THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Pôle poitevin de recherche pour l'ingénieur en mécanique, matériaux et énergétique - PPRIMME (Poitiers)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

École doctorale : Sciences et ingénierie en matériaux, mécanique, énergétique et aéronautique - SIMMEA (Poitiers)
Secteur de recherche : Milieux denses, matériaux et composants

Présentée par :
Wejdene Mastouri

Caractérisation croisée de la double couche électrique se développant à l'interface solide/liquide (304L/NaCl) pour différents états de surface

Directeur(s) de Thèse :
Luc Pichon, Sergueï Martemianov, Anthony Thomas

Soutenue le 13 décembre 2017 devant le jury

Jury :

Président	**Fethi Aloui**	Professeur des Universités, Université de Valenciennes
Rapporteur	**Bernard Tribollet**	Directeur de recherche CNRS, Université Pierre et Marie Curie
Rapporteur	**Meriem Anouti-Benaichouche**	Professeur des Universités, Université de Tours
Membre	**Luc Pichon**	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	**Sergueï Martemianov**	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	**Anthony Thomas**	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	**Philippe Steyer**	Maître de conférences, INSA de Lyon

Pour citer cette thèse :
Wejdene Mastouri. *Caractérisation croisée de la double couche électrique se développant à l'interface solide/liquide (304L/NaCl) pour différents états de surface* [En ligne]. Thèse Milieux denses, matériaux et composants. Poitiers : Université de Poitiers, 2017. Disponible sur Internet <http://theses.univ-poitiers.fr>

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale : **SI-MMEA**

Secteurs de Recherche : **Energétique / Milieux Denses, Matériaux et Composants**

Présentée par :

MASTOURI Wejdene

****

Caractérisation croisée de la double couche électrique se développant à l'interface solide/liquide (304L/NaCl) pour différents états de surface

****

Co-directeur de Thèse : PICHON Luc
Co-directeur de Thèse : MARTEMIANOV Sergueï
Co-directeur de Thèse : THOMAS Anthony

****

Soutenue le **13 Décembre 2017**

devant la Commission d'Examen

****

JURY

Bernard TRIBOLLET	Directeur de recherche CNRS-UPMC-LISE	Rapporteur
Mérièm ANOUTI	Professeur, Université de Tours-PCM2E	Rapporteur
Fethi ALOUI	Professeur, Université de Valenciennes-LAMIH	Examinateur
Philippe STEYER	Maitre de conférence (HDR), INSA Lyon	Examinateur
Luc PICHON	Professeur, Université de Poitiers	Examinateur
Sergueï MARTEMIANOV	Professeur, Université de Poitiers	Examinateur
Anthony THOMAS	Maitre de conférence, Université de Poitiers	Examinateur

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été menés à l'institut Pprime à Poitiers au sein des équipes «Surfaces, Interfaces et Matériaux sous Contrainte » et «Eléctro-Fluido-Dynamique». Le financement de ces trois années a été assuré par le « LABEX INTERACTIFS ».

Tout d'abord, je remercie sincèrement les membres de jury qui m'ont fait l'honneur de juger cette thèse : le professeur Fethi ALOUI pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance, le professeur Mérièm ANOUTI et le directeur de Recherche émérite Bernard TRIBOLLET pour avoir acceptés d'être les rapporteurs de ma thèse et le maitre de conférence Philippe STEYER pour l'intérêt porté à ce travail en tant qu'examinateur.

Mes remerciement s'adressent aussi tout particulièrement à mes directeurs de thèse les professeurs Luc PICHON et Sergueï MARTEMIANOV, ainsi que mon encadrant le maître de conférence Anthony Thomas. A cette occasion, je souhaite leur témoigner mon plus profond respect et ma sincère reconnaissance pour m'avoir fait confiance dès le master 2.

Merci Luc pour m'avoir laissé des libertés d'initiative tout au long de ces trois années de travail en commun, pour tes conseils avisés et ta disponibilité malgré ton emploi du temps chargé.

Merci Serguei pour ton aide et expertise qui m'ont permis d'avoir répondu à mes nombreuses questions pour obtenir une revue de la littérature de qualité.

Merci Anthony pour tout. J'ai beaucoup appris à tes côtés autant sur le plan scientifique que sur la vie. Je n'oublierai pas nos discussions scientifiques qui s'étalaient tard dans la soirée. C'est grâce à toi, que j'ai eu cette flamme pour la recherche. Tu m'as transmis ta force et ta motivation pour le travail. Merci pour tes conseils si précieux, de tes encouragements et de ton constant soutien tout au long de mon travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à Thierry PAILLAT avec qui j'ai eu la chance de collaborer au cours de mes travaux de thèse. Merci pour ton implication d'un point de vue scientifique dans ce travail.

Je souhaite également remercier chaleureusement tous les permanents, doctorants, post-doctorants, stagiaires, techniciens, informaticiens qui ont contribués de près comme de loin, à la réalisation de ces travaux de thèse.

Merci aux docteurs Radouane et Armande pour leur bonne humeur. Tous les moments de la rédaction à leurs côtés resteront gravés dans ma mémoire. Toutes mes plus vives félicitations pour leurs brillantes réussites pour la thèse soutenue avec beaucoup de talent.

Je tiens aussi à remercier mes amis Meriem, Malaz, Zina, Abderrazek qui ont su m'apporter les moments de bonheur nécessaires. Votre aide à ce moment si particulier de ma vie est un véritable cadeau.

Je ne pourrais terminer sans remercier mon fiancé ainsi que toute ma famille qui m'ont toujours soutenue et fait confiance.

Merci Amen pour ton soutien quotidien sans faille et ton enthousiasme permanent à l'égard de mes travaux. Merci de m'avoir encouragé à poursuivre mon chemin avec beaucoup de confiance. Je ne saurais jamais lui dire combien je le remercie d'avoir participé sans aucun doute à mon équilibre. Merci encore !

Avec une attention particulière je remercie profondément la femme et l'homme de ma vie, c'est **ma maman et mon papa**. Tout ce que je pourrais dire ne pourra jamais suffire à exprimer tout ce que je vous dois et combien votre présence et vos encouragements ont été importants pour faire de moi ce que je suis aujourd'hui. Merci d'avoir cru en moi plus que je ne le faisais moi-même ! Ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation.

Merci Wardaya, Joujou, Béchir d'être présent tout au long de cette thèse. Je voulais que vous sachiez à quel point votre soutien a été d'une grande aide pour moi. Vous ne m'avez jamais abandonné et je ne l'oublierai jamais. Merci pour votre affection mainte fois renouvelée.

Enfin, j'aimerais remercier mon dieu **Allah** qui m'a donné la volonté et le courage pour la réalisation de ce travail.

Tables des matières

Introduction générale……..1

Chapitre I Double couche électrique à l'interface solide/liquide et propriétés du film passif

I. La double couche électrique (DCE)..... 7
I.1 Définition de la DCE..... 7
I.2 Les différents modèles de la DCE..... 7
I.2.1 Modèle de Helmholtz..... 8
I.2.2 Modèle de Gouy-Chapman..... 9
I.2.3 Modèle de Stern..... 11
I.3 Paramètres caractéristiques de la DCE..... 13
I.3.1 Capacité de la DCE..... 13
I.3.2 Potentiel zêta..... 14
I.3.3 Densité volumique de charge à la paroi..... 15
I.3.4 Epaisseur de la couche diffuse..... 16
I.3.5 Temps de formation de la DCE..... 17
II. Exemples d'interfaces classiquement étudiées..... 18
II.1 Interface mercure-électrolyte..... 18
II.2 Interfaces électrode-électrolyte utilisées dans les supercondensateurs..... 21
III. Interface d'étude..... 26
III.1 Généralités sur les aciers inoxydables..... 26
III.2 Formation du film passif se développant sur les aciers inoxydables..... 28
III.2.1 Composition et structure du film passif..... 28
III.2.2 Formation du film passif en solution aqueuse..... 30
III.3 Différences entre les interfaces métal/électrolyte et film passif/électrolyte... 32
III.4 Schéma électrique équivalent de l'interface métal / film passif / électrolyte. 33
III.5 Justifications du choix de l'interface acier inoxydable 304L/NaCl..... 34
IV. Conclusions et objectifs des travaux de thèse..... 35
V. Références bibliographiques..... 37

Chapitre II Méthodes de caractérisations physiques et électrochimiques de l'interface

I. Méthodes de caractérisation physico-chimiques et analyse de surface utilisées pour l'étude de l'interface 304L/NaCl 43

I.1 Microscopie optique (MO) 43

I.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) 43

I.3 Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy – AFM) 46

I.4 Microscopie interférométrique en lumière blanche (WLI) 49

I.5 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) 50

II. Méthodes électrochimiques utilisées pour l'étude de l'interface 304L/NaCl . 53

II.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert 54

II.2 Voltammétrie cyclique ou voltampérométrie cyclique (CV) 55

II.2.1 Principe de la méthode……55

II.2.2 Modèle équivalent d'un condensateur idéal en voltammétrie cyclique……56

II.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 57

II.3.1 Principe de la méthode……57

II.3.2 Application de la spectroscopie d'impédance au cas d'une électrode bloquante idéalement polarisée ……63

III. Cellule et appareillages électrochimiques utilisés dans notre étude 66

IV. Test de validité des mesures sur un circuit électrique 71

V. Références bibliographiques 74

Chapitre III : Caractérisation de l'interface de référence 304L (film passif)/NaCl (0.01M)

I. Caractérisations physico-chimiques de l'état de surface de référence de l'acier inoxydable austénitique 304L 79

I.1 Observations de la morphologie de la surface de référence de l'échantillon 304L……...79

I.2 Surface réelle ou surface géométrique……...82

I.3 Analyse chimique……..83

I.3.1 Spectrométrie de rayons X par dispersion d'énergie (EDS)……83

I.3.2 Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)…….84

II Étude électrochimique……..……88

II.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)……88

II.2 Influence de l'excitation des mesures électrochimiques sur la stabilité de l'interface……...88

II.3 Caractérisation de l'interface de référence par voltammétrie cyclique…….91

II.3.1 Choix du potentiel……..…91

II.3.2 Répétabilité et reproductibilité des mesures obtenues par voltammétrie cyclique…….94

II.3.3 Modèles d'ajustement des voltammogrammes cycliques…….97

II.3.4 Influence de la vitesse de variation linéaire de potentiel……102

II.3.4.1 Analyse de données dans l'hypothèse où ir=0……..103

II.3.4.2 Analyse en considérant un courant faradique……...105

II.3.5 Évaluation des charges stockées à l'interface de référence 304L/NaCl….108

II.4 Caractérisation de l'interface de référence par spectroscopie d'impédance électrochimique……...111

II.4.1 Confirmation du choix de potentiel de travail…….111

II.4.2 Reproductibilité et répétabilité……....112

II.4.3 L'élément à phase constant (CPE)……..114

II.4.3.1 Différentes définitions du CPE……..114

II.4.3.2 Origine du comportement CPE……..115

II.4.3.2.1 Distribution surfacique…….116

II.4.3.2.2 Distribution normale (volumique)……117

II.4.3.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique locale....118

II.4.3.3 Détermination graphique des paramètres CPE (Q, α)……...119

II.4.3.4 Différentes approches pour la détermination de la capacité effective (C_{SD}, C_B, C_{H-M} et C_{L-P}) à partir des paramètres CPE…….120

II.4.3.4.1 Utilisation directe de Q dans le cas d'une distribution simple (SD)……...120

II.4.3.4.2 Formule de Brug (B): fréquence caractéristique de L'admittance……..120

II.4.3.4.3 Distribution normale : Formule de Hsu et Mansfeld (H-M)) et fréquence caractéristique de l'impédance……...120

II.4.3.4.4 Distribution normale : Modèle loi puissance (L-P) ……121

II.4.4 Circuit électrique équivalent proposé pour analyser les données d'impédance à l'interface 304L (film passif) / NaCl 122

II.4.5 Détermination de la capacité effective par les différentes approches précédemment définies 129

II.4.6 Validation du modèle de la CPE par comparaison de l'épaisseur du film passif..... 131

II.5 Étude comparative des capacités effectives obtenues par la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique……..136

III. Conclusion……..137

IV Références bibliographiques……138

Chapitre IV : Étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur l'interface solide/liquide

I. Influence du potentiel appliqué 145

I.1 Étude par CV et SIE 145

I.1.1 Variation de α_{eff} et Q_{eff} en fonction du potentiel…….148

I.1.2 Variation de R_{eff} en fonction du potentiel…….149

I.1.3 Variation de la capacité en fonction du potentiel……...150

I.2 Analyse complémentaire par les techniques de caractérisation physique..... 151

