d'immersion et du potentiel de bande plate, cf. tableau 5.10. L'évolution du potentiel de bande plate a déjà été discutée précédemment. L'intérêt, ici, est de remarquer que l'écart entre le potentiel de bande plate et le potentiel libre diminue lorsque le pH augmente. Cette différence caractérise l'état de courbure des bandes de conduction et de valence. Ainsi, plus le potentiel libre est loin du potentiel de bande plate (en positif), plus la

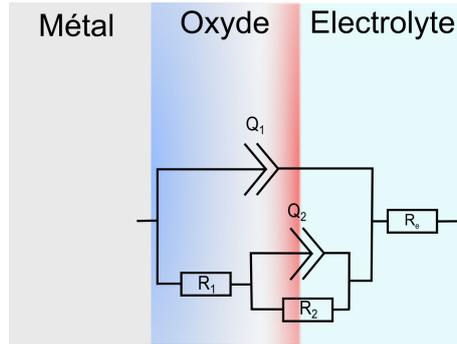


FIGURE 5.14 – Schématisation de l'interface à l'aide du modèle VI

pH	OCP/ V_{MSE}	E_{FB}/V_{MSE}	$(OCP - E_{FB})/V_{MSE}$
1	-0.132	-0.325	0.193
2	-0.192	-0.340	0.148
3	-0.313	-0.436	0.123

TABLE 5.10 – Evolution du potentiel libre, du potentiel de bande plate et de la différence entre les deux en fonction du pH 30 °C pour un acier de type AISI 316L

composante semi-conductrice de type p de la jonction p-n sera en accumulation et plus la composante de type n sera en déplétion. Or, plus la composante de type n est en déplétion, plus la capacité liée à cette dernière est élevée. Ceci est tout à fait cohérent avec l'analyse effectuée avec le modèle VI où la capacité liée à la réactivité interfaciale de la partie riche en fer de l'oxyde diminue. Le coefficient α_2 diminue quand le pH diminue. Le fer est répartie dans l'oxyde selon un gradient avec une zone externe riche en fer. En considérant une distribution du type *Power Law*, cf. partie 2.2.2, le paramètre α peut être relié au gradient. Ainsi, une diminution du coefficient α correspondrait à une répartition du fer dans l'oxyde sur une plus grande zone spatiale. Cependant, cette hypothèse ne peut pas être vérifiée directement, car les méthodes d'analyses utilisés ne permettent pas de mesurer directement ce gradient.

Ainsi, le modèle VI caractérise parfaitement le comportement de l'oxyde sur un acier de type AISI 316L dans une solution acide à différents pH (1, 2 et 3). Le transport de lacunes au sein de l'oxyde n'a pas pu être directement corrélé avec les spectres d'impédance électrochimique car les caractéristiques sont trop proches des limites de mesures. Cependant, le modèle utilisé permet de rendre compte de la dominance du comportement de type n de l'oxyde à l'OCP ainsi que de l'évolution du comportement semi-conducteur de l'oxyde en fonction du pH. Il faut noter que ce schéma électronique équivalent peut être interprété différemment. Hens a effectué le calcul de cinétique électrochimique pour une réaction mono-électronique à la surface d'un semi-conducteur de type n par l'intermédiaire d'un état énergétique de surface [156]. Cette interprétation physique est corrélée avec l'analyse des représentations de Mott-Schottky. Toutefois, elle ne permet pas d'expliquer directement l'évolution des paramètres avec le pH.

La superposition des spectres expérimentaux et des spectres issus de l'analyse avec le modèle VI est présentée dans la figure 5.15

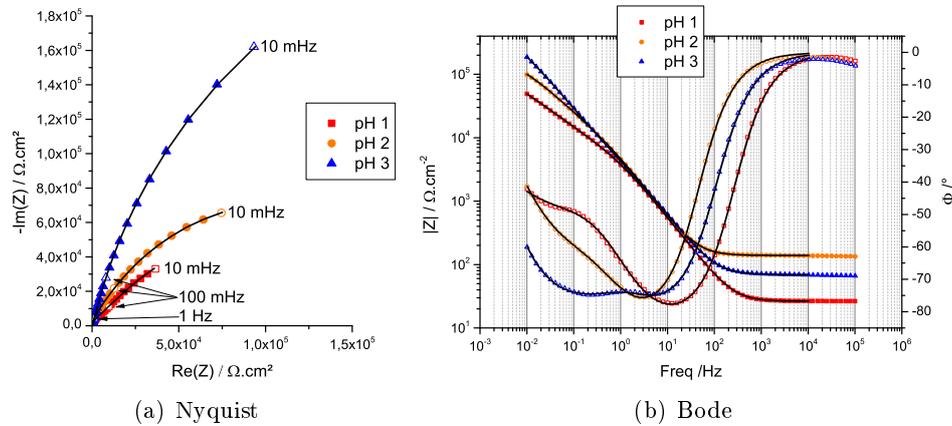


FIGURE 5.15 – Superposition des spectres expérimentaux et des spectres issus de l'analyse (modèle VI) en fonction du pH à 30 °C pour un acier de type AISI 316L après 12 h d'immersion

5.5.2 Analyse à 80 °C

Les résultats à 80 °C sont présentés pour les trois pH considérés. Les tracés de Nyquist et de Bode sont présentés dans la figure 5.16.

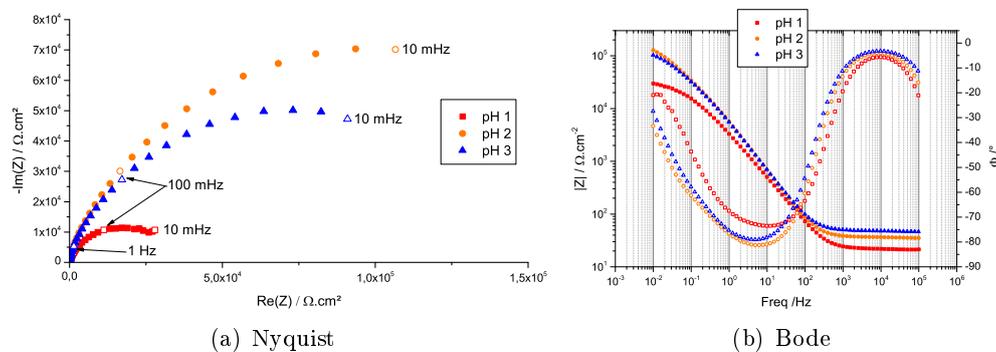


FIGURE 5.16 – Représentation de Nyquist et de Bode des spectres obtenus sur l'acier de type AISI 316L dans la solution test à pH 1, 2 et 3 à 30 °C

L'accélération des cinétiques réactionnelles avec la diminution du pH est aussi globalement observée à 80 °C. Il faut toutefois noter que les difficultés de reproductibilité sur les matériaux industriels induisent une inversion entre le pH 3 et le pH 2. Le spectre présenté pour le pH 2 a été choisi en raison de son comportement quantitatif moyen avec un comportement qualitatif similaire aux autres mesures, tout en limitant les différences due à la répétabilité. La phase en fonction de la fréquence présente différentes constantes de temps réactionnelles, bien que celles-ci soient moins distinctes. Contrairement à 30 °C, les fréquences caractéristiques du transport de matière sont pleinement

dans la gamme de mesure, tableau 5.7. La représentation de l'erreur en fonction du nombre de paramètres aux différents pH à 80 °C est présentée dans la figure 5.17.

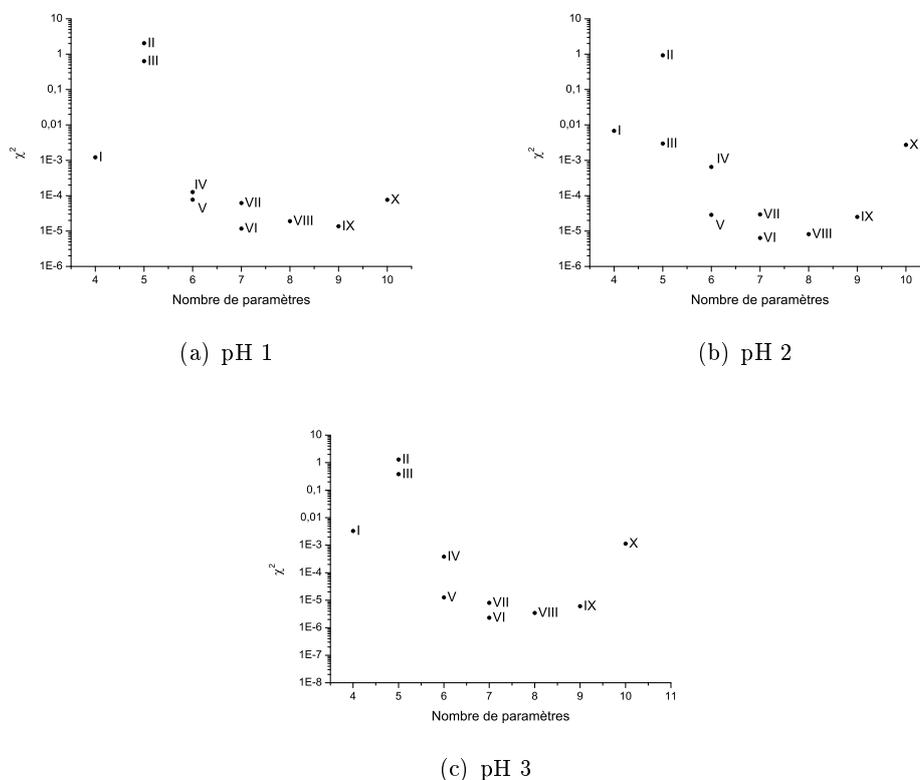


FIGURE 5.17 – Représentation de l'erreur en fonction du nombre de paramètres lors de l'analyse des spectres pour l'acier de type AISI 316L en fonction du pH à 80 °C

Cette évolution est très proche qualitativement de celle à 30 °C. Les constantes de temps issues de l'analyse des spectres sont présentées dans le tableau 5.11.

pH	PDM	IV	V	VIII	IX	Modèle IX
1	0.8 ± 0.6	66	9.4	81 et 1.8	1.0	
2	3.0 ± 1.5	100	18	21 et 13	3.5	
3	4.4 ± 1.8	100	15	18 et 11	4.9	

TABLE 5.11 – Résumé des valeurs de constantes de temps issues de l'analyse des spectres d'impédance à différents pH et à 80 °C

A 80 °C et pour tous les pH étudiés, le modèle IX rend compte de l'accélération du transport de matière au sein de l'oxyde. Par conséquent, la corrélation entre le PDM et le modèle IX peut être effectuée. L'évolution des paramètres significatifs avec le pH est présentée dans la figure 5.18.

L'accélération des cinétiques réactionnelles avec l'augmentation de la température induit une évolution de la morphologie de la surface. A 30 °C, l'éventuel hydroxyde n'influencait pas significativement les mesures de SIE. Pourtant, à 80 °C, il semble qu'une

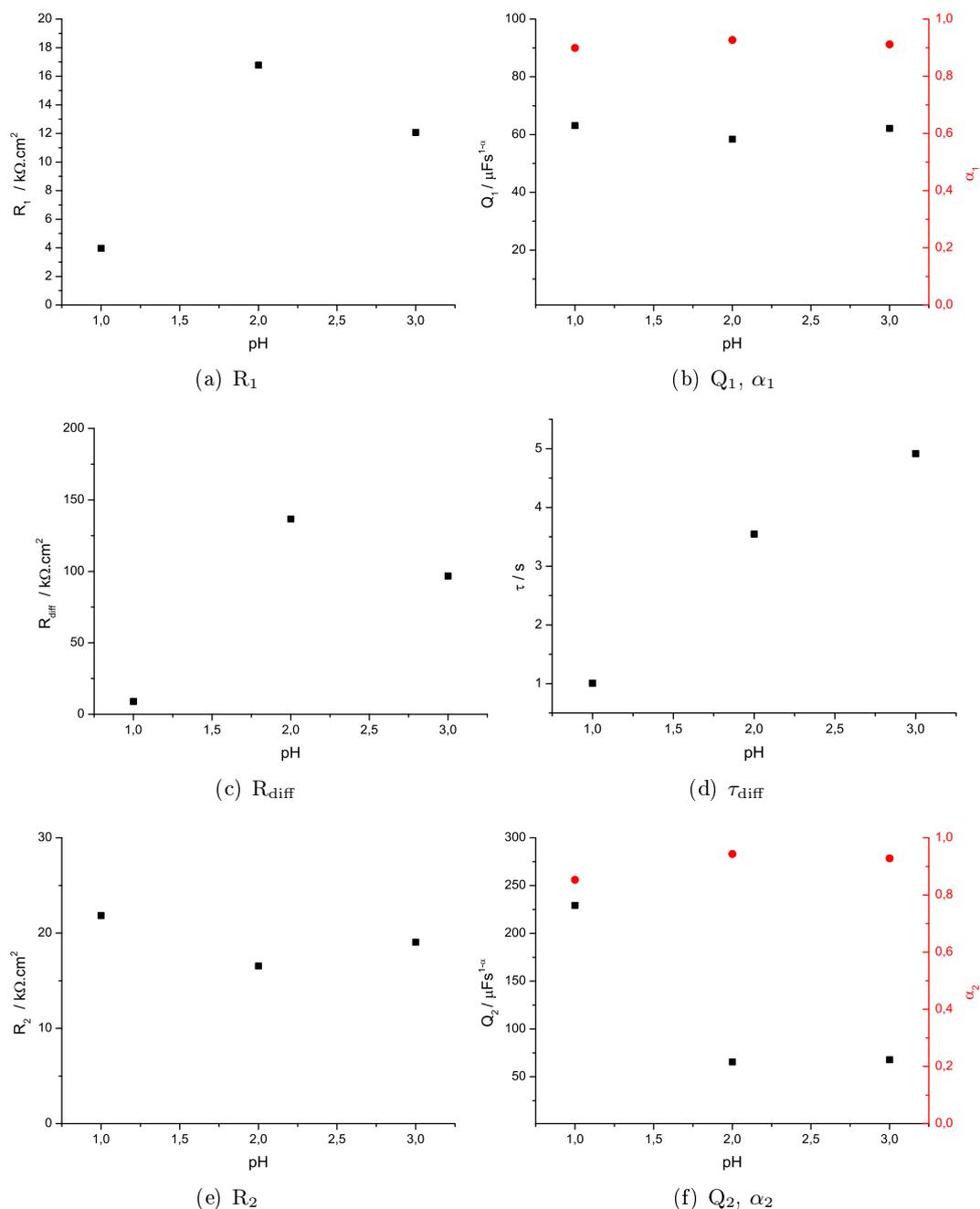
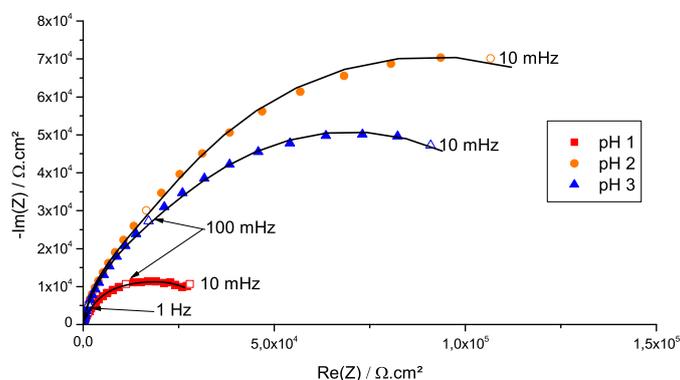


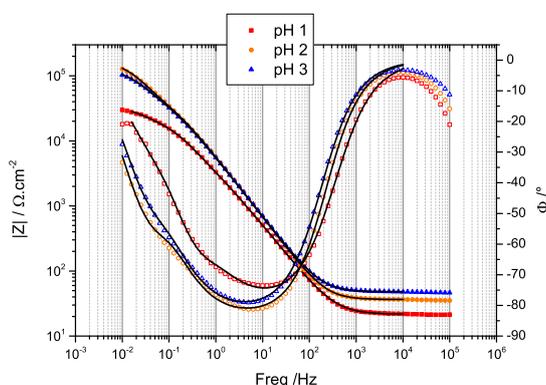
FIGURE 5.18 – Evolution des paramètres les plus significatifs issus de l'analyse des spectres (modèle IX) en fonction du pH pour un acier de type AISI 316L à 80 °C

réactivité interfaciale supplémentaire influence les mesures d'impédance. Cette réactivité est associée à la couche d'hydroxyde externe car l'accélération de la cinétique de dissolution favorise, de fait, la précipitation sous forme d'hydroxyde de surface. L'étude de Beverskog *et al.* montre qu'une phase d'hydroxyde peut apparaître aux pH considérés lors de l'augmentation de la température [154]. Ceci justifie l'utilisation du modèle IX. Cette couche d'hydroxyde ne peut, cependant, être que supposée car les mesures XPS n'ont pas révélé la présence d'une telle phase. L'hydroxyde de fer semble en effet peu

stable, le nettoyage nécessaire aux mesures XPS a pu provoquer sa suppression de la surface. La superposition des spectres expérimentaux et théoriques (modèle IX) pour les différents pH à 80 °C est présentée dans la figure 5.19.



(a) Nyquist



(b) Bode

FIGURE 5.19 – Superposition des spectres expérimentaux et des spectres issus de l'analyse (modèle IX) en fonction du pH à 80 °C pour un acier de type AISI 316L après 12 h d'immersion

L'étude de la phase permet d'avoir un œil critique quant à la méthode proposée ici. Les basses fréquences coïncident très bien pour le pH 3. En observant de plus près la phase à pH 2 et à pH 1, il peut sembler que la phase calculée « oscille » autour de la phase expérimentale. Ce point peut laisser penser que le résultat est artificiellement concordant, malgré la correspondance entre les constantes de temps déterminées avec le PDM et les constantes de temps extraites du traitement. Pour tenter de répondre à cette question, regardons les résultats du modèle VI qui semble être le meilleur modèle ne prenant pas en compte le transport de matière. Comme dans l'étude sur l'acier de type AISI 316L à 30 °C, les paramètres R_1 , Q_1 , R_2 et Q_2 issus de l'analyse avec le modèle VI sont présentés en fonction du pH dans la figure 5.20. L'évolution des paramètres avec le pH n'est pas la même que 30 °C, tout particulièrement pour les paramètres indicés 2. A 30 °C, le CPE de l'oxyde lié au fer varie avec le pH. Dans le modèle IX, la valeur du CPE liée à l'oxyde ne varie pas tandis que la valeur liée à l'hydroxyde diminue avec l'augmentation du pH.

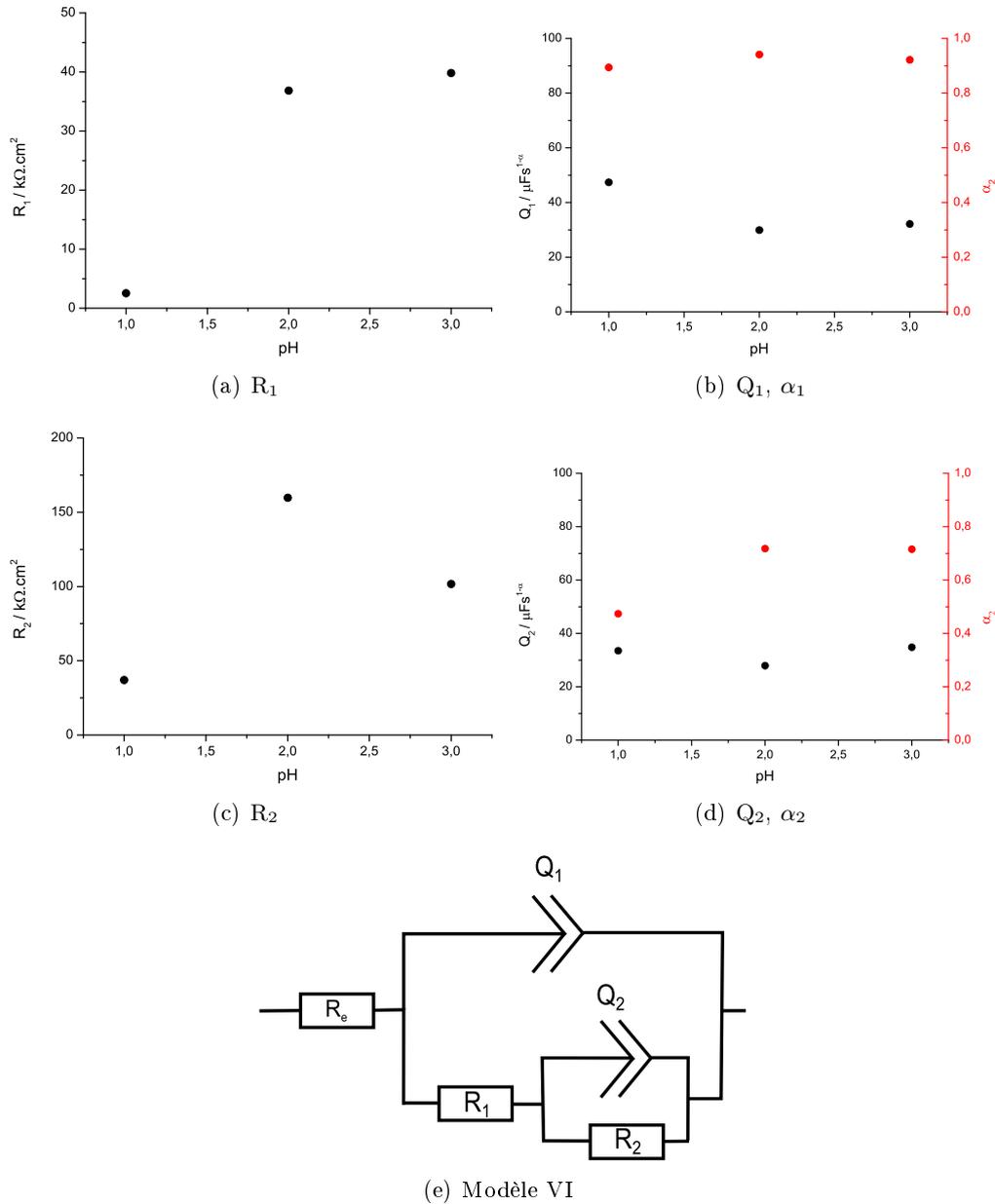


FIGURE 5.20 – Evolution des paramètres les plus significatifs issus de l'analyse des spectres (modèle VI) en fonction du pH pour un acier de type AISI 316L à 80 °C

L'évolution de la différence entre le potentiel de bande plate et le potentiel libre est présentée dans le tableau 5.12. Il y a une diminution de l'écart entre le potentiel libre et le potentiel de bande plate avec l'augmentation du pH. Cependant, cette diminution n'est pas aussi progressive qu'à 30 °C. Par conséquent, il est probable que l'augmentation de la température et l'accélération des cinétiques réactionnelles masquent l'évolution de la capacité de la composante de type n de l'oxyde. La comparaison entre les spectres expérimentaux et théoriques est présentée dans la figure 5.21.

Le modèle IX permet de corréliser les constantes caractéristiques du transport de matière obtenue par le PDM avec l'analyse des spectres de SIE. Après comparaison

pH	OCP/ V_{MSE}	E_{FB}/V_{MSE}	OCP - E_{FB}/V_{MSE}
1	-0.168	-0.390	0.222
2	-0.266	-0.420	0.154
3	-0.335	-0.495	0.160

TABLE 5.12 – Evolution du potentiel libre, du potentiel de bande plate et de la différence entre les deux en fonction du pH à 80 °C pour un acier de type AISI 316L

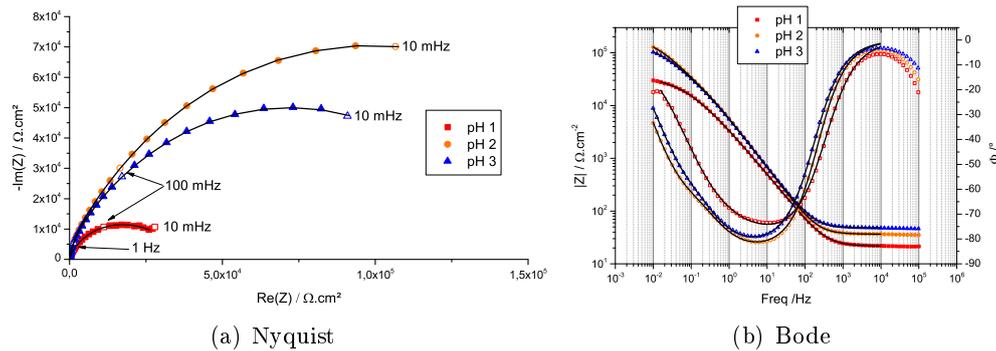


FIGURE 5.21 – Superposition des spectres expérimentaux et des spectres issus de l'analyse (modèle VI) en fonction du pH à 80 °C pour un acier de type AISI 316L après 12 h d'immersion

entre la phase expérimentale et la phase théorique, il est indiscutable que la qualité mathématique de l'analyse est meilleure pour le modèle VI. Cela est évident compte tenu de la valeur de l'erreur qui est inférieure pour les trois pH (cf. figure 5.17). Différentes explications peuvent être proposées. Il est possible que le modèle IX sur-paramètre les spectres expérimentaux, dans ce cas, la corrélation entre le PDM et l'analyse des spectres d'impédance ne peut pas être directement établie. Un autre difficulté réside dans la complexité du film passif formé sur un oxyde de type AISI 316L. Ainsi, il est possible que le calcul utilisant le PDM afin de déterminer D ne soit pas tout à fait adapté au système. Par conséquent la corrélation devient artificielle. Il est aussi possible que les phénomènes de transport de matière dans la structure double de l'oxyde ne soient pas bien décrit par l'élément utilisé ici.

5.6 Conclusions

L'étude de la semi-conductivité de l'oxyde formé sur un acier de type AISI 316L est tout à fait en accord avec la littérature en termes d'évolution avec la température et le pH. Ainsi, la diminution du potentiel de bande plate et de la densité de porteurs de charge avec l'augmentation du pH a été mise en évidence. L'évolution de ce comportement avec le potentiel de formation de l'oxyde est primordiale afin de déterminer le coefficient de transport du porteur de charge majoritaire dans l'oxyde grâce au PDM. Ce

coefficient, associé à l'épaisseur obtenue à partir des données d'XPS, permet de déterminer si le transport doit être pris en compte dans la modélisation des spectres d'impédance électrochimique. Tout comme dans le cas du chrome pur, à 30 °C, le transport de matière n'influence pas les spectres. Le modèle utilisé rend toutefois compte de la jonction p-n due à la zone interne riche en chrome et à la zone externe enrichie en fer. Ce modèle est corroboré par l'évolution de la capacité de la couche externe riche en fer dont l'état de déplétion évolue avec le pH. L'accélération des cinétiques à 80 °C induit une augmentation du coefficient de transport. Ainsi, à 80 °C, même si le pH n'influence pas significativement le coefficient de transport, la diminution importante de l'épaisseur de l'oxyde avec la diminution du pH devrait provoquer une influence significative du transport de matière sur les spectres d'impédance. Pourtant, le comportement n'est pas aussi clair que dans le cas du chrome pur. Il est possible que la prise en compte du transport de matière, bien que corrélé au PDM, sur-paramétrise le système.