I.3 Conclusion sur l'influence du potentiel 158

II. Influence de la concentration en NaCl 158

II.1 Étude par CV et SIE 158
II.2 Analyse complémentaire par les techniques de caractérisation physique 164
II.3 Conclusion sur l'influence de la concentration en NaCl de l'électrolyte 169
III. Influence du temps d'immersion 169
III.1 Analyse par SIE et CV 169
III.2 Analyse complémentaire par les techniques de caractérisation physique 172
III.3 Conclusion sur l'influence du temps d'immersion 177
IV. Influence d'une modification morphologique de l'état de surface 177
IV.1 Préparation et caractérisations physiques de différents états de surface 177
IV.2 Analyse par SIE et CV 182
IV.3 Conclusion et ouverture sur l'influence de la modification morphologique de l'état de surface 186
V. Conclusion 186
VI. Références bibliographiques 187

Chapitre V : Étude de la séparation de charges à l'interface Solide/Liquide par la méthode d'électrisation par écoulement

I. Généralités sur l'électrisation par écoulement 190
II. Dispositif expérimental utilisé 191
III. Résultats 194
III.1 Étude de la répétabilité des mesures 194
III.2 Influence de la vitesse d'écoulement 195
III.2.1 DCE complètement ou partiellement développée ? 195
III.2.2 Densité volumique de charge à l'interface dans le cas d'une double couche électrique complètement développée 198
III.3 Influence de la concentration 200
III.4 Etude comparative 203
IV. Conclusion 204
V. Références 205

Conclusion générale…….207

Introduction générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans le projet « LABEX INTERACTIFS » de l'Institut Pprime, et plus particulièrement dans le thème portant sur l'interface solide-liquide. Il s'agit d'étudier comment les phénomènes interfaciaux mis en jeu (double couche électrique) peuvent dépendre des caractéristiques de la surface solide (chimique et morphologique) et de l'écoulement, et comment la modification de la surface peut les contrôler. Dans un second temps, le projet vise aussi à étudier l'influence des caractéristiques de l'interface solide/liquide sur le vieillissement de la surface solide. Cette thèse est donc la première tentative de regrouper l'expertise des différentes équipes de l'Institut Pprime dans le but d'obtenir une meilleure compréhension des propriétés d'interface solide-liquide. Plus précisément, nous nous sommes intéressés à l'étude de la double couche électrique, phénomène de séparation des charges électriques aux interfaces.

La double couche électrique (DCE) est un phénomène connu depuis une centaine d'années. C'est un pôle d'intérêt de nombreux domaines de la recherche, notamment l'électrochimie, la science des colloïdes, l'électricité et également l'énergie. Cependant, les origines même de la séparation des charges aux interfaces sont nombreuses. Adsorption, désorption, transfert de charge sont en l'état actuel des phénomènes proposés pour expliquer la création des charges.

Les résultats classiques concernant la DCE ont été obtenus en utilisant l'interface liquide-liquide, notamment l'électrode en mercure. En effet, les problèmes de la stabilité, de l'hétérogénéité et de la rugosité ne se posent pas pour cette interface. Les autres types d'interfaces largement utilisées et étudiées concernent les électrodes volumiques 3D, et plus précisément le carbone (les noir d'acétylène, les nanotubes de carbone, les fibres de carbone, le graphite, le graphène, les carbones activés et Nanostructurés) **[1]** en contact avec le milieu électrolytique. Ces électrodes sont appliquées aux sources électrochimiques d'énergie (batteries, piles à combustible, électrolyseurs, supercondensateurs).

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés de l'interface solide/liquide pour un acier inoxydable austénitique 304L immergé dans une solution NaCl de faible concentration (0.01M). Les critères de choix de ce matériau sont multiples. Outre ses nombreuses applications industrielles et la nécessité d'utiliser un conducteur pour pouvoir appliquer les techniques de caractérisations électrochimiques, un point important est qu'il répond à l'expertise des différentes équipes impliquées dans cette recherche, notamment sur la caractérisation, la modification ou la structuration de la surface pour la partie physique des

matériaux, et sur son utilisation lors des expériences d'électrisation par écoulement pour la partie génie électrique. La corrosion de l'acier inoxydable est couramment étudiée dans la littérature **[2]**, **[3]**, **[4]**. Toutefois, à notre connaissance, la description du comportement de la DCE à l'interface acier inoxydable/solution NaCl (0.01M) est très peu étudiée **[5]**, **[6]**. Cette thèse se démarque aussi par des approches complémentaires du sujet, par l'association des techniques électrochimiques, électro fluidique et de caractérisation de surface afin d'étudier les propriétés de cette interface.

Il faut souligner que nous sommes conscients dès le début du degré de complexité de l'étude, de la majorité des problèmes et difficultés que l'on pourra rencontrer, notamment la non-stabilité de la surface, la faible répétabilité et reproductibilité des mesures et l'existence de plusieurs modèles qui peuvent être utilisés pour interpréter les résultats expérimentaux et déterminer par la suite les caractéristiques de l'interface.

Pour essayer de surmonter ces difficultés, les expertises dans le domaine de la physique du matériau ont été d'abord sollicitées pour maîtriser la préparation de la surface afin d'obtenir un état de surface reproductible qui permette des mesures électrochimiques reproductibles. Une caractérisation des propriétés de l'interface par deux méthodes électrochimiques, la voltammétrie cyclique **(CV)** et la spectroscopie d'impédance électrochimique **(SIE)**, a été croisée avec une méthode électrique d'électrisation par écoulement et avec les techniques de caractérisations physico-chimiques de la surface. Pour l'interprétation des résultats des mesures, nous avons utilisé les différents modèles disponibles dans la littérature.

Cette thèse s'articule autour de cinq chapitres :

- Le Chapitre I présente une revue bibliographique du phénomène de la DCE, dans laquelle seront exposés les différents modèles théoriques explicatifs de ses propriétés électriques ainsi que ses paramètres caractéristiques. Les interfaces expérimentales classiquement utilisées pour étudier la DCE seront aussi présentées. La connaissance des propriétés du film passif d'oxyde se formant à la surface de l'acier inoxydable étant essentielle, sa composition, sa structure et sa formation seront discutées dans un second temps.

- Le chapitre II fera part de la description des méthodes d'analyse de surface, notamment du film passif, et des méthodes électrochimiques mises en œuvre. Le banc d'essai électrochimique et les conditions expérimentales seront aussi décrits.
- Le chapitre III se consacrera, dans un premier temps, à la caractérisation de l'acier inoxydable austénitique pour une meilleure connaissance des propriétés physico-chimique du matériau, et notamment du film passif, avant immersion dans la solution électrolytique. Dans un second temps, la mise au point d'une méthodologie de caractérisation électrochimique de l'interface dite de « référence » par la CV et la SIE fera l'objet d'une discussion détaillée. Les diagrammes d'impédance électrochimique sont caractérisés par une dispersion en fréquence, exprimée en termes de « Constant Phase Element (CPE) ». Les modèles existant dans la littérature seront utilisés pour interpréter les résultats de mesure. Les limites de ces différents modèles dans le cas de ces études seront discutées. Finalement, cette partie se conclura par la comparaison des propriétés de l'interface obtenues par les deux méthodes de caractérisations électrochimiques CV et SIE.
- Se basant sur la méthodologie mise au point au chapitre précédent, les différents paramètres influant sur les propriétés de l'interface, notamment l'excitation électrique, la composition chimique de l'électrolyte, le temps d'immersion et la morphologie de la surface, seront étudiés dans le chapitre IV.
- Le chapitre V regroupe les expériences d'électrisation par écoulement. Cette technique mesure les très faibles courants électriques (de l'ordre du pico-ampère) qui sont générés par le comportement des charges au sein de l'interface solide-liquide lors de l'écoulement d'une solution de NaCl dans un tube en acier. Une densité volumique de charge au sein de la DCE en sera déduite et comparée aux résultats fournis par les méthodes électrochimiques, notamment la CV.

Références bibliographiques

[1] Thèse A. Boisset, Electrolytes pour supercondensateurs asymétriques à base de MnO2, Thèse de Doctorat, Université François-Rabelais de Tours, 2012.

[2] S. Joly Marcelin, Etude de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable martensitique : utilisation d'une cellule à couche mince, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2012.

[3] J. Ntienoue, Etude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens, Thèse de Doctorat, Université des Antilles et Guyane, 2013.

[4] W. Pacquentin, Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des surfaces modifiées par traitement laser : application à l'amélioration de la résistance à la corrosion localisée des aciers inoxydables, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2011.

[5] S. Fajardo, D. M. Bastidas, M. Criado, J. M. Bastidas, Electrochemical study on the corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel in carbonated alkaline solution in the presence of chlorides, Electrochimica Acta, vol. 129, p. 160‑170, 2014.

[6] A. Calmet, A. Ringuede, V. Lair, S. Griveau, M. Sancy, J. Zagal, M. Cassir, F. Bedioui, article de conférence, 26ème forum sur les impédances électrochimiques, Paris, 2016.

Chapitre I : Double couche électrique à l'interface solide/liquide et propriétés du film passif

[Le commencement est plus que la moitié du tout-Aristote]

Sommaire

I. La double couche électrique (DCE) 6

I.1 Définition de la DCE 6

I.2 Les différents modèles de la DCE 6

I.2.1 Modèle de Helmholtz 7

I.2.2 Modèle de Gouy-Chapman 8

I.2.3 Modèle de Stern 10

I.3 Paramètres caractéristiques de la DCE 12

I.3.1 Capacité de la DCE 12

I.3.2 Potentiel zêta 13

I.3.3 Densité volumique de charge à la paroi 14

I.3.4 Epaisseur de la couche diffuse 15

I.3.5 Temps de formation de la DCE 16

II. Exemples d'interfaces classiquement étudiées 17

II.1 Interface mercure-électrolyte 17

II.2 Interfaces électrode-électrolyte utilisées dans les supercondensateurs 20

III. Interface d'étude 25

III.1 Généralités sur les aciers inoxydables 25

III.2 Formation du film passif se développant sur les aciers inoxydables 27

III.2.1 Composition et structure du film passif 27

III.2.2 Formation du film passif en solution aqueuse 29

III.3 Différences entre les interfaces métal/électrolyte et film passif/électrolyte 31

III.4 Schéma électrique équivalent de l'interface métal / film passif / électrolyte 32

III.5 Justifications du choix de l'interface acier inoxydable 304L/NaCl 33

IV. Conclusions et objectifs des travaux de thèse 34

V. Références bibliographiques 36

Ce premier chapitre s'articule autour de quatre axes. La première partie a pour but de décrire le phénomène de la double couche électrique (DCE). Les différents modèles théoriques explicatifs de ses propriétés électriques ainsi que ses paramètres caractéristiques seront détaillés. La seconde partie du chapitre a pour objectifs de présenter les interfaces classiquement utilisées pour étudier la DCE. La discussion portera majoritairement sur des études réalisées sur le mercure et le carbone. La troisième partie sera consacrée à l'étude de l'acier inoxydable 304L. Une attention particulière sera portée sur le film passif, couche d'oxydes se formant spontanément à la surface de l'acier inoxydable lorsqu'il est en présence d'un milieu oxydant. La composition de ce film, sa structure et sa formation seront discutées. Enfin la dernière partie de ce chapitre porte sur les justifications du choix de l'interface d'étude 304L/solution de NaCl (0.01M) dans le cadre de notre étude.

I. La double couche électrique (DCE)

I.1 Définition de la DCE

Dans un électrolyte non sollicité par des actions extérieures, les charges positives et négatives qu'il contient sont réparties de façon homogène dans toute la solution : c'est l'équilibre thermodynamique naturel de l'électrolyte. L'introduction d'une phase solide rompt localement l'état d'équilibre de la solution et en modifie son organisation **[1]**. Des phénomènes physico-chimiques ont ainsi lieu et conduisent à polariser l'interface solide-liquide, quelle que soit la nature des milieux mis en jeu (diélectrique ou conducteur) **[2], [3]**. Deux zones de charge de signe opposé apparaissent à cette interface, une dans le solide et l'autre dans le liquide, formant ainsi la double couche électrique (DCE). L'électroneutralité du couple solide/liquide est toujours conservée. L'origine même de la séparation des charges à l'interface solide/liquide reste toutefois incomprise **[3]**. L'ionisation des groupements fonctionnels de surface **[4], [5]**, le transfert de charge à l'interface **[6]** ou l'adsorption d'ions (cations ou anions) contenus dans la solution aqueuse **[4], [6]** ne sont en l'état actuel que des phénomènes hypothétiques qui expliqueraient cette création de charges.

I.2 Les différents modèles de la DCE

Plusieurs modèles ont été élaborés pour décrire cette interface solide-liquide. Les trois principales approches physiques de la double couche électrique sont exposées ci-dessous :

- l'approche de Helmholtz (1853),

- l'approche de Gouy et Chapman (1910 et 1913),

- l'approche de Stern (1924).