La complexité de l'oxyde formé sur un acier de type AISI 316L rend difficile l'utilisation de la méthode proposée ici. Il serait intéressant, avant de passer à un matériau industriel, de l'utiliser sur un alliage binaire de type Fe-Cr afin de déterminer si la présence d'un oxyde double compromet réellement l'emploi de cette méthode.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était de développer une méthode de sélection basée sur la comparaison des modèles ainsi que sur leur complémentarité. Cette méthode permet de préciser la connaissance des propriétés du film passif et, par voie de conséquences, d'envisager l'amélioration des performances des aciers inoxydables pour des applications en pile à combustible, par exemple.

Les enjeux matériaux dans la pile à combustible sont nombreux. Le remplacement du graphite par l'acier inoxydable (de type AISI 316L) comme matériau constitutif de la plaque bipolaire serait un pas vers l'industrialisation à grande échelle de ce type de système. Cependant, le film passif, oxyde dense présent en surface, diminue grandement les performances de la pile. Peu importe la solution choisie, revêtement ou fonctionnalisation du film, une bonne compréhension de la passivation est un pré-requis nécessaire. Le film passif est un « objet » ambivalent. D'une part, son comportement semi-conducteur est très important pour l'application pile à combustible car il pilote sa conductivité et donc la résistance de contact de la plaque bipolaire. D'autre part, le comportement électrochimique du film est associé à la durée de vie de la plaque à travers la résistance à la corrosion.

Le *Point Defect Model* corrèle le comportement électrochimique avec le transport de défauts du réseau cristallin de l'oxyde. Dès lors, l'antagonisme des propriétés semi-conductrices est évident et l'augmentation de la densité de porteurs de charge majoritaires, uniquement basée sur la morphologie, induit une détérioration des propriétés de passivation du film d'oxyde. La méthode proposée dans ce manuscrit s'appuie donc sur ces deux facettes. Le coefficient de transport de ces lacunes à travers l'oxyde est directement déterminé grâce aux équations du PDM à partir de l'évolution de la densité de porteurs de charge en fonction du potentiel de formation de l'oxyde. Les mesures XPS permettent d'accéder à l'épaisseur du film passif. Ainsi grâce au coefficient de transport et à l'épaisseur, une constante de temps et une fréquence caractéristique peuvent être déterminées. Compte tenu de l'épaisseur réduite de l'oxyde (quelques nanomètres), la fréquence caractéristique peut appartenir à la gamme de fréquences mesurées par spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette méthode propose une comparaison des différents modèles présents dans la littérature et objective le choix du modèle en étudiant l'évolution du nombre de paramètres en fonction de la valeur de l'erreur. Ainsi, le sur-paramétrage de l'analyse est évité.

Cette méthodologie a été testée dans un premier temps sur un matériau modèle. Ainsi l'étude du chrome à pH 2, 30 °C, a permis de montrer qu'il n'était pas nécessaire de prendre en compte le transport de matière dans la modélisation des spectres d'impédance. Seules une couche interne d'oxyde et une couche externe d'hydroxyde, considérée non-poreuse, sont à prendre en compte. L'augmentation de la température à 80 °C induit une accélération des cinétiques réactionnelles ainsi que du transport de lacunes. Dans ce cas, le transport de matière doit être considéré. La fréquence caractéristique du transport de matière obtenue à partir du PDM et des mesures XPS appartient à la gamme de mesure de SIE. La constante de temps associée à cette fréquence a été corrélée avec les résultats de l'analyse du spectre d'impédance. Dans un second temps, la méthode a été appliquée à un matériau industriel, un acier de type AISI 316L, dans une solution à pH 1,2 ou 3 et à une température de 30 °C ou 80 °C. La méthode ne semble pas être directement applicable. Les fréquences caractéristiques appartiennent toutes au domaine de mesure. Pourtant, une corrélation directe n'a pas pu être faite à partir des mesures de SIE. En effet, l'ajout d'un élément simulant le transport de matière au sein de l'oxyde induit un sur-paramétrage des spectres, ce qui rend l'analyse peu fiable. Toutefois, la modélisation de spectres d'impédance électrochimique a permis de mettre en exergue la jonction p-n inhérente à la nature même de l'oxyde (zone interne riche en chrome et zone externe riche en fer).

Sur la base de ce travail, plusieurs perspectives se dessinent. Premièrement, bien que les résultats sur le chrome montrent que la méthode est applicable, l'étude d'autres matériaux passifs permettrait d'asseoir ce résultat. Deuxièmement, l'étude d'un acier de type AISI 316L n'a pas permis de corréler la mesure du coefficient de transport du porteur de charge majoritaire avec l'analyse des spectres d'impédance. Cela peut être dû à la nature mixte du film passif. La jonction p-n, résultant de cette nature, peut modifier significativement le comportement, ce qui influe aussi bien sur le calcul du coefficient de transport que sur les mesures d'impédance électrochimique. En outre, ce genre d'alliage est constitué de nombreux autres éléments (comme le nickel). Dès lors, l'une des voies d'étude serait d'appliquer la méthode sur un alliage binaire Fe-Cr avec environ 16 % de chrome pour être représentatif du taux présent dans un acier de type AISI 316L. Enfin, au-delà de ces perspectives fondamentales, les perspectives industrielles sont évidentes. Malgré une compréhension approfondie du substrat, l'étude de la fonctionnalisation et la mise au point d'un revêtement conducteur constituent un enjeu de taille afin d'améliorer les performances de l'acier.

Bibliographie

- [1] Sébastien CANDEL et Bernard TISSOT : *La recherche scientifique face aux défis de l'énergie*. EDP Sciences, 2012.
- [2] O. Z. SHARAF et M. F. ORHAN : An overview of fuel cell technology : Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32:810–853, 2014.
- [3] W.R. GROVE : XXIV. on voltaic series and the combination of gases by platinum. *Philosophical Magazin*, 14(86):127–130, 1839.
- [4] W.R. GROVE : LVI. remarks on a letter of professor daniell contained in the philosophical magazine for april. *Philosophical Magazin*, 21(139):333–335, 1842.
- [5] J.M. ANDÚJAR et F. SEGURA : Fuel cells : History and updating. a walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9):2309–2322, 2009.
- [6] H. JANSSEN, J. SUPRA, L. LÜKE, W. LEHNERT et D. STOLTEN : Development of HT-PEFC stacks in the kW range. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(11):4705–4713, 2013.
- [7] P. BUJLO, S. PASUPATHI, Ø. ULLEBERG, J. SCHOLTA, M. V. NOMNQA, A. RABIU et B. G. POLLET : Validation of an externally oil-cooled 1 kWel HT-PEMFC stack operating at various experimental conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(23):9847–9855, 2013.
- [8] United states departement of energy - energy efficiency and renewable energy , fuel cell technologies program, 2012 technical plan - fuel cells. http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf.
- [9] Jun Woo LIM et Dai Gil LEE : Carbon composite hybrid bipolar plates with bypass-connected gas diffusion layers for PEM fuel cells. *Composite Structures*, 95:557–563, janvier 2013.
- [10] Ki Hyun KIM, Jun Woo LIM, Minkook KIM et Dai Gil LEE : Development of carbon fabric/graphite hybrid bipolar plate for PEMFC. *Composite Structures*, 98(0):103–110, avril 2013.
- [11] O. LAVIGNE : *Caractérisation des films passifs pour la définition de nouveaux matériaux : Application aux plaques bipolaires métalliques des systèmes PEMFCs*. phdthesis, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2009.

- [12] H. WANG, M. A. SWEIKART et J. A. TURNER : Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 115(2):243–251, 2003.
- [13] R. A. ANTUNES, M. C. L. OLIVEIRA, G. ETT et V. ETT : Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells : A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(8):3632–3647, 2010.
- [14] J. ANDRÉ, L. ANTONI, J.-P. PETIT, E. DE VITO et A. MONTANI : Electrical contact resistance between stainless steel bipolar plate and carbon felt in PEFC : A comprehensive study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(7):3125–3133, 2009.
- [15] J. W. LIM et D. G. LEE : Carbon composite hybrid bipolar plates with bypass-connected gas diffusion layers for PEM fuel cells. *Composite Structures*, 95:557–563, 2013.
- [16] Y.-C. CHEN, K.-H. HOU, C.-H. LIN, C.-Y. BAI, N.-W. PU et M.-D. GER : A synchronous investigation of the degradation of metallic bipolar plates in real and simulated environments of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 197:161–167, 2012.
- [17] S. LÆDRE, O. E. KONGSTEIN, A. OEDEGAARD, F. SELAND et H. KAROLIUSSEN : The effect of pH and halides on the corrosion process of stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(23):18537–18546, 2012.
- [18] L. GUO, D. ZHANG, L. DUAN, Z. WANG et W.-H. TUAN : Formation of nano-contacts on Fe–Ni–Cr alloy for bipolar plate of proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(11):6832–6839, 2011.
- [19] C. MELE et B. BOZZINI : Localised corrosion processes of austenitic stainless steel bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(11):3590–3596, 2010.
- [20] Y. YANG, L. GUO et H. LIU : Influence of fluoride ions on corrosion performance of 316L stainless steel as bipolar plate material in simulated PEMFC anode environments. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2):1875–1883, 2012.
- [21] Y. YANG, L. GUO et H. LIU : The effect of temperature on corrosion behavior of SS316L in the cathode environment of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196(13):5503–5510, 2011.
- [22] E. DUR, Ö. N. CORA et M. KOÇ : Effect of manufacturing conditions on the corrosion resistance behavior of metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196(3):1235–1241, 2011.
- [23] K. M. KIM, J. H. KIM, Y. Y. LEE et K. Y. KIM : Electrodeposition of ruthenium oxide on ferritic stainless steel bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2):1653–1660, 2012.

- [24] M. ATEŞ : Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces. *Progress in Organic Coatings*, 71(1):1–10, 2011.
- [25] A. S. SARAC, S. SEZGIN, M. ATEŞ et C. M. TURHAN : Electrochemical impedance spectroscopy and morphological analyses of pyrrole, phenylpyrrole and methoxyphenylpyrrole on carbon fiber microelectrodes. *Surface and Coatings Technology*, 202(16):3997–4005, 2008.
- [26] C. GABRIELLI, M. KEDDAM, N. NADI et H. PERROT : a.c. electrogravimetry on conducting polymers. application to polyaniline. *Electrochimica Acta*, 44(12):2095–2103, 1999.
- [27] C. DESLOUIS, M. M. MUSIANI, B. TRIBOLLET et M. A. VOROTYNTSEV : Comparison of the AC impedance of conducting polymer films studied as electrode / supported and freestanding membranes. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(6):1902–1908, 1995.
- [28] C. GABRIELLI, M. KEDDAM, N. NADI et H. PERROT : Ions and solvent transport across conducting polymers investigated by ac electrogravimetry. application to polyaniline. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 485(2):101–113, 2000-05-12.
- [29] E.G. TOLSTOPYATOVA, S.N. SAZONOVA, V.V. MALEV et V.V. KONDRATIEV : Electrochemical impedance spectroscopy of poly(3-methylthiophene) and poly(3-octylthiophene) film electrodes. *Electrochimica Acta*, 50(7):1565–1571, 2005.
- [30] J. MOSTANY et B.R. SCHARIFKER : Impedance spectroscopy of undoped, doped and overoxidized polypyrrole films. *Synthetic Metals*, 87(3):179–185, 1997.
- [31] P. FERLONI, M. MASTRAGOSTINO et L. MENEGHELLO : Impedance analysis of electronically conducting polymers. *Electrochimica Acta*, 41(1):27–33, 1996.
- [32] G. GARCIA-BELMONTE, J. BISQUERT, E. C. PEREIRA et F. FABREGAT-SANTIAGO : Switching behaviour in lightly doped polymeric porous film electrodes. improving distributed impedance models for mixed conduction conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 508(1):48–58, 2001.
- [33] J. BISQUERT, G. GARCIA-BELMONTE, F. FABREGAT-SANTIAGO et A. COMPTE : Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes. *Electrochemistry Communications*, 1(9):429–435, 1999.
- [34] H NGUYEN THI LE, B. GARCIA, C. DESLOUIS et Q. LE XUAN : Corrosion protection and conducting polymers : polypyrrole films on iron. *Electrochimica Acta*, 46(26):4259–4272, 2001.
- [35] J.I. MARTINS, T.C. REIS, M. BAZZAOU, E.A. BAZZAOU et L. MARTINS : Polypyrrole coatings as a treatment for zinc-coated steel surfaces against corrosion. *Corrosion Science*, 46(10):2361–2381, 2004.
- [36] A.F. BALDISSERA et C.A. FERREIRA : Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals. *Progress in Organic Coatings*, 75(3):241–247, 2012.

- [37] C. A. FURTADO, P. P. de SOUZA, G. GOULART SILVA, T. MATENCIO et J. M. PERNAUT : Electrochemical behavior of polyurethane ether electrolytes/carbon black composites and application to double layer capacitor. *Electrochimica Acta*, 46(10):1629–1634, 2001.
- [38] K. WONGTIMNOI, B. GUIFFARD, A. Bogner-Van de MOORTÈLE, L. SEVEYRAT, C. GAUTHIER et J.-Y. CAVAILLÉ : Improvement of electrostrictive properties of a polyether-based polyurethane elastomer filled with conductive carbon black. *Composites Science and Technology*, 71(6):885–892, 2011.
- [39] R. IRELAND, L. ARRONCHE et V. LA SAPONARA : Electrochemical investigation of galvanic corrosion between aluminum 7075 and glass fiber/epoxy composites modified with carbon nanotubes. *Composites Part B : Engineering*, 43(2):183–194, 2012.
- [40] Joel A. JOHNSON, Matthew J. BARBATO, Sharlene R. HOPKINS et Matthew J. O'MALLEY : Dispersion and film properties of carbon nanofiber pigmented conductive coatings. *Progress in Organic Coatings*, 47(3):198–206, 2003.
- [41] A. MEROUFEL et S. TOUZAIN : EIS characterisation of new zinc-rich powder coatings. *Progress in Organic Coatings*, 59(3):197–205, 2007.
- [42] C.M. ABREU, M. IZQUIERDO, M. KEDDAM, X.R. NÓVOA et H. TAKENOUTI : Electrochemical behaviour of zinc-rich epoxy paints in 3% NaCl solution. *Electrochimica Acta*, 41(15):2405–2415, 1996.
- [43] H. MARCHEBOIS, M. KEDDAM, C. SAVALL, J. BERNARD et S. TOUZAIN : Zinc-rich powder coatings characterisation in artificial sea water : EIS analysis of the galvanic action. *Electrochimica Acta*, 49(11):1719–1729, 2004.
- [44] J. NAVARRO-LABOULAIS, J. TRIJUEQUE, J.J. GARCÍA-JAREÑO, D. BENITO et F. VICENTE : Electrochemical impedance spectroscopy of conductor—insulator composite electrodes : Properties in the blocking and diffusive regimes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 444(2):173–186, 1998.
- [45] M. J. da SILVA, D. H. F. KANDA et H. N. NAGASHIMA : Mechanism of charge transport in castor oil-based polyurethane/carbon black composite (PU/CB). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(2):270–275, 2012.
- [46] W.-L. WANG, S.-M. HE et C.-H. LAN : Protective graphite coating on metallic bipolar plates for PEMFC applications. *Electrochimica Acta*, 62:30–35, 2012.
- [47] J. R. MAWDSLEY, J. D. CARTER, X. WANG, S. NIYOGI, C. Q. FAN, R. KOC et G. OSTERHOUT : Composite-coated aluminum bipolar plates for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 231:106–112, 2013.
- [48] S. JOSEPH, J. MCCLURE, R. CHIANELLI, P. PICH et P. SEBASTIAN : Conducting polymer-coated stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(12):1339–1344, 2005.

- [49] J.G. GONZALEZ-RODRIGUEZ, M.A. LUCIO-GARCÍA, M.E. NICHÓ, R. CRUZ-SILVA, M. CASALES et E. VALENZUELA : Improvement on the corrosion protection of conductive polymers in pemfc environments by adhesives. *Journal of Power Sources*, 168(1):184–190, 2007.
- [50] L. WANG, J. SUN, P. LI, J. SUN, Y. LV, B. JING, S. LI, S. JI et Z. WEN : Molybdenum nitride modified AISI 304 stainless steel bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(7):5876–5883, 2012.
- [51] H.-C. WANG, K.-H. H., C.-E. LU et M.-D. GER : The study of electroplating trivalent CrC alloy coatings with different current densities on stainless steel 304 as bipolar plate of proton exchange membrane fuel cells. *Thin Solid Films*, 570:209–214, 2014.
- [52] S.-J. LEE, C.-H. HUANG et Y.-P. CHEN : Investigation of PVD coating on corrosion resistance of metallic bipolar plates in PEM fuel cell. *Journal of Materials Processing Technology*, 140(1):688–693, 2003.
- [53] J.-H. KIM, D.-W. JUNG, S. K. KIM, Sung. T. HONG, Y. Z. YOU et D. KIM : Durability of a niobium thin film for bipolar plates in PEMFC. *Vacuum*, 86(12):1789–1794, 2012.
- [54] K. FENG, Z. LI, X. CAI et P. K. CHU : Silver implanted 316L stainless steel as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Materials Chemistry and Physics*, 126(1):6–11, 2011.
- [55] S.-H. WANG, J. PENG, W.-B. LUI et J.-S. ZHANG : Performance of the gold-plated titanium bipolar plates for the light weight PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 162(1):486–491, 2006.
- [56] AESF SUR/FIN. *Development of Corrosion-Resistant Coatings for Fuel Cell Bipolar Plates*, 1999.
- [57] L. WANG, J. SUN, J. SUN, Y. LV, S. LI, S. JI et Z. WEN : Niobium nitride modified AISI 304 stainless steel bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 199(0):195–200, 2012-02-01.
- [58] M. F. PEKER, Ö. N. CORA et M. KOÇ : Investigations on the variation of corrosion and contact resistance characteristics of metallic bipolar plates manufactured under long-run conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(23):15427–15436, 2011.
- [59] C. CHOE, H. CHOI, W. HONG et J.-J. LEE : Tantalum nitride coated AISI 316L as bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1):405–411, 2012.
- [60] D. ZHANG, L. GUO, L. DUAN et W.-H. TUAN : Preparation of Cr-based multilayer coating on stainless steel as bipolar plate for PEMFCs by magnetron sputtering. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(3):2184–2189, 2011.

- [61] D. ZHANG, L. DUAN, L. GUO et W.-H. TUAN : Corrosion behavior of TiN-coated stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(8):3721–3726, 2010.
- [62] Y. WANG et D. O. NORTHWOOD : An investigation of the electrochemical properties of PVD TiN-coated SS410 in simulated PEM fuel cell environments. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(7):895–902, 2007.
- [63] R. TIAN et J. SUN : Corrosion resistance and interfacial contact resistance of TiN coated 316l bipolar plates for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(11):6788–6794, 2011.
- [64] Z. REN, D. ZHANG et Z. WANG : Stacks with TiN/Titanium as the bipolar plate for PEMFCs. *Energy*, 48(1):577–581, 2012.
- [65] H. SUN, K. COOKE, G. EITZINGER, P. HAMILTON et B. POLLET : Development of PVD coatings for PEMFC metallic bipolar plates. *Thin Solid Films*, 528:199–204, 2013.
- [66] M. OMRANI, M. HABIBI, R. AMROLLAHI et A. KHOSRAVI : Improvement of corrosion and electrical conductivity of 316L stainless steel as bipolar plate by TiN nanoparticle implantation using plasma focus. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(19):14676–14686, 2012.
- [67] E.A. CHO, U.-S. JEON, S.-A. HONG, I.-H. OH et S.-G. KANG : Performance of a 1kw-class PEMFC stack using TiN-coated 316 stainless steel bipolar plates. *Journal of Power Sources*, 142(1):177–183, 2005.
- [68] I.E. PAULAUSKAS, M.P. BRADY, H.M. MEYER, R.A. BUCHANAN et L.R. WALKER : Corrosion behavior of CrN, Cr₂N and ϵ phase surfaces on nitrided Ni-50Cr for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates. *Corrosion Science*, 48(10):3157–3171, 2006.
- [69] M. ZHANG, G. LIN, B. WU et Z. SHAO : Composition optimization of arc ion plated CrN_x films on 316l stainless steel as bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 205:318–323, 2012.
- [70] M.P. BRADY, H. WANG, J.A. TURNER, H.M. MEYER, K.L. MORE, P.F. TORTORELLI et B.D. MCCARTHY : Pre-oxidized and nitrided stainless steel alloy foil for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates : Part 1. corrosion, interfacial contact resistance, and surface structure. *Journal of Power Sources*, 195(17):5610–5618, 2010.
- [71] S.-H. LEE, J.-H. KIM, Y.-Y. LEE et D.-M. WEE : Effects of low-temperature nitridation on the electrical conductivity and corrosion resistance of 446M stainless steel as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(2):725–730, 2010.
- [72] C. TURAN, Ö. N. CORA et M. KOÇ : Investigation of the effects of process sequence on the contact resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for

- polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 243:925–934, 2013.
- [73] E. DUR, Ö. N. CORA et M. KOÇ : Experimental investigations on the corrosion resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(12):7162–7173, 2011.
- [74] A. W. BOTT : Electrochemistry of semiconductors. *Current Separations*, 17(3):87, 1998.
- [75] Norio SATO : *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*. Elsevier Science, 1998.
- [76] W.P. GOMES et D. VANMAEKELBERGH : Impedance spectroscopy at semiconductor electrodes : Review and recent developments. *Electrochimica Acta*, 41(7):967–973, 1996-05.
- [77] W.P. GOMES et F. CARDON : Electron energy levels in semiconductor electrochemistry. *Progress in Surface Science*, 12(2):155–215, 1982.
- [78] H. H. GIRAULT : *Electrochimie physique et analytique*. PPUR presses polytechniques, 2007.
- [79] H. GERISCHER : The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry. *Electrochimica Acta*, 35(11):1677–1699, 1990.
- [80] Laurent ANTONI : *Propriétés semi-conductrices de films passifs sur aciers inoxydables formés en milieu chlorure - caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique, photoélectrochimie et microscopie photoélectrochimique*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996.
- [81] L. HAMADOU, A. KADRI et N. BENBRAHIM : Characterisation of passive films formed on low carbon steel in borate buffer solution (pH 9.2) by electrochemical impedance spectroscopy. *Applied Surface Science*, 252(5):1510–1519, 2005.
- [82] H.-H. GE, X.-M. XU, L. ZHAO, F. SONG, J. SHEN et G.-D. ZHOU : Semiconducting behavior of passive film formed on stainless steel in borate buffer solution containing sulfide. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(5):519–525, 2011.
- [83] N.B. HAKIKI, S. BOUDIN, B. RONDOT et M. DA CUNHA BELO : The electronic structure of passive films formed on stainless steels. *Corrosion Science*, 37(11):1809–1822, 1995.
- [84] Y.F. CHENG et J.L. LUO : Electronic structure and pitting susceptibility of passive film on carbon steel. *Electrochimica Acta*, 44(17):2947–2957, 1999.
- [85] M.J. CARMEZIM, A.M. SIMÕES, M.F. MONTEMOR et M. D. CUNHA BELO : Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel. *Corrosion Science*, 47(3):581–591, 2005.
- [86] S. FUJIMOTO et H. TSUCHIYA : Semiconductor properties and protective role of passive films of iron base alloys. *Corrosion Science*, 49(1):195–202, 2007.

- [87] J. HUANG, X. WU et E.-H. HAN : Influence of pH on electrochemical properties of passive films formed on alloy 690 in high temperature aqueous environments. *Corrosion Science*, 51(12):2976–2982, 2009.
- [88] T. DAN, T. SHOJI, Z. LU, K. SAKAGUCHI, J. WANG, E.-H. HAN et W. KE : Effects of hydrogen on the anodic behavior of alloy 690 at 60 °C. *Corrosion Science*, 52(4):1228–1236, 2010.
- [89] M.G.S. FERREIRA, N.E. HAKIKI, G. GOODLET, S. FATY, A.M.P. SIMÕES et M. DA CUNHA BELO : Influence of the temperature of film formation on the electronic structure of oxide films formed on 304 stainless steel. *Electrochimica Acta*, 46(24):3767–3776, 2001.
- [90] D.G. LI, Y.R. FENG, Z.Q. BAI, J.W. ZHU et M.S. ZHENG : Influence of temperature, chloride ions and chromium element on the electronic property of passive film formed on carbon steel in bicarbonate/carbonate buffer solution. *Electrochimica Acta*, 52(28):7877–7884, 2007.
- [91] N.E. HAKIKI : Comparative study of structural and semiconducting properties of passive films and thermally grown oxides on AISI 304 stainless steel. *Corrosion Science*, 53(9):2688–2699, 2011.
- [92] H. TSUCHIYA et S. FUJIMOTO : Semiconductor properties of passive films formed on sputter-deposited Fe–18Cr alloy thin films with various additive elements. *Science and Technology of Advanced Materials*, 5(1):195–200, 2004.
- [93] S. NINGSHEN, U. KAMACHI MUDALI, V.K. MITTAL et H.S. KHATAK : Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels. *Corrosion Science*, 49(2):481–496, 2007.
- [94] J. AMRI, T. SOUIER, B. MALKI et B. BAROUX : Effect of the final annealing of cold rolled stainless steels sheets on the electronic properties and pit nucleation resistance of passive films. *Corrosion Science*, 50(2):431–435, 2008.
- [95] F. DABOSI : *Corrosion localisée*. Sciences des matériaux. EDP Sciences, 2012.
- [96] B. BAROUX : *La corrosion des métaux : Passivité et corrosion localisée*. Mécanique et matériaux. Dunod, 2014.
- [97] L. YOUNG : *Anodic Oxide Films*. Academic Press : New York, 1961.
- [98] H.-J. OH, G.-S. PARK, J.-G. KIM, Y. JEONG et C.-S. CHI : Surface roughness factor of anodic oxide layer for electrolytic capacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 82(2):331–334, 2003.
- [99] B. HIRSCHORN, M. E. ORAZEM, B. TRIBOLLET, V. VIVIER, I. FRATEUR et M. MUSIANI : Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films i. Theory. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(12):C452–C457, 2010.
- [100] S. AMAND, M. MUSIANI, M. E. ORAZEM, N. PÉBÈRE, B. TRIBOLLET et V. VIVIER : Constant-phase-element behavior caused by inhomogeneous water uptake in anti-corrosion coatings. *Electrochimica Acta*, 87:693–700, 2013.