I.2.1 Modèle de Helmholtz

La modélisation théorique du phénomène de double couche électrique a débuté en 1853 avec les travaux de H. L. F. von Helmholtz **[7], [8]**. Il observe, dans le cas de l'immersion d'une électrode (solide) dans un électrolyte (liquide), que deux couches de polarités opposées se forment à l'interface solide-liquide **(Figure I-1)**. Cette interface est modélisée par deux répartitions superficielles de charges, similaire à un condensateur plan parallèle. De chaque côté, des charges de signes opposés sont séparées par une distance fixe d_0, correspondant au rayon des ions adsorbés de la solution. Ces ions, considérés comme totalement immobile, forment une monocouche homogène dite couche compacte d'Helmholtz. L'épaisseur de cette couche compacte est donc de l'ordre du rayon atomique de l'ion, c.à.d. de quelques Angström (Å). Le plan passant par le centre de gravité des charges du liquide adsorbées par l'effet des forces électrostatiques est appelé plan d'Helmholtz. Le potentiel ψ (V) sur le solide est connu sous le nom de Potentiel d'Helmholtz ($\boldsymbol{\psi_0}$ en V). Il décroit linéairement depuis l'interface jusqu'au plan d'Helmholtz pour atteindre alors une valeur notée ψ_{0H} (V). La différence de potentiel dans la couche compacte ψ_c (V) s'exprime par :

$$\boldsymbol{\psi_c = \psi_0 - \psi_{0H} = \frac{q_0 d_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}} \qquad \textbf{(I-1)}$$

Où

q_0 (C m^{-2}) : la densité totale de charge portée par le solide

ε_r : la permittivité relative du milieu

ε_0 (8.85419 10^{-12} F.m^{-1}) : la permittivité du vide

d_0 (m) : épaisseur de la couche compacte d'Helmholtz

La capacité (surfacique) C_H (F.m^{-2}) de la double couche électrique, comme dans le cas d'un condensateur plan, est donc donnée par :

$$C_H = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{d_0} \qquad \textbf{(I-2)}$$

A noter que dans ce modèle, la capacité C_H est indépendante de la différence de potentiel et de la concentration de l'électrolyte. Cependant, l'expérience montre que C_H varie

en fonction de ces deux paramètres, ce qui ne permet pas de valider le modèle simpliste d'Helmholtz. Sa plus grande faiblesse vient du fait qu'il ne prend pas en compte l'agitation thermique des ions et considèrent donc uniquement des charges fixes au niveau du liquide. Ces considérations ont conduit à l'élaboration d'un second modèle, le modèle de Gouy-Chapman.

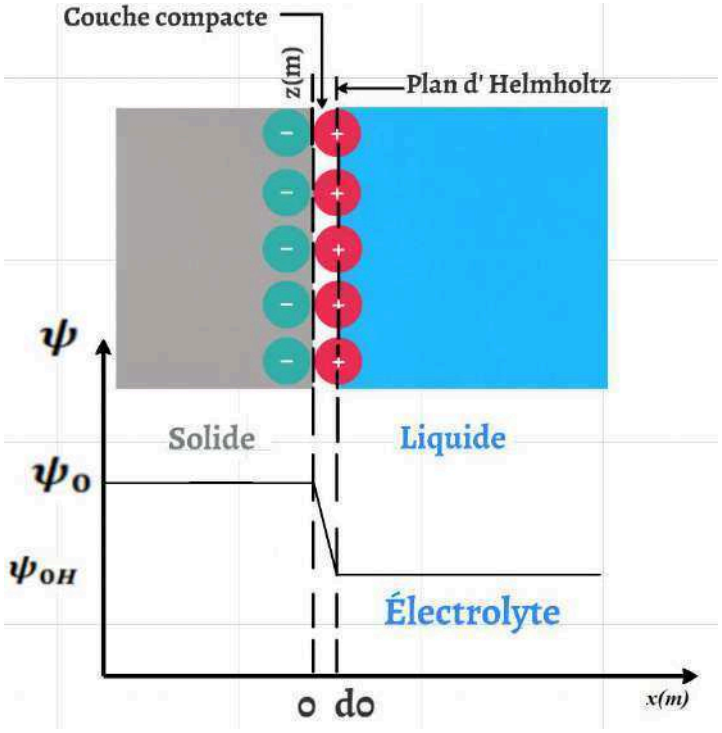


Figure I-1 : Modélisation de la double couche électrique selon le modèle d'Helmholtz et profil du potentiel électrostatique associé ψ. L'épaisseur de la couche compacte d'Helmotz est d_0. Cas où le solide porte des charges négatives **[7].**

I.2.2 Modèle de Gouy-Chapman

Pour combler les limitations du modèle de Helmholtz, Gouy **[9]** et Chapman **[10]** ont présenté indépendamment l'un de l'autre, au début des années 1900, un modèle schématisé par la **Figure I-2**. Ce modèle prend en compte l'agitation thermique, la distribution des espèces chimiques et de potentiel. Gouy et Chapman proposent un modèle où les charges de l'interface côté électrolyte sont considérées ponctuelles et ne sont plus fixes dans un plan. Elles adoptent alors une distribution décroissante de type Boltzmann. Cette distribution est le résultat de l'équilibre entre deux forces antagonistes : la force électrostatique et l'agitation thermique. Cela se traduit par un transfert de charges à l'interface nul (courant de paroi nul) et une répartition différenciée de la densité volumique de charge en fonction de la distance à la

paroi solide. Cette densité volumique confère à la double couche une nature diffuse, d'où son appellation de couche diffuse, dont les propriétés sont différentes de celles de la solution électrolytique. Au-delà d'une certaine distance, notée L_{GC} **(Figure I-2)**, les propriétés de la couche diffuse deviennent égales aux propriétés de la solution **[11]**. Le potentiel électrostatique qui règne au sein de la couche diffuse est alors obtenu en résolvant l'équation de Poisson **(I-3).** Le potentiel décroît de manière exponentielle jusqu'à atteindre une valeur nulle dans la solution.

$$\nabla^2\psi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \qquad \textbf{(I-3)}$$

Avec

$\rho = \sum_i n_i^0\, e_0\, z_i \exp\left(-\frac{e_0\, z_i \psi}{kT}\right)$ suivant une loi de type Boltzmann

Où ∇^2 l'opérateur de Laplace, n_i^0 (ions.m^{-3}) désigne la concentration locale d'une espèce i loin de l'interface, e_0 (1.602176565 x 10^{-19} C) la charge élémentaire, z_i la valence associée à l'espèce i, k (1,38064852 × 10^{-23} m^2 kg s^{-2} K^{-1}) la constante de Boltzmann, T (K) la température et ρ (C.m^{-3}) la densité volumique de charge.

La capacité C_{GC} (F.m^{-2}) de la double couche électrique définie par Gouy et Chapman est alors exprimée par :

$$C_{GC} = \left(\frac{\varepsilon_r * \varepsilon_0}{L_{GC}}\right) \cosh\left(\frac{z*F*\Delta\phi}{2*R*T}\right) \qquad \textbf{(I-4)}$$

Où

$$L_{GC} = \left(\frac{\varepsilon_r * \varepsilon_0 * R*T}{2*F^2*z^2*C^0_{moy}}\right)^{\left(\frac{1}{2}\right)} \qquad \textbf{(I-5)}$$

Avec L_{GC} (m) l'épaisseur de la double couche, z est la valence des ions en solution, F (96 490 C.mol^{-1}) la constante de Faraday, R (8.31451 J.K^{-1}.mol^{-1}) la constante des gaz parfaits, C^0_{moy} (mol m^{-3}) est la concentration d'espèces ioniques loin de la surface et $\Delta\phi = \psi_0 - \psi_{0GC}$ (V) est la différence de potentiel entre le métal et la solution.

La valeur de la capacité électrique de la double couche calculée par ce modèle est en assez bonne adéquation avec l'expérience mais seulement dans le cas des électrolytes dilués et pour de faibles valeurs de potentiel **[12]** . En effet, dans ce modèle, la principale hypothèse est que le volume propre des ions est négligé. Les ions sont identifiés à des points matériels. Ils peuvent donc s'approcher aussi près que possible de la paroi solide, voir même s'y « coller ».

La capacité électrique calculée peut alors atteindre des valeurs nettement supérieures à celles observées expérimentalement, montrant ainsi les limites de ce modèle. Il a donc été indispensable de définir un modèle tenant compte du diamètre fini des ions : c'est le modèle de Stern.

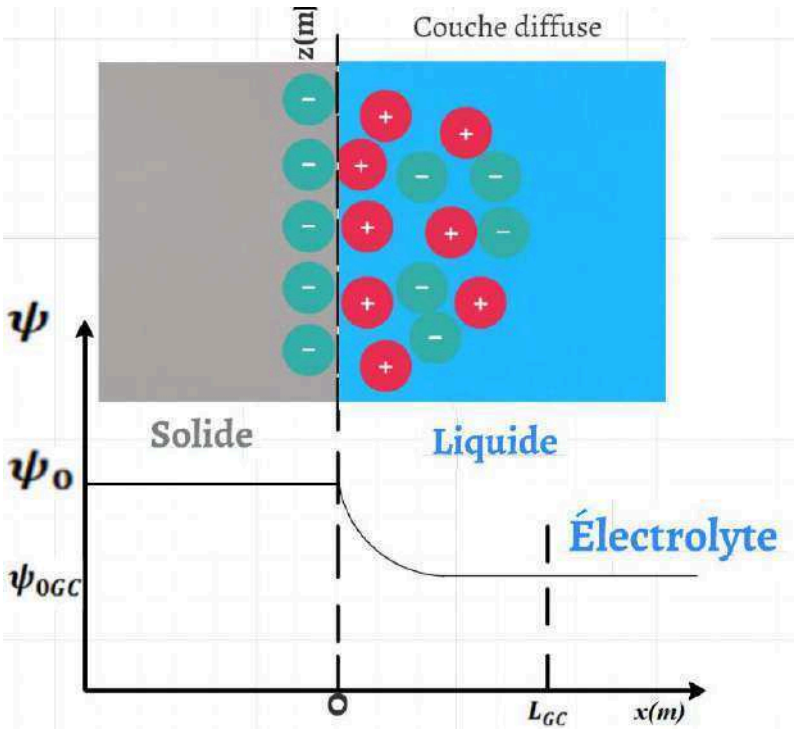


Figure I-2 : Modélisation de la double couche électrique selon Gouy et Chapman et profil du potentiel électrostatique associée ψ. Cas où le solide porte des charges négatives **[9]**.

I.2.3 Modèle de Stern

Le troisième modèle, présenté dans la **(Figure I-3)** a été élaboré par Stern **[13]**. Il présente une combinaison des deux modèles précédents. En effet, Stern améliora en 1924 la théorie de Gouy et Chapman en tenant compte des dimensions des ions et des molécules de solvant dans l'électrolyte. Ainsi, lors de la formation de la double couche électrique, ces ions n'existent qu'à partir d'une certaine distance de la surface de l'électrode. Stern a alors formulé une nouvelle hypothèse : la double couche électrique est divisée en deux zones distinctes. Une partie de l'excès de charge est adsorbée à la surface de l'électrode, formant ainsi la couche compacte du modèle d'Helmholtz, qui s'étend de la surface du solide jusqu'au centre des ions adsorbés (plan externe d'Helmholtz appelé également «plan d'approche maximum»). Le reste des charges se situent dans une couche diffuse telle que l'ont définie Gouy et Chapman. Celle-ci commence à partir du plan externe d'Helmholtz (OHP) et s'étend jusqu'au sein du liquide.

Par analogie avec un circuit contenant deux condensateurs en série, de capacités C_H (double couche compacte) et C_{GC} (double couche diffuse), la capacité C_S (F.m^{-2}) de la double couche électrique s'exprime par :

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \qquad \textbf{(I-6)}$$

La capacité C_H, associée à la couche compacte, est de même nature que celle proposée par Helmholtz. Quant à la capacité C_{GC} de la couche diffuse, elle reste régie par les équations **(I-4) et (I-5)**, à condition de substituer $\psi_{OHP} - \psi_{OS}$ à ψ_0-ψ_{0GC}. Cela donne l'expression suivante pour C_S :

$$\frac{1}{C_S} = \frac{d_0}{\varepsilon_r \varepsilon_0} + \frac{1}{\sqrt{\frac{2*F^2*z^2*\varepsilon_r*\varepsilon_0*C^0_{moy}}{R*T}}\cosh\left(\frac{z*F*(\psi_{OHP}-\psi_{OS})}{2*R*T}\right)} \qquad \textbf{(I-7)}$$

La valeur de la capacité résultante globale est limitée par la plus petite des deux capacités. En effet, aux fortes concentrations, C_{GC} devient grande et C_S tend vers la capacité de Helmholtz C_H. Aux très faibles concentrations, c'est l'inverse et elle tend vers celle de Gouy-Chapman C_{GC}. De façon générale, les valeurs des capacités de la double couche sont relativement élevées, de l'ordre de 10 à 100 µF.cm^{-2} **[14].**

A noter qu'en 1947, Grahame a confirmé expérimentalement que le modèle de Stern est le plus précis des modèles évoqués précédemment **[15]** et qu'il fournit une bonne description du comportement électrique de l'interface métal-électrolyte. Cependant il ne permet pas d'expliquer tous les résultats expérimentaux. Grahame affinera ainsi le modèle de Stern en lui ajoutant une troisième couche dite « surface interne de Helmholtz » (modèle de la triple couche, **[16], [17]**). Dans cette nouvelle couche se manifeste une adsorption spécifique où des ions adsorbés à la surface de l'électrode perdent leur solvatation. Les résultats obtenus avec ce modèle diffèrent peu de ceux obtenus avec le modèle de Stern **[18]**.

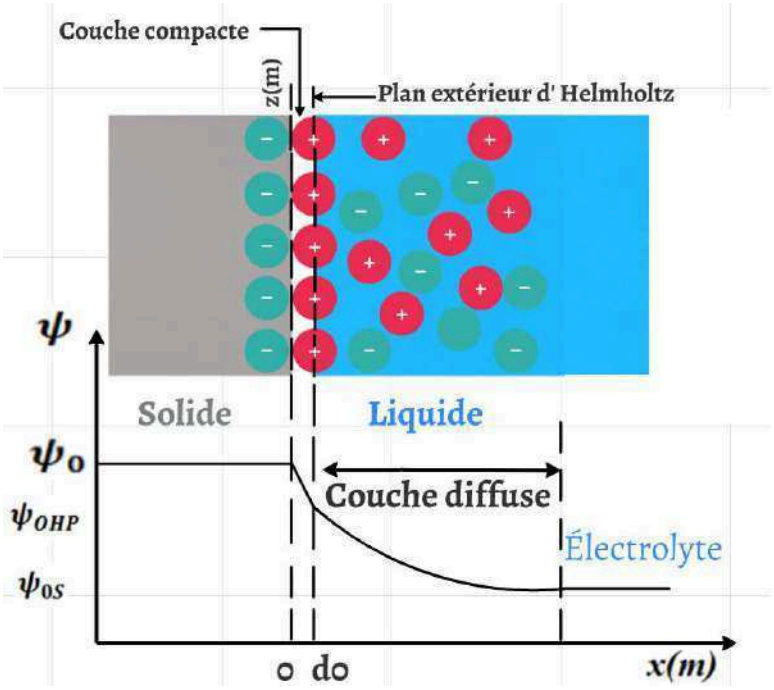


Figure I-3 : Modélisation de la double couche électrique selon Stern. Cas où le solide porte des charges négatives **[13]**.

I.3 Paramètres caractéristiques de la DCE

Dans les études sur la double couche électrique (DCE), différents paramètres peuvent être évalués **[2], [12]**: la capacité de la DCE (C_{dl}), le potentiel zêta (ξ), la densité volumique de charge (ρ), l'épaisseur de la couche diffuse (δ_0) et le temps de formation de la DCE (τ).

I.3.1 Capacité de la DCE

Les mesures de la capacité électrique C_{dl}. de la double couche formée lorsqu'un matériau est plongé dans une solution électrolytique présentent un grand intérêt en raison de la relation intime de la capacité avec d'autres propriétés de surface telles que la tension superficielle, la densité surfacique de charge ou le potentiel zêta **[19]**. En principe, la capacité de la double couche est une mesure de la quantité de charge électrique stockable à un potentiel électrique donné. En effet, l'aptitude de l'interface à compenser les variations de charge, c'est-à-dire le taux de charge et de décharge de la double couche, est caractérisée par la capacité C_{dl}. Parmi les expériences utilisées en recherche pour caractériser la capacité de la double couche électrique, les mesures par voltammétrie et par spectroscopie impédance (techniques présentées en détail dans le chapitre II), caractérisent deux types de capacités :

- <u>La capacité différentielle C_d (F.m^{-2})</u>. [20], [21]: est la pente en tout point de la courbe donnant la densité de charge q en fonction du potentiel E du métal.

$$C_d = \frac{\partial q}{\partial E} \qquad \textbf{(I-8)}$$

A noter que C_d est déterminée le plus fréquemment par une technique de spectroscopie d'impédance, dans laquelle on impose aux bornes du métal (ou semi-conducteur) une tension qui oscille sinusoïdalement autour d'une tension de polarisation continue :

$$E(t) = \mathbf{E_0} + |\mathbf{\Delta E}| \sin(\omega t) \qquad \textbf{(I-9)}$$

On mesure un courant de la forme

$$I(t) = I_0 + |\mathbf{\Delta I}| \sin(\omega t + \varphi) \qquad \textbf{(I-10)}$$

- **<u>La capacité intégrale C_i (F.m^{-2})</u> [20], [21]:** cette capacité C_i est définie comme la valeur moyenne de C_d dans l'intervalle de potentiel $[E_1; E_2]$ où $E_1 - E_2$ (V) est la différence de potentiel entre le métal (ou semi-conducteur) et la solution :

$$C_i = \frac{1}{(E_1 - E_2)} * \int_{E_1}^{E_2} C_d dE \qquad \textbf{(I-11)}$$

En pratique, cette caractéristique est obtenue par une technique de voltammétrie cyclique, c'est-à-dire en imposant aux bornes du métal (ou semi-conducteur) une tension en dents de scie u(t) entre E_1 et E_2 à une vitesse de balayage du potentiel v (V/s) constante et en mesurant le courant i(t) :

$$C_i = \frac{1}{v(E_1 - E_2)} * \int_{E_1}^{E_2} i(E) dE \qquad \textbf{(I-12)}$$

Cette expression est obtenue par l'intégration sur une gamme de potentiel du modèle d'un condensateur idéal $i(t) = C * \frac{du}{dt}(t)$.

Comme il a déjà été mentionné précédemment, la couche diffuse s'étend entre le plan extérieur d'Helmholtz et le point le plus éloigné de la paroi où est observée la présence d'un excès de charge dans le liquide. Elle est caractérisée par trois paramètres : son épaisseur (δ_0) (m), la densité volumique de charge à l'interface (ρ_w) (C.m^{-3}) et le potentiel zeta (ζ) (V) **[2]**.

I.3.2 Potentiel zêta

Il faut savoir que le potentiel électrostatique qui règne au sein de la couche diffuse diminue de manière exponentielle jusqu'à atteindre une valeur nulle **[2], [12]** comme le montre la **Figure I-4**. Sous l'influence d'un champ électrique ou d'un déplacement de liquide,

les ions de cette couche sont susceptibles de se déplacer. Par l'intermédiaire de ce déplacement, il est possible de mesurer la différence de potentiel régnant au sein de la couche diffuse : il est appelé potentiel zêta ζ**.**

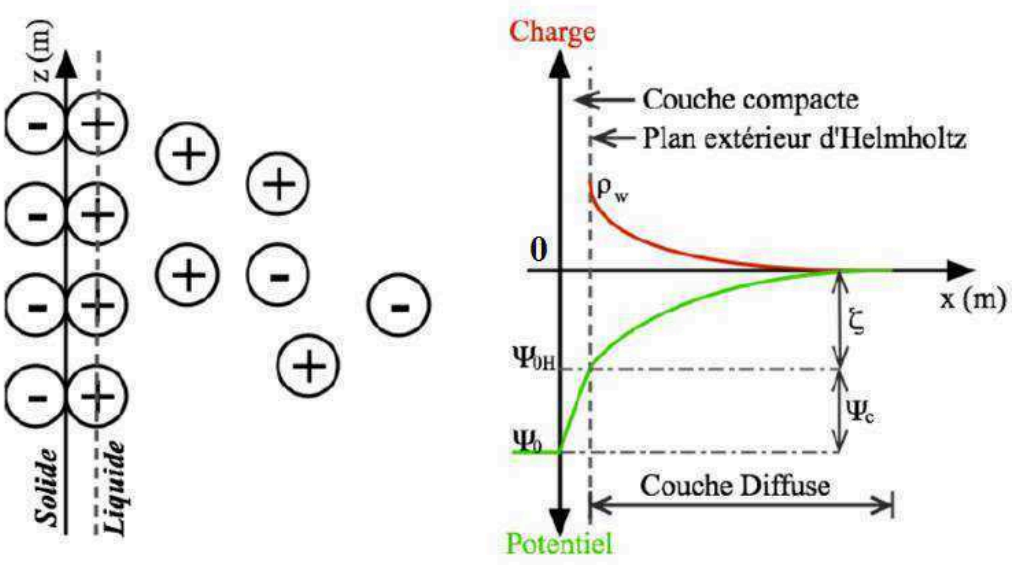


Figure I-4 : Evolution du potentiel électrostatique (en vert) et de la densité volumique de charges (en rouge) dans le cas du modèle de Stern **[2].**

I.3.3 Densité volumique de charge à la paroi

Pour un couple solide-liquide au repos, la distribution des charges au sein du liquide est régie par une distribution de type Boltzmann **[2], [12], [22]**. En effet, la densité volumique de charge (ρ) est maximale au plan extérieur d'Helmholtz (ρ_w) puis diminue en s'éloignant de l'interface. Après la mise en contact du solide avec le liquide, elle croit en fonction du temps jusqu'à atteindre une situation d'équilibre (voir **Figure I-4**).

Pour une double couche électrique totalement développée (à l'équilibre) entre deux plans infinis distant de < 2a > et pour le cas dit de "faibles densités volumiques de charges", la densité volumique de charge à l'équilibre est donnée par **[2]** :

$$\rho(z) = \boldsymbol{\rho_{wd}} \frac{\cosh(\frac{z}{\delta_0})}{\cosh(\frac{a}{\delta_0})} \qquad \textbf{(I-13)}$$

Où (ρ_{wd}) ($C.m^{-3}$) est la densité volumique de charge au plan extérieur d'Helmholtz pour une double couche totalement développée. Dans le cas unidimensionnel, z représente la distance normale à la paroi, δ_0 **(m)** : elle est définie dans le paragraphe suivant.

I.3.4 Epaisseur de la couche diffuse

L'épaisseur de la couche diffuse est directement caractérisée par la distribution spatiale de la densité volumique de charge, et donc du potentiel électrique. Si on considère l'approximation de Debye-Hückel **[23]** traduisant le fait que le potentiel électrostatique reste faible en tout point de la double couche (ou autrement dit que l'énergie électrique est inférieure à l'énergie thermique, $|e_0 z_i \psi| < kT$), on peut réécrire l'équation de Poisson **(I-3)** en développant le terme exponentiel sous forme de série de Taylor et en ne gardant que les deux premiers termes de l'expansion:

$$\nabla^2\psi = \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_r}\left(\sum_i n_i^0 e_0 z_i + \sum_i (n_i^0 e_0^2 z_i^2 \psi)/kT\right) \quad \textbf{(I-14)}$$

Le liquide étant électriquement neutre loin de l'interface, le premier terme du développement de Taylor est nul, l'Equation (I-14) devient alors :

$$\boldsymbol{\nabla^2\psi = \frac{d^2\psi}{dx^2} = \psi\left(\frac{\sum_i (n_i^0 e_0^2 z_i^2)}{\varepsilon_0\varepsilon_r kT}\right) = \frac{\psi}{\delta_0^2}} \quad \textbf{(I-15)}$$

Où z_i : valence, $\delta_0$est égale à :

$$\boldsymbol{\delta_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r kT}{\sum_i (n_i^0 e_0^2 z_i^2)}}} \quad \textbf{(I-16)}$$

Le paramètre δ_0 (m) représente alors la limite géométrique d'influence de la zone chargée, c'est-à-dire l'épaisseur de la couche diffuse, qui est assimilée à la longueur de Debye. Cette dernière est définie comme la distance entre la surface chargée au plan de Helmholtz et un point où le potentiel ne représente plus que 33 % du potentiel de surface ψ_{OHP} **[24], [11]**.

Ainsi, selon l'équation de Poisson **(I-3)** , 87% des ions en excès de la couche diffuse se trouvent entre la paroi et une distance égale à deux fois la longueur de Debye, et 95% pour trois fois la longueur de Debye **[25]**.

Touchard **[26]** fournit une expression équivalente à celle formulée par Debye, prenant en compte les propriétés du liquide à savoir : la conductivité du liquide (σ_L) ($S.m^{-1}$) et le coefficient de diffusion moyen d'espèce du liquide (D_0) ($m^2.s^{-1}$).

$$\boldsymbol{\delta_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r D_0}{\sigma_L}}} \quad \textbf{(I- 17)}$$

Même si le paramètre δ_0 fournit une information sur la géométrie de la distribution des charges électriques de la DCE au sein du liquide, elle n'informe en rien sur l'aspect quantitatif de ces charges, contrairement à la densité volumique de charge.