- [101] B. HIRSCHORN, M. E. ORAZEM, B. TRIBOLLET, V. VIVIER, I. FRATEUR et M. MUSIANI : Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochimica Acta*, 55(21):6218–6227, 2010.
- [102] M. A. VOROTYNTSEV, J.-P. BADIALI et G. INZELT : Electrochemical impedance spectroscopy of thin films with two mobile charge carriers : Effects of the interfacial charging. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472(1):7–19, 1999.
- [103] M.A. VOROTYNTSEV : Impedance of thin films with two mobile charge carriers. interfacial exchange of both species with adjacent media. effect of the double layer charges. *Electrochimica Acta*, 47(13):2071–2079, 2002.
- [104] M. GRZESZCZUK et P. POKS : Analysis of charge transport impedance in the reduction of thin films of conducting polyaniline in aqueous trichloroacetic acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 387(1):79–85, 1995.
- [105] D. D. MACDONALD, A. SUN, N. PRIYANTHA et P. JAYAWEERA : An electrochemical impedance study of alloy-22 in NaCl brine at elevated temperature : II. Reaction mechanism analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 572(2):421–431, 2004.
- [106] D. D. MACDONALD, E. SIKORA, M. W. BALMAS et R. C. ALKIRE : The photo-inhibition of localized corrosion on stainless steel in neutral chloride solution. *Corrosion Science*, 38(1):97–103, 1996.
- [107] S. SHARIFI-ASL, M. L. TAYLOR, Z. LU, G. R. ENGELHARDT, B. KURSTEN et D. D. MACDONALD : Modeling of the electrochemical impedance spectroscopic behavior of passive iron using a genetic algorithm approach. *Electrochimica Acta*, 102:161–173, 2013.
- [108] D. D. MACDONALD : The history of the point defect model for the passive state : A brief review of film growth aspects. *Electrochimica Acta*, 56(4):1761–1772, 2011.
- [109] D. D. MACDONALD et G. ENGLEHARDT : The point defect model for bi-layer passive films. *ECS Transaction*, 28(24):123–144, 2010.
- [110] M. BOJINOV, A. GALTAYRIES, P. KINNUNEN, A. MACHET et P. MARCUS : Estimation of the parameters of oxide film growth on nickel-based alloys in high-temperature water electrolytes. *Electrochimica Acta*, 52(26):7475–7483, 2007.
- [111] B. BEVERSKOG, M. BOJINOV, A. ENGLUND, P. KINNUNEN, T. LAITINEN, K. MÄKELÄ, T. SAARIO et P. SIRKIÄ : A mixed-conduction model for oxide films on Fe, Cr and Fe–Cr alloys in high-temperature aqueous electrolytes – I. comparison of the electrochemical behaviour at room temperature and at 200 °C. *Corrosion Science*, 44(9):1901–1921, 2002.
- [112] M.A. VOROTYNTSEV, J.P. BADIALI et E. VIEIL : Multi-component diffusion approach to transport across electroactive-polymer films with two mobile charge carriers. *Electrochimica Acta*, 41(7):1375–1381, 1996.

- [113] M. BOJINOV, I. BETOVA, G. FABRICIUS, T. LAITINEN, R. Raicheff D et T. SAARIO : The stability of the passive state of iron–chromium alloys in sulphuric acid solution. *Corrosion Science*, 41(8):1557–1584, 1999.
- [114] C. BATAILLON, F. BOUCHON, C. CHAINAIS-HILLAIRET, C. DESGRANGES, E. HOARAU, F. MARTIN, S. PERRIN, M. TUPIN et J. TALANDIER : Corrosion modelling of iron based alloy in nuclear waste repository. *Electrochimica Acta*, 55(15):4451–4467, 2010.
- [115] A. SEYEUX, V. MAURICE et P. MARCUS : Oxide film growth kinetics on metals and alloys I. Physical model. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(6):C189–C196, 2013.
- [116] K. LEISTNER, C. TOULEMONDE, B. DIAWARA, A. SEYEUX et P. MARCUS : Oxide film growth kinetics on metals and alloys II. Numerical Simulation of Transient Behavior. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(6):C197–C205, 2013.
- [117] N. AMOKRANE, C. GABRIELLI et R.P. NOGUEIRA : Indirect identification of hads relaxation on different metals by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 52(12):4202–4209, 2007.
- [118] C. GABRIELLI, F. HUET et R.P. NOGUEIRA : Electrochemical impedance of H₂-evolving Pt electrode under bubble-induced and forced convections in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 47(13):2043–2048, 2002.
- [119] M. E. ORAZEM : *Electrochemical impedance spectroscopy*. The Electrochemical Society series. Wiley, 2008.
- [120] J.-P. DIARD, B. LE GORREC et C. MONTELLA : *Cinétique électrochimique*. Hermann, 1996.
- [121] M. E. ORAZEM : A systematic approach toward error structure identification for impedance spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 572(2):317–327, 2004.
- [122] Ismaël GUILLOTTE : *Films passifs formés par voie industrielle sur aciers inoxydables : relations entre propriétés physico-chimique et électroniques, et résistance à la corrosion localisée*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2014.
- [123] K. DAROWICKI, S. KRAKOWIAK et P. ŚLEPSKI : Selection of measurement frequency in Mott–Schottky analysis of passive layer on nickel. *Electrochimica Acta*, 51(11):2204–2208, 2006.
- [124] J.G YU, J.L LUO et P.R NORTON : Effects of hydrogen on the electronic properties and stability of the passive films on iron. *Applied Surface Science*, 177(1):129–138, 2001.
- [125] J. WIELANT, V. GOOSSENS, R. HAUSBRAND et H. TERRYN : Electronic properties of thermally formed thin iron oxide films. *Electrochimica Acta*, 52(27):7617–7625, 2007.

- [126] O. LAVIGNE, C. ALEMANY-DUMONT, B. NORMAND, S. BERTHON-FABRY et R. METKEMEIJER : Thin chromium nitride PVD coatings on stainless steel for conductive component as bipolar plates of PEM fuel cells : Ex-situ and in-situ performances evaluation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(14):10789–10797, 2012.
- [127] B. TER-OVANESSIAN, C. ALEMANY-DUMONT et B. NORMAND : Single frequency electrochemical impedance investigation of zero charge potential for different surface states of cu–ni alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*, 44(3):399–410, 2014.
- [128] H. TSUCHIYA, S. FUJIMOTO, O. CHIHARA et T. SHIBATA : Semiconductive behavior of passive films formed on pure cr and fe–cr alloys in sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta*, 47(27):4357–4366, 2002.
- [129] G. J. BRUG, A. L. G. van den EEDEN, M. SLUYTERS-REHBACH et J. H. SLUYTERS : The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 176(1):275–295, 1984.
- [130] M. P. SEAH : The quantitative analysis of surfaces by XPS : A review. *Surface and Interface Analysis*, 2(6):222–239, 1980.
- [131] I. FRATEUR, J. LECOEUR, S. ZANNA, C. O. A. OLSSON, D. LANDOLT et P. MARCUS : Adsorption of BSA on passivated chromium studied by a flow-cell EQCM and XPS. *Electrochimica Acta*, 52(27):7660–7669, 2007.
- [132] S. TANUMA, C. J. POWELL et D. R. PENN : Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range. *Surf. Interface Anal.*, 21(3):165–176, 1994.
- [133] Sven TOUGAARD : Logiciel QUASES-IMFP-TPP2m.
- [134] G. L. GRIFFIN : A simple phase transition model for metal passivation kinetics. *Journal of The Electrochemical Society*, 131(1):18–21, 1984.
- [135] A. MAZENC : *Caractérisation par ToF-SIMS des couches de passivation des tubes de générateurs de vapeur en Alliage 690 pour l'industrie nucléaire : Apport à la compréhension des mécanismes*. phdthesis, ENSCP Chimie ParisTech, 2013.
- [136] S. SHARIFI-ASL, D. D. MACDONALD, A. ALMARZOOQI, B. KURSTEN et G. R. ENGELHARDT : A comprehensive electrochemical impedance spectroscopic study of passive carbon steel in concrete pore water. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(8):C316–C325, 2013.
- [137] H.-J. OH, K.-W. JANG et C.-S. CHI : Impedance characteristics of oxide layers on aluminium. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 20(11):1340, 1999.
- [138] C. BOISSY, C. ALEMANY-DUMONT et B. NORMAND : EIS evaluation of steady-state characteristic of 316L stainless steel passive film grown in acidic solution. *Electrochemistry Communications*, 26(0):10–12, 2013.

- [139] F. MOHAMMADI, T. NICKCHI, M.M. ATTAR et A. ALFANTAZI : EIS study of potentiostatically formed passive film on 304 stainless steel. *Electrochimica Acta*, 56(24):8727–8733, 2011.
- [140] K. JÜTTNER : Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces. *Electrochimica Acta*, 35(10):1501–1508, 1990.
- [141] I. BETOVA, M. BOJINOV, P. KINNUNEN, K. LUNDGREN et T. SAARIO : Influence of zn on the oxide layer on AISI 316L(NG) stainless steel in simulated pressurised water reactor coolant. *Electrochimica Acta*, 54(3):1056–1069, 2009.
- [142] T.L.S.L. WIJESINGHE et Blackwood D.J. : Photocurrent and capacitance investigations into the nature of the passive films on austenitic stainless steels. *Corrosion Science*, 50:23–34, jan 2008.
- [143] T. LI, L. LIU, B. ZHANG, Y. LI, F. YAN, N. TAO et F. WANG : Passive behavior of a bulk nanostructured 316l austenitic stainless steel consisting of nanometer-sized grains with embedded nano-twin bundles. *Corrosion Science*, 85:331–342, août 2014.
- [144] N.E. HAKIKI, M.F. MONTEMOR, M.G.S. FERREIRA et M. da CUNHA BELO : Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel. *Corrosion Science*, 42(4):687–702, avril 2000.
- [145] S. TANAKA, N. HARA et K. SUGIMOTO : Corrosion characteristics of Fe₂O₃ - Cr₂O₃ artificial passivation films under potentiostatic control. *Materials Science and Engineering : A*, 198(1):63–69, 1995.
- [146] O. LAVIGNE, C. ALEMANY-DUMONT, B. NORMAND, P. DELICHÈRE et A. DESCAMPS : Cerium insertion in 316L passive film : Effect on conductivity and corrosion resistance performances of metallic bipolar plates for PEM fuel cell application. *Surface and Coatings Technology*, 205(7):1870–1877, 2010.
- [147] Z. FENG, X. CHENG, C. DONG, L. XU et X. LI : Effects of dissolved oxygen on electrochemical and semiconductor properties of 316L stainless steel. *Journal of Nuclear Materials*, 407(3):171–177, décembre 2010.
- [148] A. FATTAH-ALHOSSEINI, F. SOLTANI, F. SHIRSALIMI, B. EZADI et N. ATTARZADEH : The semiconducting properties of passive films formed on AISI 316L and AISI 321 stainless steels : A test of the point defect model (PDM). *Corrosion Science*, 53(10):3186–3192, octobre 2011.
- [149] M. J. J. FERREIRA et M. da C. BELO : Influence of the chemical composition of stainless steels on the electronic structure of passive films formed in artificial sea water. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 22(3):263–278, 2004.
- [150] C.M. ABREU, M.J. CRISTÓBAL, R. LOSADA, X.R. NÓVOA, G. PENA et M.C. PÉREZ : High frequency impedance spectroscopy study of passive films formed on AISI 316 stainless steel in alkaline medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 572(2):335–345, 2004.

- [151] <http://www.lasurface.com>.
- [152] V. DI CASTRO et S. CIAMPI : XPS study of the growth and reactivity of FeMnO thin films. *Surface Science*, 331–333, Part A:294–299, juillet 1995.
- [153] G. OKAMOTO : Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function. *Corrosion Science*, 13(6):471–489, janvier 1973.
- [154] B. BEVERSKOG et I. PUIGDOMENECH : Revised pourbaix diagrams for iron at 25 - 300 °C. *Corrosion Science*, 38(12):2121–2135, décembre 1996.
- [155] M. KUMAGAI, S.-T. MYUNG, S. KUWATA, R. ASAISHI et H. YASHIRO : Corrosion behavior of austenitic stainless steels as a function of pH for use as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 53(12):4205–4212, 2008.
- [156] Z. HENS : The electrochemical impedance of one-equivalent electrode processes at dark semiconductor|redox electrodes involving charge transfer through surface states. 1. theory. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(1):122–129, janvier 1999.
- [157] William H. PRESS, éditeur. *Numerical recipes : the art of scientific computing*. Cambridge University Press, Cambridge, UK ; New York, 3rd ed édition, 2007.

Analyse des données à l'aide de Matlab®

.1 Technique de capacité différentielle

L'analyse de capacité différentielle nécessite des mesures d'impédance multi-fréquentielles. Dès lors, le volume de données peut s'avérer très élevé. Le protocole suivant a été intégré dans Matlab®. Pour chacun des fichiers d'un dossier sélectionné :

1. Import des données d'impédance
2. Analyse par un algorithme génétique considérant une population fixée à l'aide d'un circuit $R_e + Q/R_f$
3. Analyse avec la méthode du simplex pour atteindre le minimum
4. Calcul de la capacité équivalente avec la formule de Brug et la formule de Hsu et Mansfeld
5. Tracé de Mott-Schottky dans les deux cas

Cette méthode permet de traiter un grand nombre de spectre en masse, tout en conservant un moyen de contrôle et de comparaison entre l'utilisation de la formule de Brug et celle de Hsu et Mansfeld.

.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'intégration de fonctions de transfert n'utilisant pas que des éléments électroniques présents dans les logiciels commerciaux a nécessité la mise au point d'un logiciel d'analyse. Le cahier des charges de cet algorithme d'analyse est le suivant :

- Importer les données expérimentales
- Prendre en compte la surface des échantillons
- Pouvoir ignorer des points au début (artefacts hautes fréquences) ou à la fin du fichier (non stationnarité)
- Choisir un modèle d'analyse intégré dans le logiciel
- Spécifier le domaine de chaque paramètre
- Effectuer l'analyse (en recherchant le minimum global)
- Calculer la déviation de chaque paramètre

- Exporter les paramètres et les points calculés dans un fichier texte sauvegardé dans le dossier contenant les données expérimentales
- Tracer le diagramme de Nyquist et de Bode comparant les points expérimentaux aux points calculés
- Tracer l'erreur systématique sur la partie réelle et la partie imaginaire en fonction de la fréquence
- Intégrer de nouveaux modèles

L'analyse s'effectue grâce à l'utilisation de l'algorithme génétique suivie d'une méthode du simplexe pour atteindre le minimum de la fonction erreur. Une précision à atteindre, spécifiée par l'utilisateur, est utilisée comme condition d'arrêt. Si la même erreur est trouvée deux fois successivement, l'analyse s'arrête, afin d'éviter un traitement en boucle alors que le minimum est supérieur à la valeur d'arrêt spécifiée par l'utilisateur.