I.3.5 Temps de formation de la DCE

La double couche s'établit progressivement dans le temps selon la nature du couple solide-liquide mise en jeu, jusqu'à atteindre un équilibre. Il apparaît alors un troisième paramètre d'une très grande importance dans la description de la double couche : le temps de formation de la DCE, c'est-à-dire le temps nécessaire avant d'atteindre cet équilibre **[2]** . Dans la littérature **[27]**, le temps de formation est souvent assimilé au temps $\boldsymbol{\tau_r}$ (s) dit de Maxwell ou "de relaxation" de la double couche, donné par :

$$\boldsymbol{\tau_r = \frac{\varepsilon_r\, \varepsilon_0}{\sigma_L}} \qquad \textbf{(I-18)}$$

Cette expression provient de la représentation de la double couche sous la forme d'un condensateur plan. Ce temps désigne alors le temps nécessaire à la relaxation de la charge du condensateur. Il peut aussi s'interpréter comme le temps nécessaire à une charge électrique pour diffuser sur une distance de Debye δ_0 et se définit de la manière suivante :

$$\boldsymbol{\tau_r = \frac{\varepsilon_r\, \varepsilon_0}{\sigma_L} = \frac{\delta_0^2}{D_0}} \qquad \textbf{(I-19)}$$

Cependant, ce temps de relaxation n'est pas toujours représentatif du temps de formation réel de la DCE. En effet, il est à différencier du temps d'apparition des charges à l'interface $\boldsymbol{\tau_{ch}}$ qui est lié à la dynamique des transferts de charges ou d'adsorption. Ce dernier dépend de la nature des réactifs, de leur concentration dans le milieu et de la température. $\boldsymbol{\tau_{ch}}$ peut être inférieur à la microseconde pour certaines interfaces mais peut être très élevé (plusieurs heures) pour d'autres **[26]**. Ce temps n'est alors plus forcément négligeable. Par exemple, Paillat et al. **[28]** montre que le temps de développement de la double couche électrique est contrôlé par le temps d'apparition des charges à l'interface $\boldsymbol{\tau_{ch}}$, dans le cas d'écoulement dans un capillaire de verre du liquide diélectrique n-heptane contenant différentes concentrations d'additif. En fait, le temps de développement de la couche diffuse (temps de relaxation τ_r) est alors plus rapide que $\boldsymbol{\tau_{ch}}$.

II. Exemples d'interfaces classiquement étudiées

II.1 Interface mercure-électrolyte

Les premières mesures des propriétés macroscopiques de la double couche telles que la capacité de la DCE, la tension superficielle et la densité surfacique de charge ont été réalisées par Lipmann en 1875 **[29]**. La recherche dans ce domaine a été dominée par des travaux sur le système mercure/solution d'électrolyte, étant donné que les mesures des propriétés de la DCE sont beaucoup plus faciles à réaliser sur des interfaces liquide/liquide **[30], [31]**. En effet, le mercure offre plusieurs avantages. Il possède un large domaine de potentiel à l'intérieur duquel seuls les processus non faradiques sont dominants. D'autre part, c'est un liquide ; il est donc homogène contrairement au solide. Pour un solide, il est nécessaire de tenir compte de l'hétérogénéité à l'échelle microscopique de sa surface ; ce qui complique l'étude de la double couche électrique **[30]**. Au cours du dernier siècle, plusieurs méthodes expérimentales permettant d'appréhender les propriétés macroscopiques à l'équilibre de la double couche électrique aux interfaces ont été utilisées.

Les mesures les plus anciennes furent entreprises par Lippmann **[29]**, qui inventa un appareil appelé électromètre capillaire, permettant d'obtenir une très grande précision de mesure **[30]**. Son principe est décrit dans la **Figure I-5 [30], [31]**. Un capillaire rempli de mercure est en contact avec une solution d'eau contenant de l'acide. Une pression, donnée par la hauteur h mesurée par un cathétomètre, est exercée sur la colonne de mercure confinée dans un capillaire. Elle est compensée par la force dirigée vers le haut exercée par la tension superficielle. La tension superficielle entre le mercure et la solution d'électrolyte est alors réduite par l'application d'un potentiel électrique. La hauteur de la colonne de mercure est alors contrôlée de telle sorte que l'interface mercure-solution ne se déplace pas. Les mesures de h donnent accès aux variations avec le potentiel appliqué de la tension superficielle que Lippmann relie à la densité surfacique de charge à la surface du mercure par la relation suivante :

$$\sigma = - \frac{d\gamma}{dE} \qquad \textbf{(I-20)}$$

Avec E la différence de potentiel appliquée (V), σ la densité de charge par unité de surface du mercure ($C.m^{-2}$) et γ la tension superficielle ($N.m^{-1}$)

Ces instruments permettent alors de fournir des courbes électro-capillaires représentant les variations de la tension superficielle γ entre l'électrolyte et le mercure en fonction du

potentiel appliqué au travers de l'interface mercure-électrolyte. La densité de charge σ correspond donc à la pente de la courbe électrocapillaire, quel que soit le potentiel.

Si on considère que les charges de part et d'autre de l'interface sont disposées comme sur les armatures d'un condensateur, la double couche peut être assimilée à un condensateur dont la capacité peut être définie comme la faible variation de densité de charge provoquée par une faible variation du potentiel :

$$C_{dl} = \frac{d\sigma}{dE} = -\frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \qquad \textbf{(I-21)}$$

Cette capacité différentielle est évidemment la pente, en tout point, de la courbe **σ = f(E)**.

Les courbes électrocapillaires **(Figure I-6)** présentent une particularité commune qui est l'existence d'un maximum de tension superficielle pour une valeur bien particulière de potentiel. Comme la pente de la courbe est nulle en ce point, il a reçu le nom de potentiel de charge nulle, potentiel de charge zéro ou zéro électrocapillaire (PCN) où $\sigma^M = \sigma^s = 0$ (M : métal, s : solution).

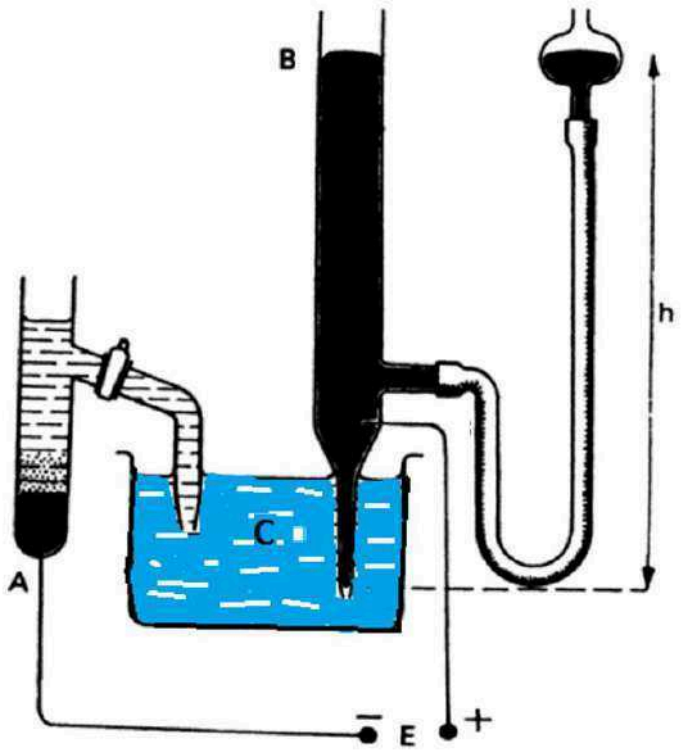


Figure I-5 : Electromètre capillaire de Lippmann, **A** : électrode au calomel **B** : électrode à mercure permettant la formation d'une goutte à sa base, **C** : solution électrolytique **[32].**

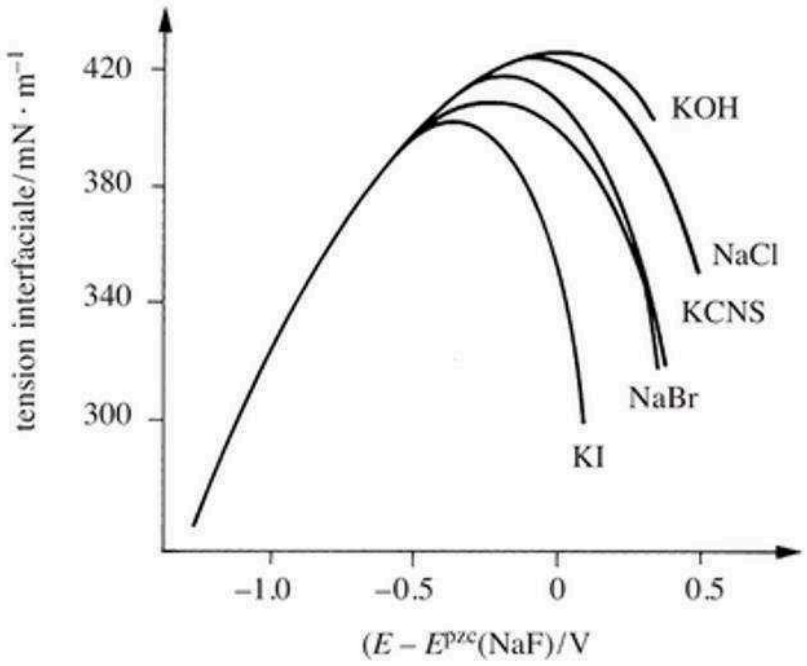


Figure I-6 : Exemple de courbe électrocapillaire pour le mercure en contact avec les solutions des différents électrolytes indiqués, à 18°C. Le potentiel est donné par rapport au PCN pour NaF **[33].**

Un appareil plus familier et extrêmement utilisé en électrochimie analytique, tant historiquement que pour ses applications, est l'électrode à gouttes de mercures (EGM) qui a été inventée par Heyrovsky **[34]**, pour la mesure de la tension superficielle. Cette technique **(Figure I-7)**, conduisant au même résultat que Lipmann, est composée d'un capillaire alimenté par une colonne de mercure. Le mercure s'écoule par le capillaire en formant une goutte sensiblement sphérique qui croit jusqu'à ce que son poids l'emporte sur la tension superficielle. Le poids de la goutte, en fin de vie, est $gṁt_{max}$. où ṁ est le débit d'écoulement du mercure à l'extrémité du capillaire ($g.s^{-1}$), g est l'accélération de la pesanteur (9,81 m. s^{-2}) et t_{max} le temps de goutte (s). Cette force est équilibrée par la tension superficielle agissant sur la circonférence du capillaire, de rayon r_c (m) ; ainsi

$$\boldsymbol{t_{max} = \frac{2\pi r_c}{\dot{m}g}\gamma} \qquad \textbf{(I-22)}$$

Le temps de goutte t_{max} est directement proportionnel à γ. Par conséquent, une courbe représentant t_{max} en fonction du potentiel a la même forme que la courbe électro capillaire réelle. C'est pourquoi elle peut être parfois appelée courbe électrocapillaire.

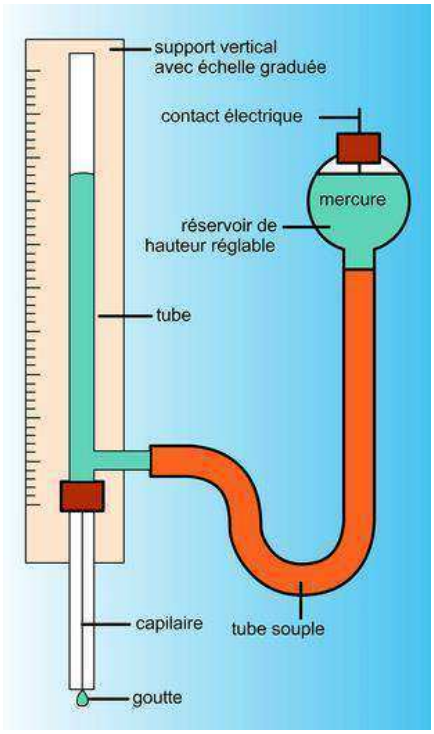


Figure I-7 : Électrode à gouttes de mercures **(EGM) [34].**

II.2 Interfaces électrode-électrolyte utilisées dans les supercondensateurs

Le phénomène de la formation de la double couche électrique aux interfaces a récemment trouvé une nouvelle application concernant les supercondensateurs électrochimiques pour le stockage d'énergie électrique **(Figure I-8) [35]**.

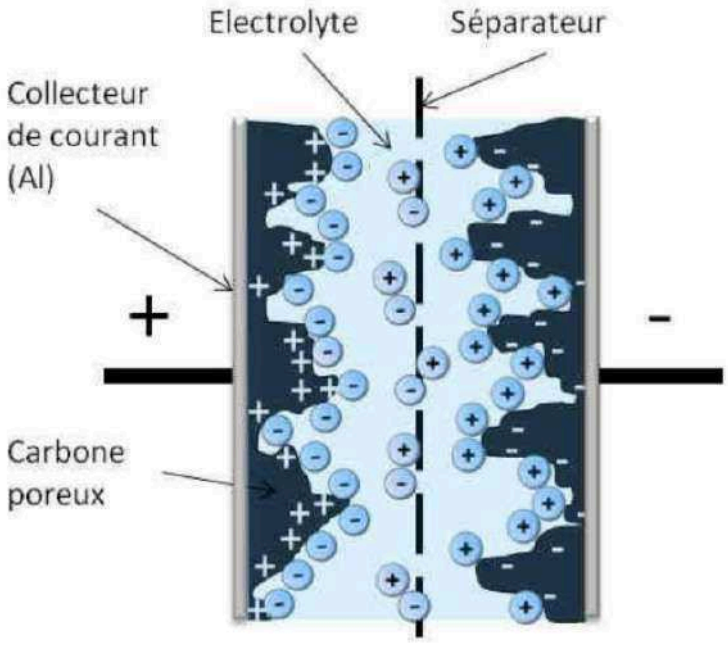


Figure I-8 : Représentation schématique d'un supercondensateur **[36].**

La position des supercondensateurs, en termes d'énergie et de puissance spécifiques, est intermédiaire entre les condensateurs électrolytiques et les accumulateurs électrochimiques **(Figure I-9).**

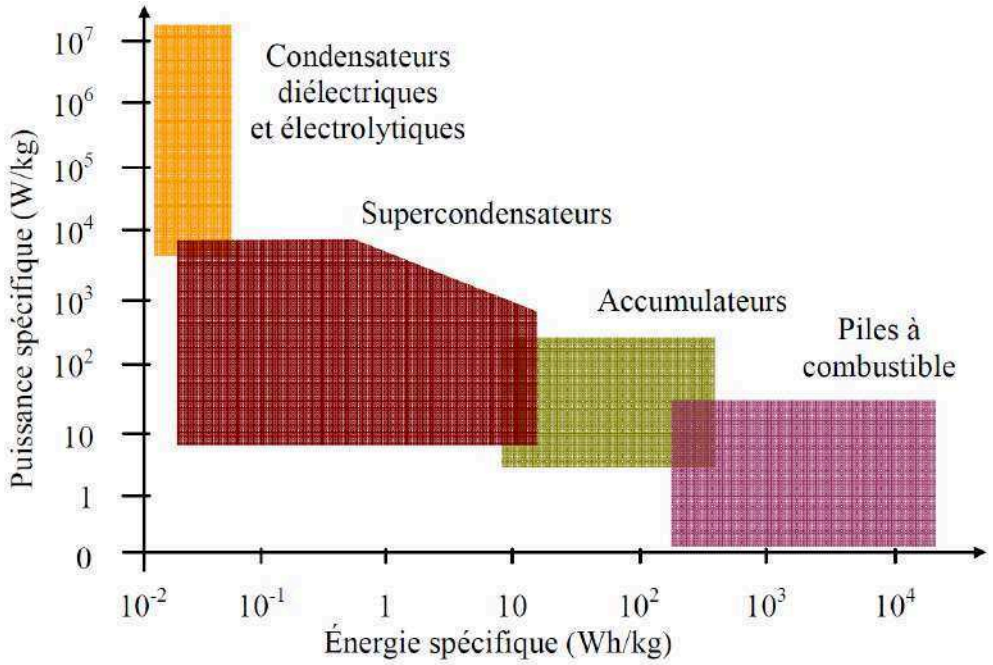


Figure I-9 : Diagramme de Ragone des principales méthodes de stockage de l'énergie électrique **[37].**

On distingue trois types de supercondensateurs, selon leur mode de stockage de l'énergie : les supercondensateurs capacitifs, pseudo-capacitifs et hybrides. Les paragraphes suivant décrivent ces différents dispositifs **[38]**.

i. Supercondensateurs capacitifs

Le principe de base de ces supercondensateurs, particulièrement ceux à double couche électrique ou EDLC, est fondé sur les propriétés capacitives de l'interface entre un conducteur électronique solide et un conducteur ionique liquide [39]. Comme déjà évoqué, ces propriétés ont été découvert par le physicien Hermann von Helmholtz en 1853 **[8]**. Ainsi, le stockage d'énergie au sein des supercondensateurs est principalement à double couche électrique : il s'effectue par accumulation de charges dans la double couche électrique existant à l'interface électrode-électrolyte, sans transformation chimique ni électrochimique. Ce type de supercondensateurs est par conséquent caractérisé par une excellente réversibilité, et donc une durée de vie théoriquement infinie (plus de 100 000 cycles d'un point de vue pratique) [39].

La capacité des EDLC dépend alors de la quantité d'ions adsorbés à la surface de l'électrode, ce qui conduit à utiliser des matériaux poreux pour augmenter la surface disponible. La structure du matériau d'électrode, en particulier son état de surface, sa surface spécifique et sa distribution de tailles des pores, aura ainsi une influence importante sur les performances en termes de capacité. C'est pourquoi les composés carbonés conducteurs électroniques et stables électrochimiquement sont utilisés pour ces systèmes [40].

Différents types de substance carbonés peuvent servir de matériaux d'électrodes. En particulier, les charbons actifs **(Figure I-10)** et les tissus de carbone activé **(Figure I-11).** Ces matériaux présentent des surfaces spécifiques très importantes (surface spécifique BET de 500 à 3000 $m^2.g^{-1}$) **[38]**, ce qui permet aux supercondensateurs d'accumuler de grandes quantités de charges de surface et d'offrir ainsi des capacités élevées (100-200 $F.g^{-1}$) [41]**,** [40].

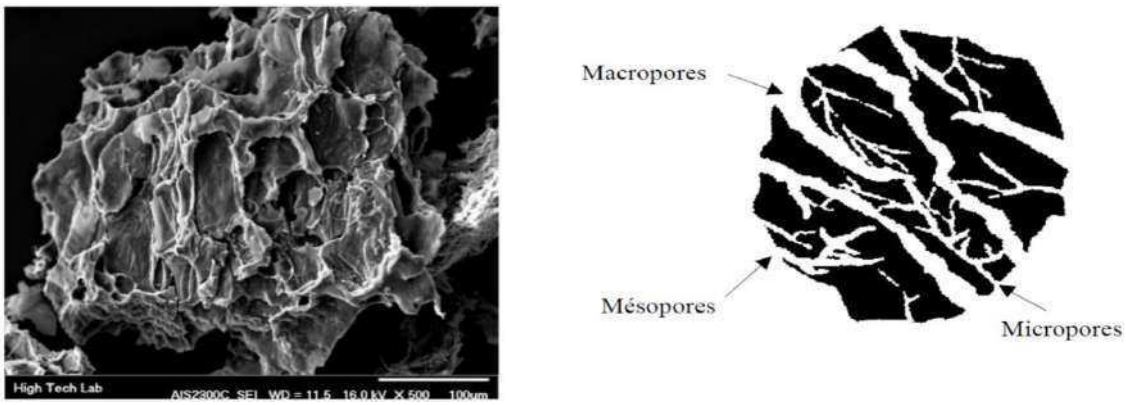


Figure I-10 : (a) Structure microscopique (MEB) **[42]** et **(b)** représentation schématique **[1]** du carbone activé.



Figure I-11 : Structure microscopique d'une électrode en tissu activé **[39].**

ii. Supercondensateurs pseudo-capacitifs

Ajouté aux systèmes à base de carbones activés où l'énergie est stockée sous forme électrostatique, le développement de supercondensateurs à stockage d'énergie électrochimique est un deuxième axe de recherche visant à augmenter les densités énergétiques [39]. Ce stockage est réalisé à l'aide de réactions faradiques d'oxydo-réduction qui convertissent l'énergie électrique sous forme chimique, via la transformation électrochimique des matériaux d'électrode **[1]**. La quantité de charges stockées dépend de la quantité de matière électro-chimiquement active [40]. Les matériaux d'électrodes utilisés pour cette technologie permettent d'obtenir une interface électrode-électrolyte pseudo-capacitive. La capacité obtenue est alors qualifiée de capacité faradique par opposition au stockage capacitif de la double couche. Deux types de matériaux sont utilisés [43]**,** [44] : les oxydes métalliques conducteurs électroniques (l'oxyde de ruthénium ou l'oxyde d'iridium en milieu acide sont principalement utilisés [45]) et les polymères conducteurs électroniques.

iii. Supercondensateurs hybrides

La combinaison de stockages pseudo-capacitifs et capacitifs dans un supercondensateur est éventuellement possible. Cet axe de recherche porte sur le développement des supercondensateurs hybrides. Par exemple, le cas des supercondensateurs carbone-MnO_2 qui fusionnent respectivement un stockage de type double couche (électrostatique) et pseudo-capacitif (chimique hautement réversible). On trouve également des supercondensateurs carbone-PbO_2 qui combinent à la fois un stockage de nature double couche avec un stockage de type faradique (chimique) **[1]**.

Le comportement des supercondensateurs pour différents électrolytes est également étudié. En effet, la densité d'énergie des supercondensateurs dépend étroitement de leur tenue en tension ($E = \frac{1}{2}.CV^2$ où E est l'énergie emmagasinée, C est la capacité et V, la fenêtre de potentiel). Cette dernière est fortement liée à la stabilité électrochimique de l'électrolyte [39]**.** En effet la tension aux bornes d'un supercondensateur ne doit pas excéder la plage de stabilité électrochimique de l'électrolyte. Cette plage d'utilisation va également déterminer les domaines d'électroactivité, autrement dit les tensions auxquelles pourront être soumises les électrodes au cours des charges et des décharges **[1]**. Rappelons aussi que la puissance maximale que peuvent fournir les supercondensateurs dépend directement de leur résistance interne ($P = \frac{V^2}{4R}$ où P est la puissance, Vest la fenêtre de potentiel et R, la résistance). Cette

dernière est constituée de deux termes : l'un est associé à la conduction électronique et est donc dépendant de la qualité électrique des électrodes ; l'autre est associé à la conductivité ionique et est essentiellement lié aux caractéristiques de l'électrolyte [39].

La conductivité ionique et leur tenue en tension sont alors les deux critères majeurs qui orientent le choix des électrolytes utilisés dans la fabrication des supercondensateurs. Ainsi trouve-t-on deux types d'électrolyte pour supercondensateurs : liquides et solides [39].

Les électrolytes liquides employés pour les supercondensateurs se dissocient en trois groupes :

- **Les électrolytes aqueux [1],** [46]**,** [47], par exemple l'acide sulfurique ($H_2 SO_4$) ou l'hydroxyde de potassium (KOH). Historiquement, ce sont les premiers utilisés pour la fabrication industrielle des supercondensateurs. En effet, leur excellente conductivité ionique permet d'avoir une résistance série faible. Leurs principaux atouts sont leur prix réduit et une faible toxicité. En revanche, la tension de décomposition de cette catégorie d'électrolyte est limitée à 1,23 V, qui est la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau. Hors de cette plage, des phénomènes de dégradations ont lieu, liés à l'oxydation de l'eau à l'anode (s'accompagnant d'un dégagement de dioxygène) et la réduction des ions hydronium à la cathode (s'accompagnant d'un dégagement de dihydrogène). Par conséquent, l'énergie spécifique des supercondensateurs à électrolyte aqueux reste faible, de l'ordre de 1 $Wh.kg^{-1}$ [39].
- **Les électrolytes organiques** [48] sont obtenus par le biais de la décomposition d'un sel dans un solvant organique. Actuellement, l'acétonitrile (H_3CCN) et le carbonate de propylène (4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one) sont les solvants organiques les plus employés. Le tetraethylammonium tetrafluoroborate (Et_4NBF_4) est un sel couramment utilisé en raison de la taille peu élevée des ions Et_4N^+ et BF_4^- **[1]**. Le but de l'utilisation d'électrolytes organiques est d'avoir des tensions de polarisation plus importantes sans effets faradiques : jusqu'à 4 V, voire 5 V pour certains électrolytes. La densité d'énergie est donc notablement augmentée. Cependant, ces électrolytes souffrent de la faiblesse de leur conductivité ionique (elle dépasse difficilement 0,03 $S.cm^{-1}$) [39]. Ils ont par contre l'avantage de ne pas être corrosif. Cependant, ils posent des problèmes de prix (ils sont assez chers), de toxicité et d'inflammabilité. Des mesures de sécurité sont alors imposées lors de leur manipulation **[1]**.