L'analyse se fait par minimisation de la fonction erreur. La définition de cette fonction est importante car différentes méthodes sont présentes dans la littérature ^[121]. Il est préconisé d'utiliser une pondération avec la fonction 3.3.

$$Erreur = \sum \frac{(Z_{r,exp} - Z_{r,cal})^2}{Z_{r,exp}^2 + Z_{i,exp}^2} + \frac{(Z_{i,exp} - Z_{i,cal})^2}{Z_{r,exp}^2 + Z_{i,exp}^2} \quad (2)$$

où l'indice r fait référence à la partie réelle, i à la partie imaginaire, exp aux points expérimentaux et cal aux points calculés.

Cette fonction erreur peut aussi être utilisée avec l'admittance en substituant les Z par des Y avec la relation $Y = 1/Z$. Comme l'impédance est plus élevée en basse fréquence, l'analyse par minimisation de l'erreur selon cette expression induira un résultat privilégiant la basse fréquence. L'utilisation d'une fonction erreur basée sur l'admittance entraîne le comportement inverse.

Guillote propose l'utilisation de la fonction 3.4, avec les mêmes notations. Celle-ci correspond à la multiplication, en chaque point, de l'erreur sur l'impédance avec l'erreur sur l'admittance. Comme la norme de l'impédance est égale à l'inverse de la norme de l'admittance, la pondération disparaît.

$$Erreur = \sum ((Z_{r,exp} - Z_{r,th})^2 + (Z_{i,exp} - Z_{i,cal})^2) \times ((Y_{r,exp} - Y_{r,th})^2 + (Y_{i,exp} - Y_{i,cal})^2) \quad (3)$$

De cette façon, la prise en compte préférentielle des hautes ou des basses fréquences est supprimée.

À la fin de l'analyse une itération utilisant l'algorithme *trust-region* permet d'accéder à la matrice Hessienne. La matrice Hessienne est aussi appelée matrice de covariance. De cette façon, la variance correspond à l'inverse de la matrice Hessienne, or la déviation est la racine de la variance. La déviation par rapport à chaque paramètre peut ainsi être

définie par la formule 4 avec H la matrice hessienne ^[157].

$$Dev = \sqrt{diag(inv(H))} \quad (4)$$

Le problème de ce calcul réside dans l'inversion de la matrice hessienne. L'utilisation d'une méthode numérique d'inversion est quasi-systématiquement nécessaire. C'est pourquoi il faut vérifier le déterminant de la matrice hessienne. Si celui-ci est nul, la matrice n'est pas inversible. Il faut donc utiliser avec prudence les valeurs de déviation issues d'une matrice au déterminant très proche de zéro.

Spectrométrie Photoélectronique X

- XPS

.3 Calcul de l'erreur sur l'épaisseur des couches présentent en surface du chrome pur à partir des spectres XPS

Grâce à ces données et aux formules 3.18 et 3.19, les épaisseurs du film d'oxyde et du film d'hydroxyde sont calculées. Le calcul de l'incertitude est effectué comme suit.

$$dd_{ox} = \left| \frac{\partial d_{ox}}{\partial I_{Cr}^{ox}} dI_{Cr}^{ox} \right| + \left| \frac{\partial d_{ox}}{\partial I_{Cr}^m} dI_{Cr}^m \right| \quad (5)$$

comme $dI_{ox} = dI_m = dI$, alors :

$$dd_{ox} = \left(\left| \frac{\partial d_{ox}}{\partial I_{Cr}^{ox}} \right| + \left| \frac{\partial d_{ox}}{\partial I_{Cr}^m} \right| \right) dI \quad (6)$$

à partir de l'équation 3.18 :

$$\frac{\partial d_{ox}}{\partial I_{Cr}^{ox}} = \frac{\lambda_{Cr}^{ox} \sin(\theta)}{I_{Cr}^{ox} + I_{Cr}^m \frac{D_{Cr}^{ox} \lambda_{Cr}^m}{D_{Cr}^{ox} \lambda_{Cr}^{ox}}} \quad (7)$$

$$\frac{\partial d_{ox}}{\partial I_{Cr}^m} = \frac{-\lambda_{Cr}^{ox} \sin(\theta) I_{Cr}^{ox}}{I_{Cr}^m (I_{Cr}^{ox} \frac{D_{Cr}^{ox} \lambda_{Cr}^m}{D_{Cr}^m \lambda_{Cr}^{ox}} + I_{Cr}^{ox})} \quad (8)$$

De même, à partir de l'équation 3.19, l'erreur sur l'épaisseur de l'hydroxyde est calculée.

$$dd_{hy} = \left(\left| \frac{\partial d_{hy}}{\partial I_{Cr}^{hy}} \right| + \left| \frac{\partial d_{hy}}{\partial I_{Cr}^{ox}} \right| \right) dI + \left| \frac{\partial d_{hy}}{\partial d_{ox}} dd_{ox} \right| \quad (9)$$

avec :

$$\frac{\partial d_{hy}}{\partial I_{Cr}^{hy}} = \frac{\lambda_{Cr}^{hy} \sin(\theta) (1 - e^{-d_{ox}/\lambda_{Cr}^{ox} \sin(\theta)})}{I_{Cr}^{ox} \frac{D_{Cr}^{hy} \lambda_{Cr}^{hy}}{D_{Cr}^{ox} \lambda_{Cr}^{ox}} + I_{Cr}^{hy} \frac{D_{Cr}^{ox} \lambda_{Cr}^{ox}}{D_{Cr}^{hy} \lambda_{Cr}^{hy}} (1 - e^{-d_{ox}/\lambda_{Cr}^{ox} \sin(\theta)})} \quad (10)$$

$$\frac{\partial d_{hy}}{\partial I_{Cr}^{ox}} = \frac{-\lambda_{Cr}^{hy} \sin(\theta) (1 - e^{-d_{ox}/\lambda_{Cr}^{ox} \sin(\theta)})}{I_{Cr}^{ox} \left(\frac{D_{Cr}^{hy} \lambda_{Cr}^{hy} I_{Cr}^{ox}}{D_{Cr}^{ox} \lambda_{Cr}^{ox} I_{Cr}^{hy}} + 1 - e^{-d_{ox}/\lambda_{Cr}^{ox} \sin(\theta)} \right)} \quad (11)$$

$$\frac{\partial d_{hy}}{\partial d_{ox}} = - \frac{e^{-d_{ox}/\lambda_{Cr}^{ox}} \sin(\theta)}{\frac{D_{Cr}^{hy} I_{Cr}^{ox}}{D_{Cr}^{ox} I_{Cr}^{hy}} + \frac{\lambda_{Cr}^{ox}}{\lambda_{Cr}^{hy}} (1 - e^{-d_{ox}/\lambda_{Cr}^{ox}} \sin(\theta))} \quad (12)$$

.4 Données d'analyse de l'acier de type AISI 316L dans toutes les conditions

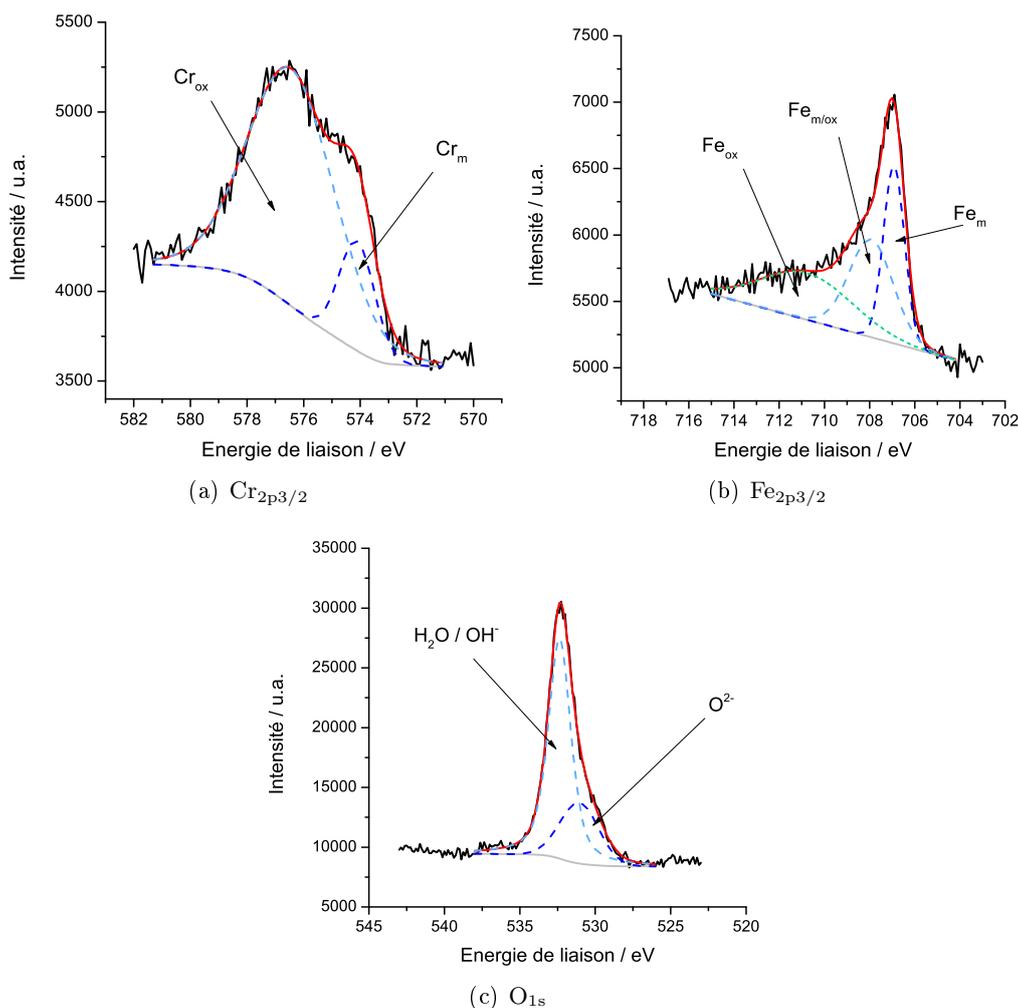


FIGURE 22 – Analyse avec décomposition des spectres XPS obtenue sur l'acier de type AISI 316L après 12 h d'immersion dans une solution à pH 1, 30 °C

	Composé	EL	A
$\text{Cr}_{2p_{3/2}}$	Cr_{metal}	574.1	961.4
	Cr_{ox}	576.4	5394
$\text{Fe}_{2p_{3/2}}$	Fe_{m}	706.9	1565
	$\text{Fe}_{\text{m/ox}}$	707.9	1870
	Fe_{ox}	710.8	1786
O_{1s}	O^{2-}	531	16250
	H_2O ou OH^-	532.5	43969

TABLE 13 – Résultats de la décomposition des données XPS d'un échantillon d'acier de type AISI 316L après 12h d'immersion dans une solution sulphate à pH 1 et 30 °C. Energie de liaison des photo-électrons en eV (EL), l'aire (A) en unité arbitraire

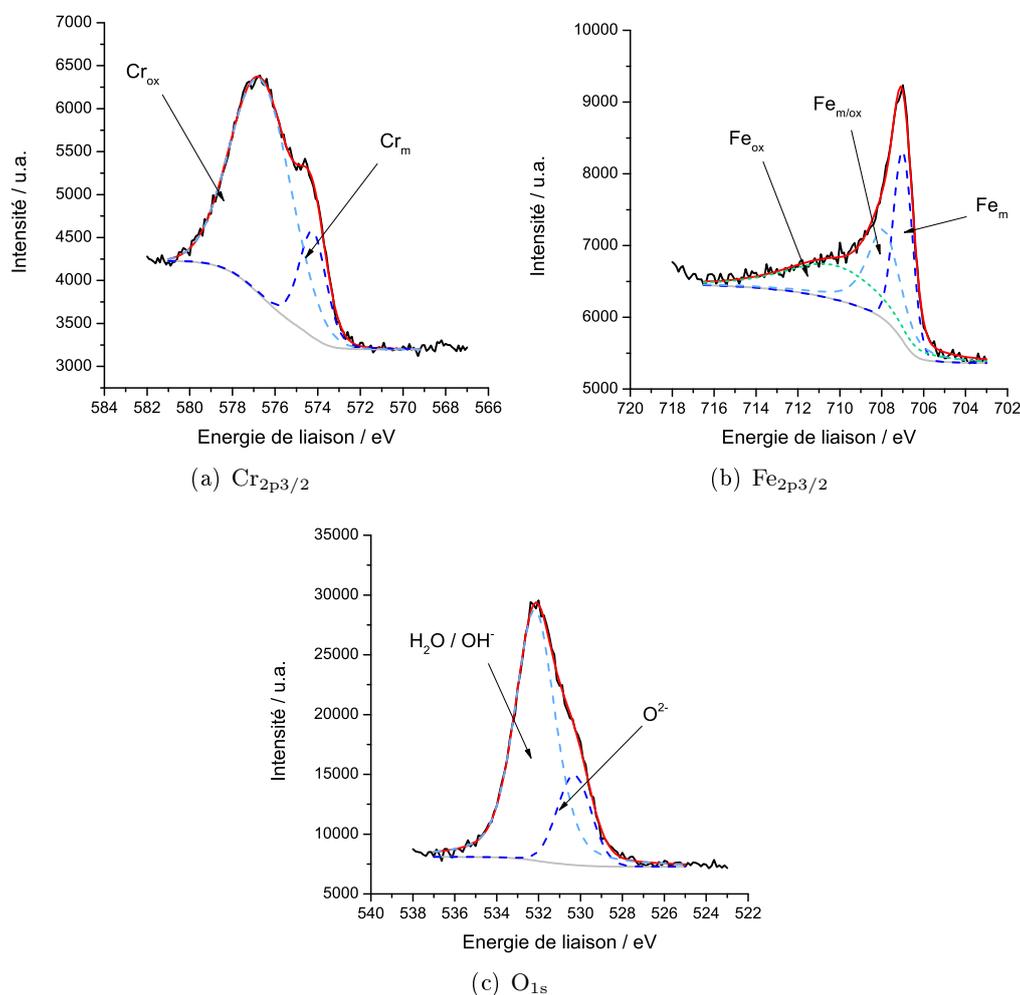


FIGURE 23 – Analyse avec décomposition des spectres XPS obtenue sur l'acier de type AISI 316L après 12 h d'immersion dans une solution à pH 2, 30 °C