- **Les liquides ioniques** [49]: Ce sont des sels avantageux pour les supercondensateurs lorsque leur point de fusion est assez bas pour être liquide à température ambiante, voire même à des températures inférieures. Les sels couramment employés sont à base de 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium (EMI+). Ils sont caractérisés par des fenêtres de stabilité électrochimique nettement supérieures aux liquides organiques et aqueux. Cependant, ils forment des électrolytes de faible conductivité (1 à 15 $mS.cm^{-1}$) **[1].**

Les électrolytes solides : Ils peuvent être des polymères : PAN (polyacrylonitrile), PMMA (polyméthylméthacrylate) ou des électrolytes solides inorganiques tel que le $Rb_4Cu_{16}I_7Cl_{13}$. Ce type d'électrolyte est encore peu utilisé dans les supercondensateurs car leur fenêtre de stabilité électrochimique est réduite, leur conductivité est faible et éventuellement leur mise en œuvre est difficile **[1]**.

III. Interface d'étude

III.1 Généralités sur les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables, des alliages à base de fer, chrome et nickel notamment, sont des matériaux très largement utilisés dans le monde actuel. On les retrouve aussi bien dans la vie quotidienne, la coutellerie par exemple, que dans les domaines de hautes technologies comme les réacteurs nucléaires ou le domaine naval. L'intérêt croissant pour ce type de matériaux se traduit par le développement de nouvelles techniques de traitements de surface des aciers inoxydables [50]**,** [51]**,** [52] en vue de modifier leurs propriétés superficielles (amélioration de la tenue à la corrosion, à l'usure, à la fatigue…) afin d'augmenter leur durée de vie et/ou d'autoriser leur emploi dans des conditions d'utilisation plus sévères. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la corrosion de ces aciers [53]**,** [54].

Le matériau utilisé dans cette étude est l'acier inoxydable austénitique AISI 304L (AISI= American Iron and Steel Institute), correspondant à la norme européenne X2CrNi18-09 1.4307. Il est caractérisé par une forte teneur en éléments gammagènes en substitution du fer, ce qui favorise la formation de la structure γ cubique à face centrée. La lettre L (en anglais Low carbon) signifie qu'il s'agit d'un acier à faible teneur en carbone (< 0,03 % massique). L'acier inoxydable AISI 304L sera appelé 304L dans la suite de cette étude. La composition chimique élémentaire de l'acier 304L, déterminée par le fournisseur (GoofFellow) sur le lot de matière, exprimée en pourcentage massique, est reportée dans le **Tableau I-1.** On distinguera des teneurs contrôlées en carbone, Mn, Cu, Mo, Si, Co, N, V, W, P, S, C, Nb, Sn,

As, Al, Ca, Ti, B et Pb et les éléments d'alliage suivant : chrome et nickel. Elle est voisine de celle déterminée (pour les éléments principaux) par spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDS). Les échantillons utilisés sont issus d'une barre de 8 mm de diamètre, usinée en atelier à un diamètre 5 mm puis découpée en cylindre d'épaisseur 4 mm.

Tableau I-1 : Composition élémentaire en pourcentage massique de l'alliage 304L donnée par le fournisseur et déterminée par EDS.

Élément	% massique (Fournisseur)	% massique (EDS)
Fe	balance	68.62
Cr	18.140	17.36
Ni	8.080	9.66
Mn	1.770	1.81
Cu	0.356	Non détectable par EDS
Mo	0.300	1.67
Si	0.267	0.48
Co	0.161	Non détectable par EDS
N	0.071	Non détectable par EDS
V	0.060	Non détectable par EDS
W	0.050	Non détectable par EDS
P	0.034	0.06
S	0.027	0.33
C	0.024	Non détectable par EDS
Nb	0.014	Non détectable par EDS
Sn	0.013	Non détectable par EDS
As	0.007	Non détectable par EDS
Al	0.004	Non détectable par EDS
Ca	0.0023	Non détectable par EDS
Ti	0.002	Non détectable par EDS
B	0.0004	Non détectable par EDS
Pb	0.0003	Non détectable par EDS

L'intérêt des aciers inoxydables résident dans leur capacité à s'auto-protéger de l'oxydation ou de la corrosion, hors de conditions sévères, grâce à la formation « naturelle » d'une couche protectrice d'oxyde natif. La résistance à la corrosion de l'acier inoxydable est ainsi fortement liée à sa capacité à former spontanément une très fine couche à sa surface lorsqu'il est au contact d'un oxydant (air, milieu aqueux). Appelée « film passif » ou « couche passive », cette couche lui permet de s'auto-protéger du milieu environnant en bloquant (ou ralentissant très fortement) les cinétiques d'oxydation. Une compréhension préalable du film passif est donc nécessaire.

III.2 Formation du film passif se développant sur les aciers inoxydables

Les films passifs sont des oxydes dont l'épaisseur est de l'ordre de 1 à 10 nm [55], [56]. Leur composition et leur structure dépendent à la fois du substrat métallique, de l'état de surface (donc des différents traitements de surface subis) mais aussi des conditions d'utilisation et du milieu environnant [53]. Pour qu'une couche d'oxyde se forme et soit « passivante », il est nécessaire que l'alliage contienne au moins 12 % de chrome en masse [57]. Il est à noter de plus, que ce film se forme et se renouvelle seul en présence d'oxygène ou d'eau [58], [56]. L'alliage est capable de se réparer spontanément après une « dépassivation » accidentelle (par exemple une rayure profonde). Cependant, dans des milieux particulièrement agressifs (forte teneur en chlorures, solution très acide…), ce film peut être détruit : l'acier perd alors localement sa passivité et dans ce cas, se corrode [53].

III.2.1 Composition et structure du film passif

D'une façon générale, les films passifs sont composés de molécules d'eau, d'anions et de cations métalliques tels que le fer et le chrome [53] [59].

Différents travaux [60], [61], [62] ont été réalisés sur la nature du film passif formé sur les aciers inoxydables. Ces auteurs ont montré que le film passif présente généralement un caractère duplex avec une partie externe enrichie en hydroxydes et une partie interne enrichie en oxyde. La partie interne est elle-même composée d'une bicouche : une couche interne d'oxyde de chrome Cr_2O_3 au niveau de l'interface métal/oxyde, et une couche externe d'oxyde de fer reposant sur l'oxyde de chrome (**Figure I-12**). Vu le caractère semi-conducteur de type p pour l'oxyde de chrome et de type n pour l'oxyde de fer, la structure de la couche passif est dite semi-conductrice de type hétérojonction p-n [63]. Cependant, ces oxydes formés sur les aciers inoxydables diffèrent des semi-conducteurs massifs par leur faible épaisseur et par la prédominance de défauts structuraux et chimiques [64] induisant une structure hautement désordonnée voire amorphe [65]. Milosev et Strehblow [66] ont également montré qu'une fine couche de Cr_2O_3 se formait immédiatement par contact avec l'air. C'est cette couche qui engendre majoritairement le caractère protecteur et protège l'acier du milieu environnant.

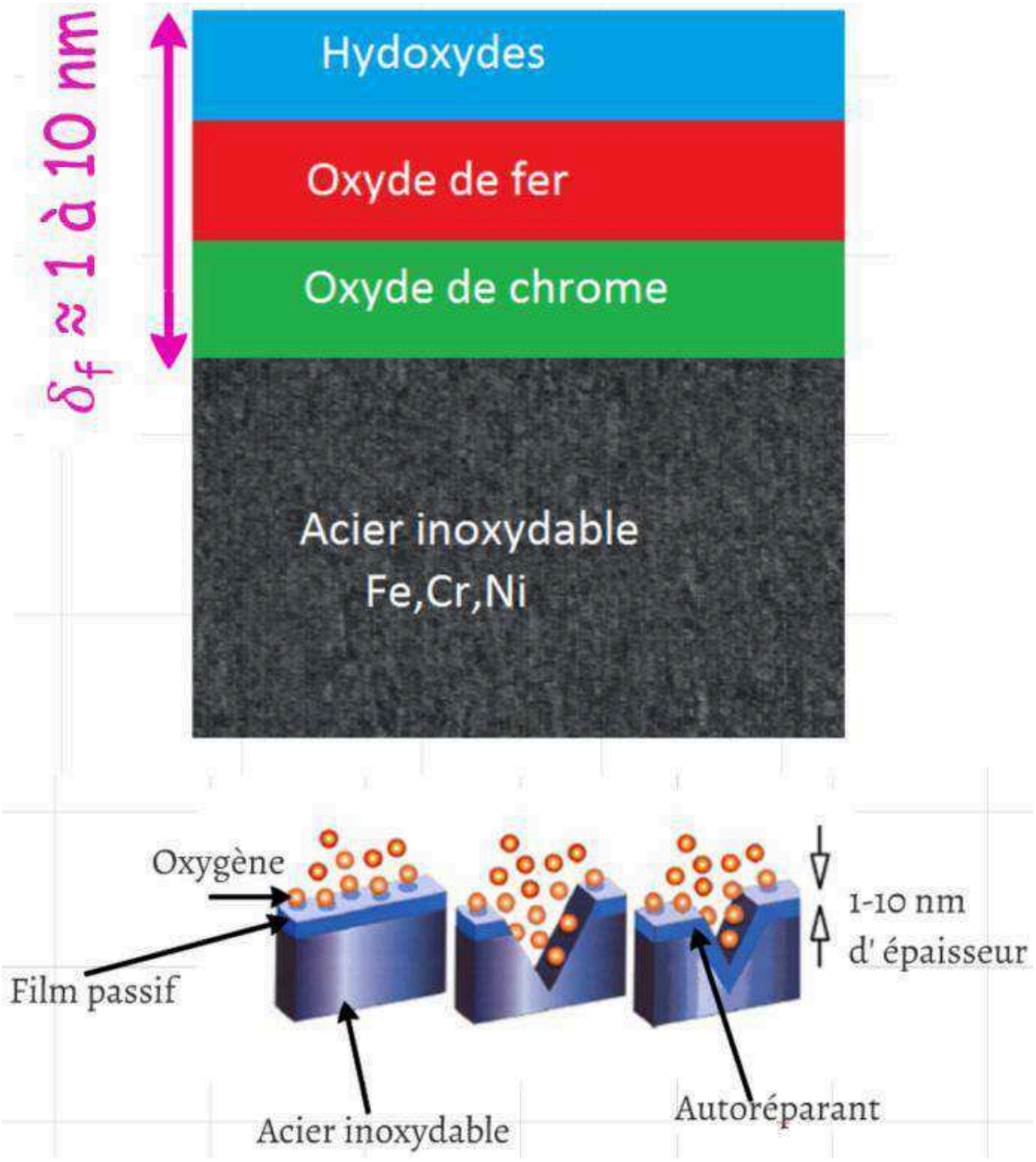


Figure I-12 : Représentation schématique de la composition de la couche passive formée sur un acier inoxydable et de son mécanisme d'autoréparation **[67].**

La composition et la structure du film sont étroitement liées à la composition chimique de l'alliage. Le rôle des éléments d'alliage est discuté ci-dessous afin de montrer leur influence sur la composition du film passif. On distingue les éléments suivants :

- <u>Le chrome</u> : C'est un élément d'ajout de base des aciers inoxydables pour assurer la passivité du matériau et augmenter la résistance à la corrosion. Il présente une forte affinité avec l'oxygène et forme des liaisons de faibles énergies avec les atomes métalliques [68]**,**

[69] [70]**.** Il se trouve principalement dans la couche interne sous forme d'oxyde de chrome Cr_2O_3 [71]**,** [72] et hydroxyde de chrome dans la couche externe [71]**.**

- <u>Le nickel</u> : par son rôle gammagène, il augmente le domaine de stabilité de la phase austénitique cubique faces centrées γ du fer, aux dépends de la phase ferritique cubique centrée α. Il diminue la dissolution du chrome et du fer et améliore ainsi la résistance à la corrosion [73]. Cet élément se trouve principalement dans la couche externe riche en fer [74]**.**

- D'autres éléments d'alliage sont également ajoutés avec des teneurs contrôlées. On trouvera par exemple le manganèse qui augmente l'élasticité, la dureté et la résistance à l'usure des aciers [53]. Le molybdène, qui forme des liaisons de fortes énergies avec les atomes métalliques permettant ainsi de réduire la dissolution de l'acier, renforce la teneur en chrome dans la partie interne du film et donc améliore sa résistance à la corrosion [75]**,** [76]**,** [77]**.** Le cuivre, tout comme le molybdène, limite les effets de dissolution de l'acier. Le carbone, ajouté au fer pour former un acier, contribue à durcir le matériau. Cependant, le carbone peut former des carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ aux joints de grains, ce qui facilite localement la corrosion en appauvrissant en chrome l'acier environnant [78]. Pour limiter ce phénomène, on utilise soit de très basses teneurs en carbone (< 0,03 % massique), soit des ajouts de titane et/ou niobium (éléments à forte affinité pour le carbone et l'azote [53]).