	Composé	EL	A
$\text{Cr}_{2p_{3/2}}$	Cr_{metal}	574.2	2127
	Cr_{ox}	576.7	8946
$\text{Fe}_{2p_{3/2}}$	Fe_{m}	707	3002
	$\text{Fe}_{\text{m/ox}}$	707.9	3197
	Fe_{ox}	710.2	3317
O_{1s}	O^{2-}	530.3	15534
	H_2O ou OH^-	532.2	59786

TABLE 14 – Résultats de la décomposition des données XPS d'un échantillon d'acier de type AISI 316L après 12h d'immersion dans une solution sulphate à pH 2 et 30 °C. Energie de liaison des photo-électrons en eV (EL), l'aire (A) en unité arbitraire

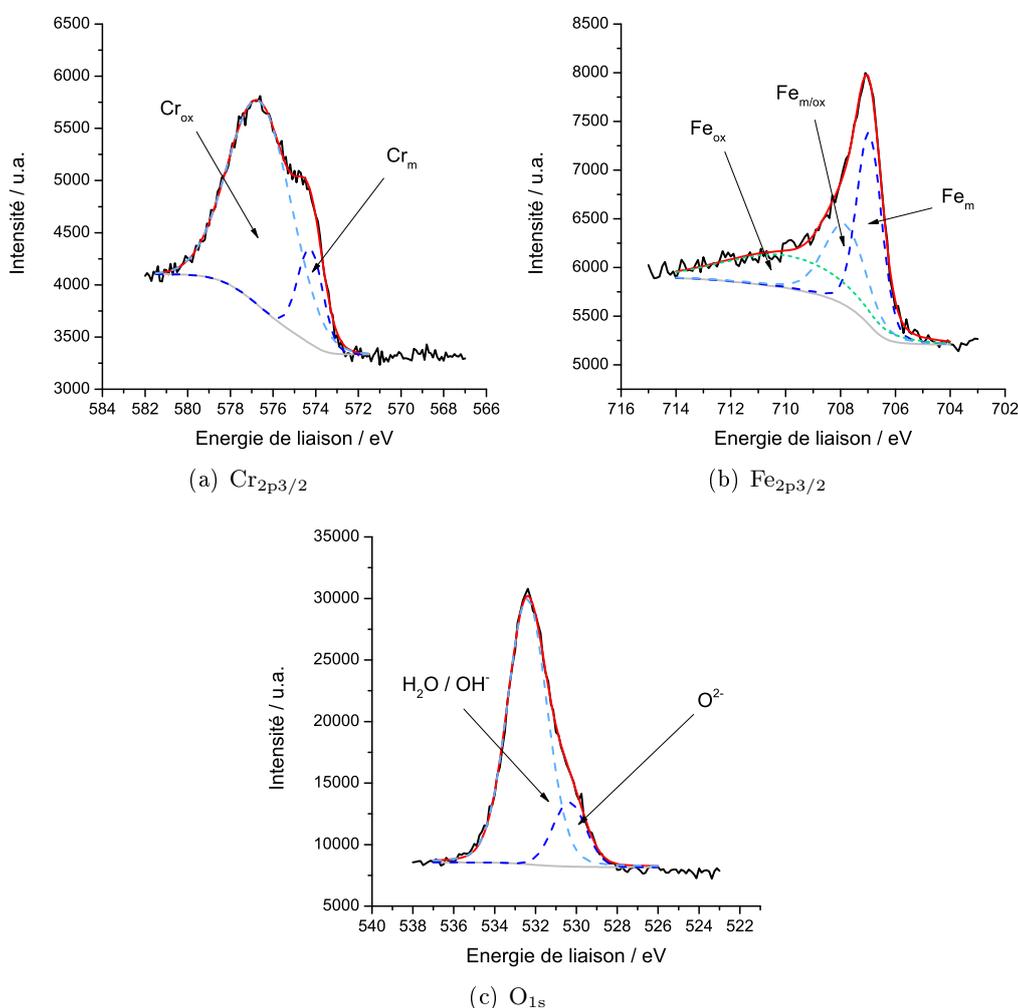


FIGURE 24 – Analyse avec décomposition des spectres XPS obtenue sur l'acier de type AISI 316L après 12 h d'immersion dans une solution à pH 2, 80 °C

	Composé	EL	A
$\text{Cr}_{2p_{3/2}}$	Cr_{metal}	574.2	1362
	Cr_{ox}	576.6	7287
$\text{Fe}_{2p_{3/2}}$	Fe_{m}	706.9	2440
	$\text{Fe}_{\text{m/ox}}$	707.9	1759
	Fe_{ox}	709.9	1869
O_{1s}	O^{2-}	530.3	10578
	H_2O ou OH^-	532.4	55650

TABLE 15 – Résultats de la décomposition des données XPS d'un échantillon d'acier de type AISI 316L après 12h d'immersion dans une solution sulphate à pH 2 et 80 °C. Energie de liaison des photo-électrons en eV (EL), l'aire (A) en unité arbitraire

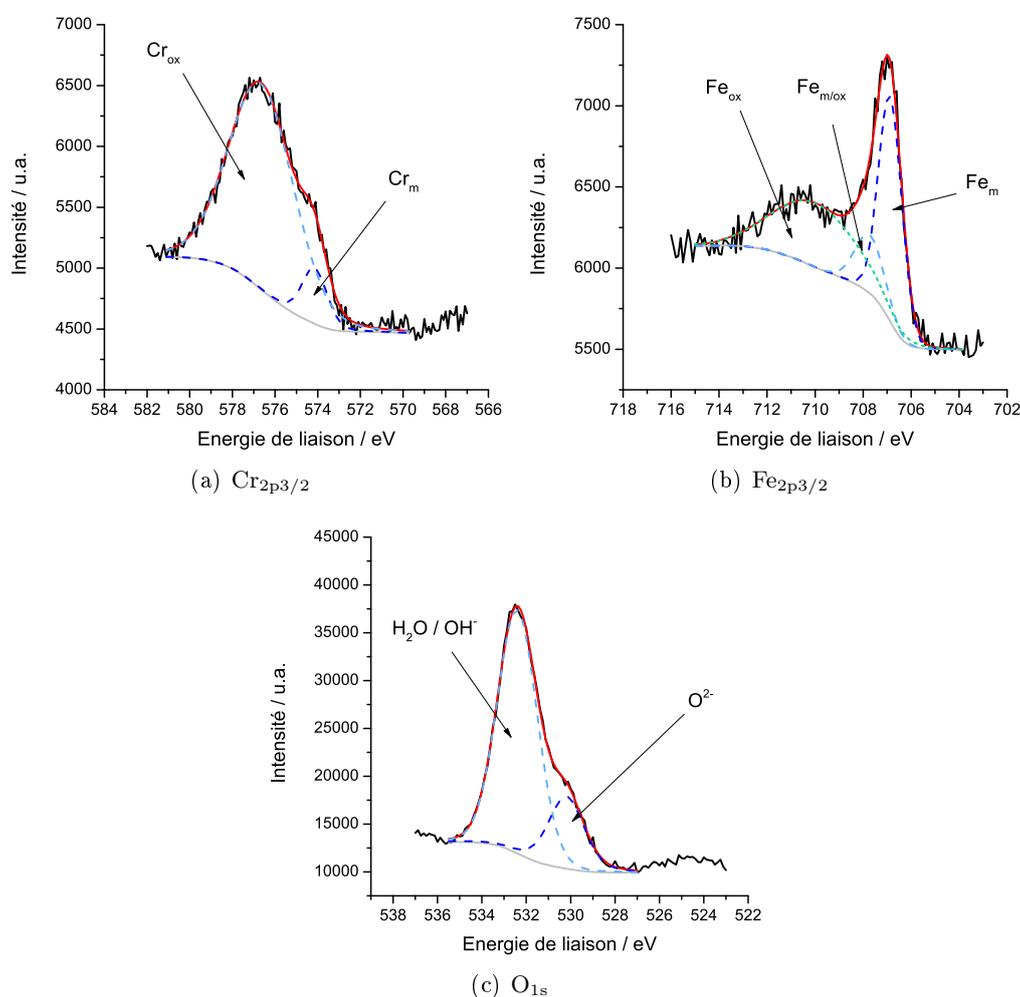


FIGURE 25 – Analyse avec décomposition des spectres XPS obtenue sur l'acier de type AISI 316L après 12 h d'immersion dans une solution à pH 3, 80 °C

	Composé	EL	A
$\text{Cr}_{2p3/2}$	Cr_{metal}	574.1	755
	Cr_{ox}	576.6	6895
$\text{Fe}_{2p3/2}$	Fe_{m}	706.9	1717
	$\text{Fe}_{\text{m/ox}}$	707.7	546
	Fe_{ox}	710	1750
O_{1s}	O^{2-}	530.2	17658
	H_2O ou OH^-	532.4	59018

TABLE 16 – Résultats de la décomposition des données XPS d'un échantillon d'acier de type AISI 316L après 12h d'immersion dans une solution sulphate à pH 3 et 80 °C. Energie de liaison des photo-électrons en eV (EL), l'aire (A) en unité arbitraire

Intégralité des courbes

Mott-Schottky

- .5 Superposition des courbes de Mott-Schottky et des courbes de polarisation de l'acier de type AISI 316L en fonction des conditions pour chacune des conditions d'étude

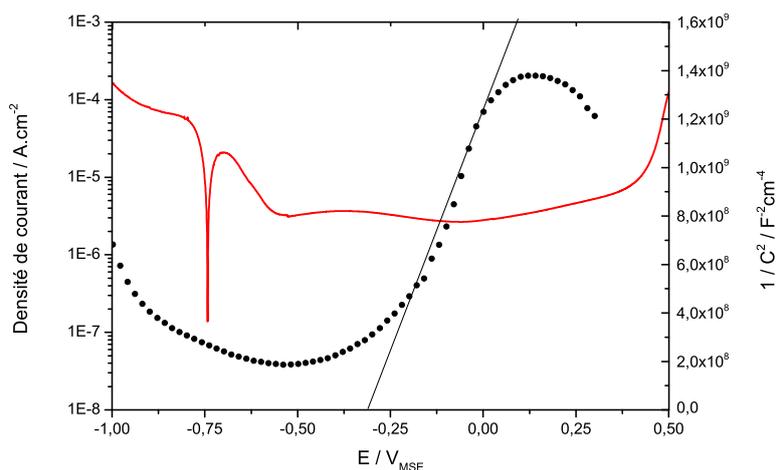


FIGURE 26 – Superposition de la courbe de Mott-Schottky obtenue après 12 h d'immersion avec la courbe de polarisation obtenue après polarisation cathodique optimisée à pH 1 et 30 °C

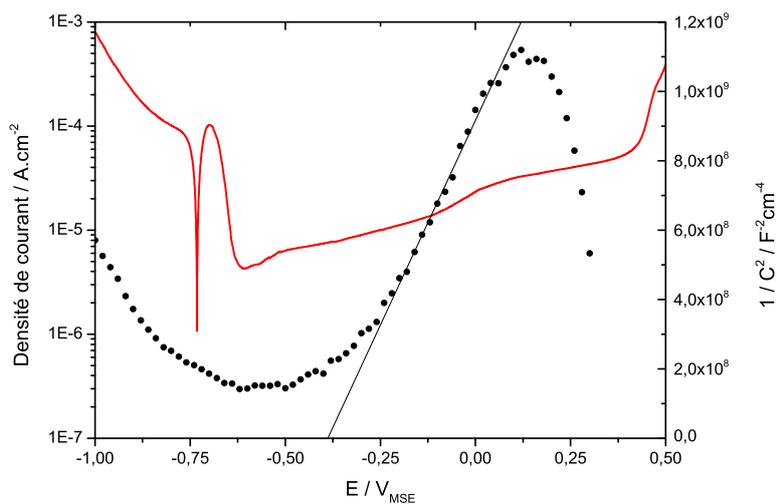


FIGURE 27 – Superposition de la courbe de Mott-Schottky obtenue après 12 h d’immersion avec la courbe de polarisation obtenue après polarisation cathodique optimisée à pH 1 et 80 °C

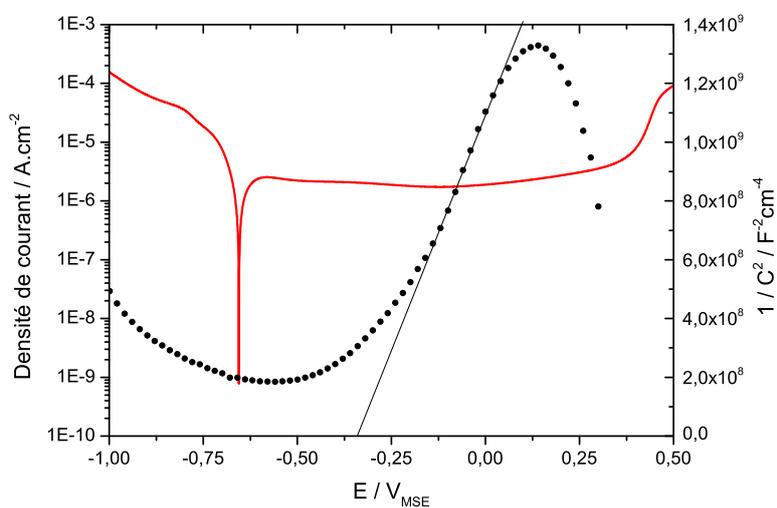


FIGURE 28 – Superposition de la courbe de Mott-Schottky obtenue après 12 h d’immersion avec la courbe de polarisation obtenue après polarisation cathodique optimisée à pH 2 et 30 °C

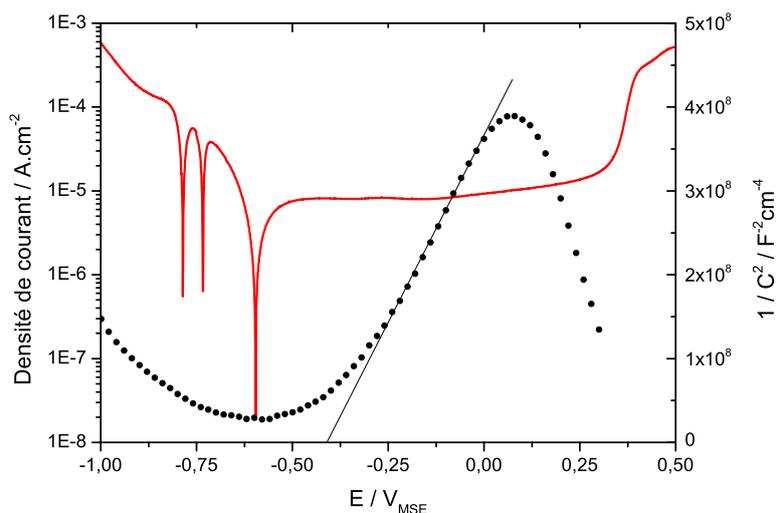


FIGURE 29 – Superposition de la courbe de Mott-Schottky obtenue après 12 h d’immersion avec la courbe de polarisation obtenue après polarisation cathodique optimisée à pH 2 et 80 °C

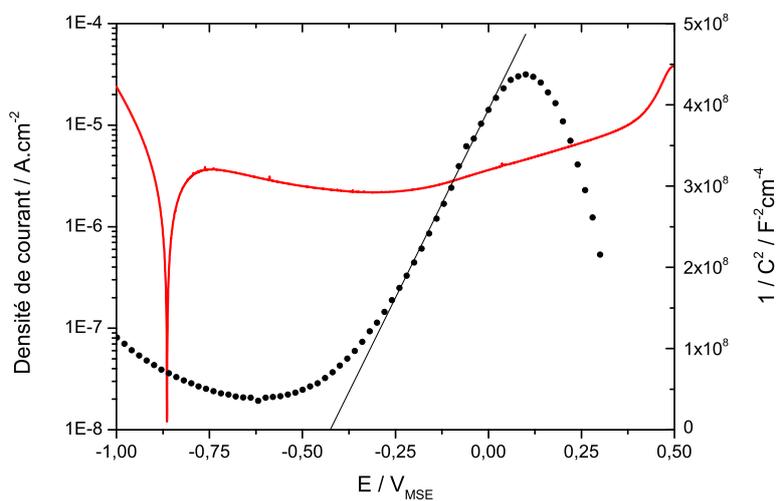


FIGURE 30 – Superposition de la courbe de Mott-Schottky obtenue après 12 h d’immersion avec la courbe de polarisation obtenue après polarisation cathodique optimisée à pH 3 et 30 °C

.6 Courbe de Mott-Schottky en fonction du potentiel de formation de l'oxyde

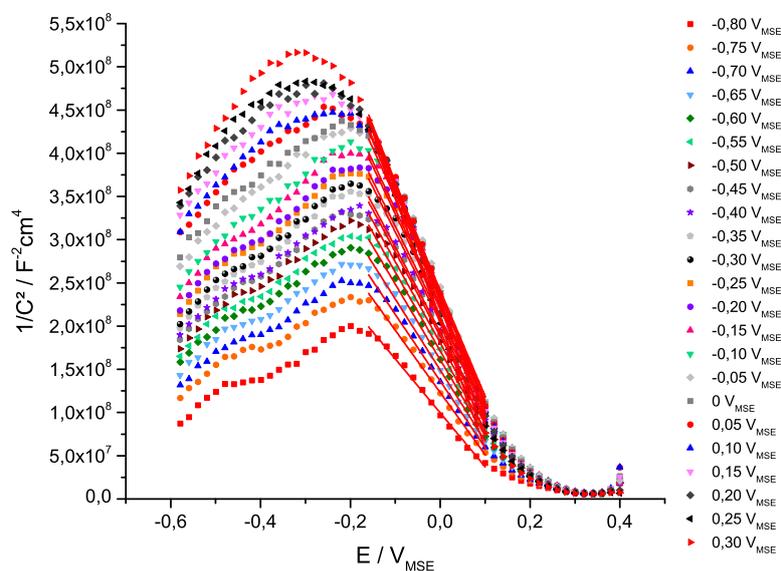


FIGURE 31 – Courbe de Mott-Schottky pour le chrome pur après différentes polarisations anodiques dans le domaine passif, à pH 2 et 80 °C

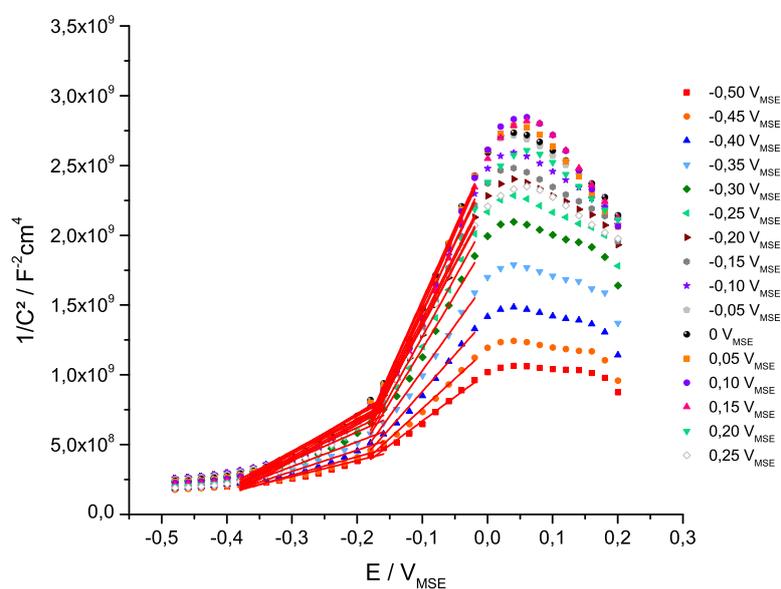


FIGURE 32 – Courbe de Mott-Schottky pour l'acier de type AISI 316L pur après différentes polarisations anodiques dans le domaine passif, à pH 1 et 30 °C

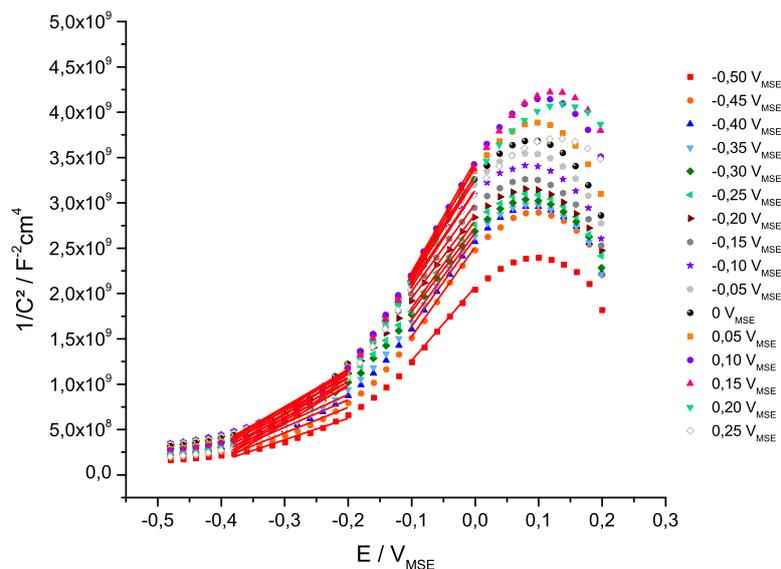


FIGURE 33 – Courbe de Mott-Schottky pour l'acier de type AISI 316L après différentes polarisations anodiques dans le domaine passif, à pH 1 et 80 °C

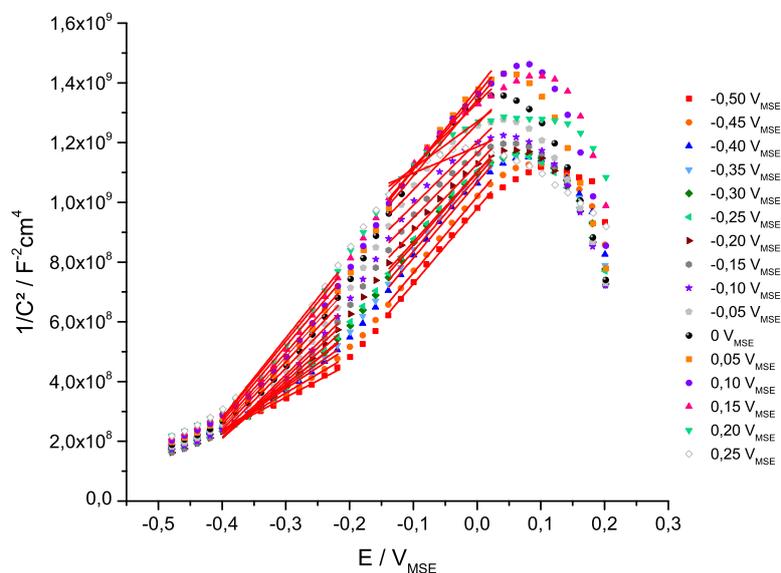


FIGURE 34 – Courbe de Mott-Schottky pour l'acier de type AISI 316L après différentes polarisations anodiques dans le domaine passif, à pH 2 et 30 °C

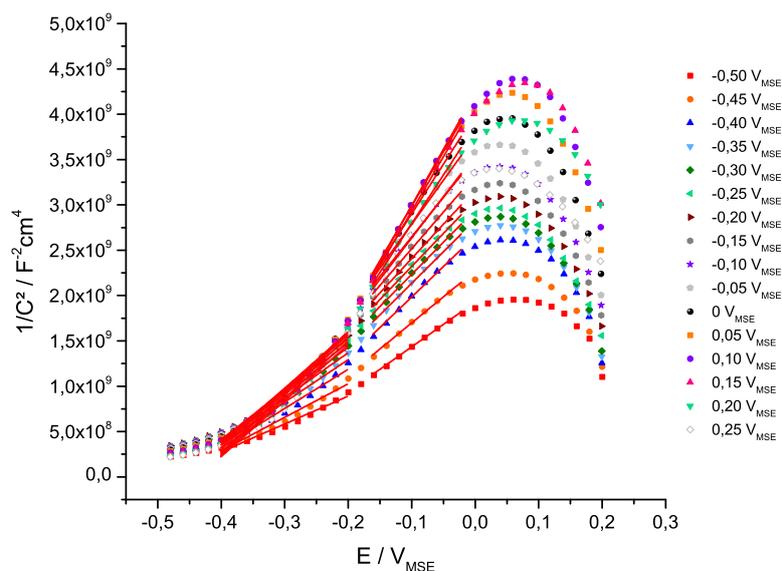


FIGURE 35 – Courbe de Mott-Schottky pour l'acier de type AISI 316L après différentes polarisations anodiques dans le domaine passif, à pH 2 et 80 °C

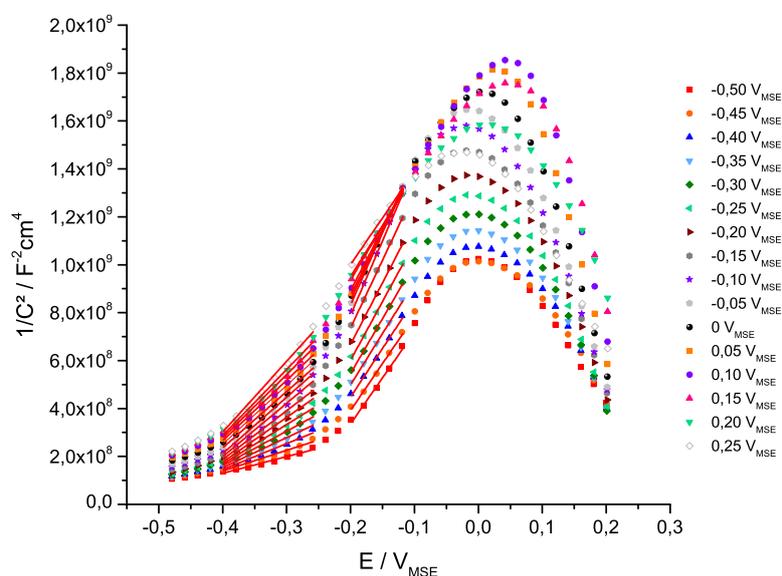


FIGURE 36 – Courbe de Mott-Schottky pour l'acier de type AISI 316L après différentes polarisations anodiques dans le domaine passif, à pH 3 et 80 °C