III.2.2 Formation du film passif en solution aqueuse

Au cours des trois dernières décennies, plusieurs mécanismes de formation et de croissance des films d'oxydes ont été proposés par différents auteurs :

- **Le modèle proposé par Okamoto**

Selon Okamoto [79], les étapes de développement du film passif sont les suivantes : d'abord, il y a formation, à la surface de l'acier inoxydable, d'une couche initiale amorphe ou semi-organisée constituée de molécules d'eau adsorbées. Les cations métalliques de l'alliage M^{n+}, essentiellement Fe^{2+}, Fe^{3+} et Cr^{3+} s'insèrent dans cette couche hydratée en fonction de leur affinité avec l'oxygène. Cette insertion va provoquer la déprotonation partielle des molécules d'eau proches de la surface métallique (scénario a, b ou c) et les anions OH^- et O^{2-} sont produits afin d'obtenir l'électroneutralité dans cette région. Ces cations métalliques s'associent avec les anions OH^- et O^{2-} pour former respectivement des hydroxydes et des oxydes. Ceci entraîne le passage d'une structure «métal-eau liée» H_2O-M-H_2O à une structure d'hydroxyde OH-M-OH puis à un oxyde O-M-O **(Figure I-13)**. Le film passif obtenu est alors constitué par deux couches :

- La couche interne en contact avec le métal serait ainsi riche en oxydes
- la couche externe, côté électrolyte, serait constituée d'hydroxydes ; elle est la plus hydratée vu la présence de molécules d'eau liées à la surface.

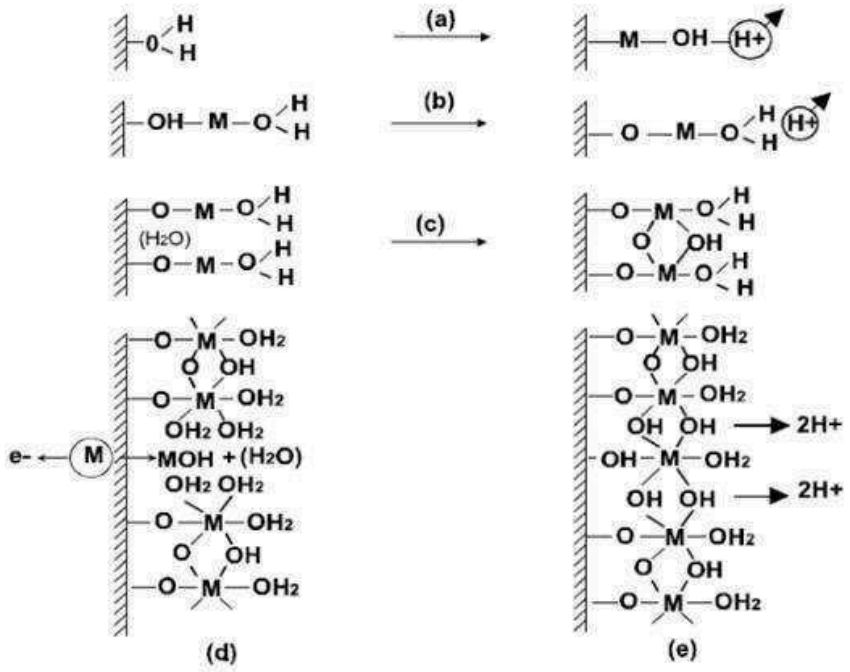


Figure I-13 : Mécanisme de formation du film passif à la surface de l'acier inoxydable par déprotonation de l'eau selon Okamoto **[79].**

❖ Le modèle proposé par Sato

Plus tard, Sato [80] a proposé un autre modèle pour décrire le processus de formation de film passif en milieu aqueux (

Figure I-14). Il est basé sur le mécanisme bipolaire expliqué par une charge globalement positive d'un côté du film et une charge globalement négative de l'autre côté. Le film est alors constitué de deux parties :

- Une partie interne, enrichie en chrome sous diverses formes oxydées, a un caractère anion-sélectif dû à la présence d'un excès de cations métalliques. Elle ralentit le transport des cations vers la solution.
- Une partie externe, enrichie en fer a un caractère cation-sélectif dû à l'adsorption des anions. Elle empêche l'insertion d'autres anions, notamment Cl^- en milieu chloruré et protège donc le métal.

Ces deux couches sont séparées par de l'eau liée. La déprotonation de l'eau **(I-23)** entraîne la formation d'OH^- et H^+. Les protons H^+ diffusent vers l'électrolyte à travers la couche externe. À cause du caractère de sélectivité anionique de la couche interne, les cations métalliques M^{n+} ne peuvent pas quitter le métal, ce qui favorise la croissance de la couche

$$H_2O \rightarrow OH^- + H^+ \qquad \textbf{(I-23)}$$

interne.

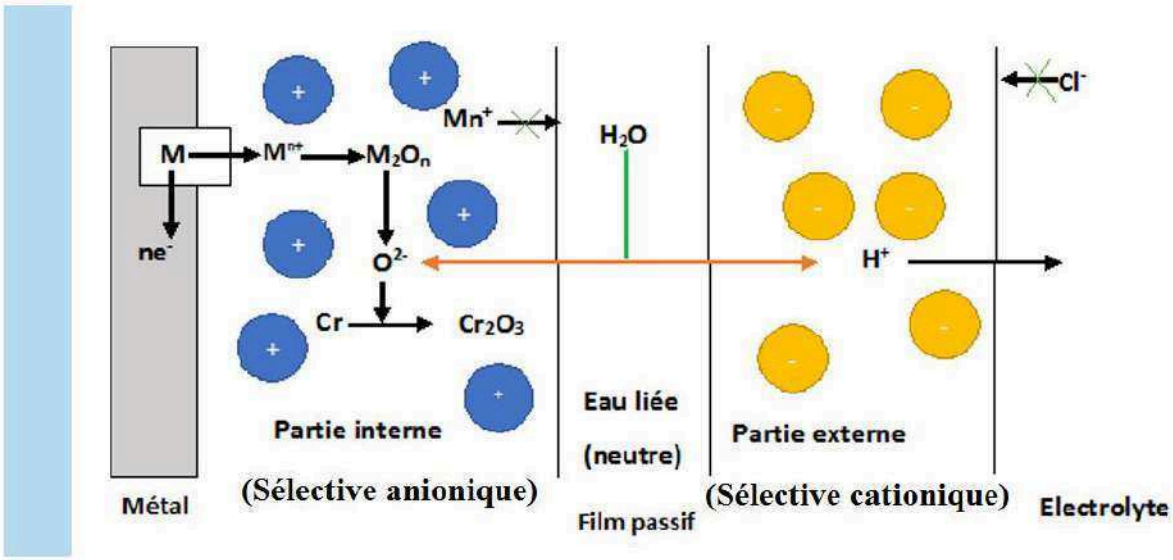


Figure I-14 : **Mécanisme bipolaire de développement de film passif à la surface de l'acier inoxydable proposé par Sato** [80].

III.3 Différences entre les interfaces métal/électrolyte et film passif/électrolyte

Les électrodes métalliques, conductrices d'électricité, possèdent beaucoup de porteurs de charge libres. Elles sont considérées, selon la différence de potentiel appliquée à leur extrémité, comme une source parfaite d'électrons. La charge superficielle de l'électrode se trouve donc répartie dans une épaisseur considérablement plus petite que l'épaisseur de la double couche électrique. Dans ce cas, la différence de potentiel s'établie exclusivement dans la solution au sein de la double couche électrique **(Figure I-15 (a))**.

Par contre, dans le cas d'un film passif, considéré comme un semi-conducteur, le nombre de porteurs de charges est plus petit que dans un métal. Les charges sont ainsi plus

réparties en volume sur une épaisseur plus grande de l'ordre de quelques dizaines d'Angströms. Cette fois-ci, une partie de la différence de potentiel s'établit dans le film passif **(Figure I-15 (b))**. Comme pour la double couche électrique, la région de charge d'espace dans le film est assimilée à une capacité dite capacité de charge d'espace ou capacité de film passif C_f [59]**.**

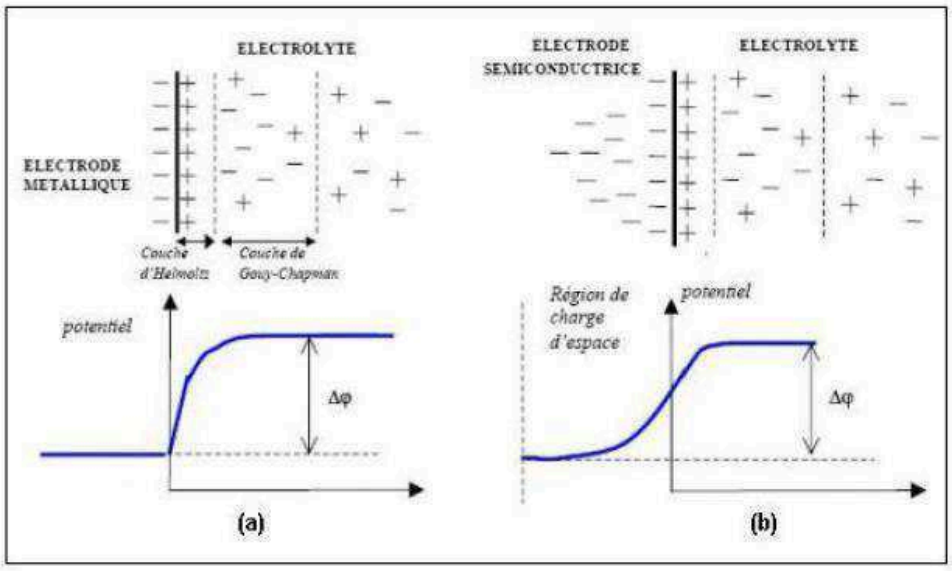


Figure I-15 : Distinction entre interfaces métal/électrolyte et film/électrolyte. **(a)** = interface métal/électrolyte, **(b)** = interface film/électrolyte : Apparition d'une région de charge d'espace à l'interface film/électrolyte, Δφ = différence de potentiel **[59].**

III.4 Schéma électrique équivalent de l'interface métal / film passif / électrolyte

Lorsque l'acier inoxydable est en contact avec un électrolyte, la structure générale comprend deux interfaces différentes :

- L'interface métal / film passif,
- L'interface film passif / électrolyte

La structure générale, peut être modélisée à l'aide de condensateurs et de résistances en série et/ou en parallèle [81]**,** [76] faisant intervenir :

- C_{dc} : la capacité de la double couche électrique se développant à l'interface film passif / électrolyte.
- C_f : la capacité interne du film passif due aux charges d'espaces générées à l'intérieur du film.
- C_M : la capacité du métal due à l'alignement de charges résultant de la différence du niveau de Fermi de chaque côté.

- R_{tc} : la résistance de transfert de charge film/électrolyte.
- R_f : la résistance de film passif.
- R_M : la résistance d'interface métal/film passif
- R_e : la résistance de l'électrolyte.

Cela rend difficile le choix d'un schéma électrique équivalent adéquat et par conséquent la détermination de chaque contribution individuelle par une mesure globale. Dans notre système d'étude, la contribution de l'interface métal / film s'avère négligeable aux vues des résultats obtenus en appliquant des potentiels faibles [82]**.** Par conséquent, la capacité C_{eff} obtenue par les mesures expérimentales qui globalisent la réponse entre le métal, film passif et l'électrolyte est considérée, dans ce système particulier, comme la capacité totale associée aux contributions de la capacité de double couche électrique C_{dc} et de la capacité du film passif C_f.

III.5 Justifications du choix de l'interface acier inoxydable 304L/NaCl

Les critères de choix de ce matériau dans le cadre de notre étude ont été multiples :

- nécessité d'utiliser un conducteur pour pouvoir appliquer les techniques de mesures électrochimiques,
- volonté de travailler sur un matériau facilement accessible contrairement à l'or ou platine, matériaux très couteux pour ce type d'étude.
- une certaine connaissance sur la caractérisation, la modification ou la structuration de la surface à travers l'expertise et les équipements du laboratoire
- une surface relativement résistante à la corrosion et présentant une stabilité suffisante pour permettre une étude confortable, même si elle n'a pas la stabilité d'un métal noble (caractère « inoxydable » de l'acier).
- D'autre part, d'autres études du comportement de la DCE sont menées au sein de l'Institut P' par des moyens de caractérisation électriques, notamment sur des aciers inoxydables. Les résultats obtenus par ces techniques électriques (électrisation par écoulement – voir chapitre V) ont ainsi pu être comparés aux résultats obtenus par les méthodologies électrochimiques développées durant ce travail de thèse (Chapitre III).
- Dans un second temps, l'étude des interfaces électrolytes/films d'oxydes a un intérêt pour les applications industrielles. On peut citer par exemple le constat récent de l'influence des films d'oxydes sur les catalyseurs employés dans les sources

électrochimiques d'énergie (pile à combustible, batteries,..) en milieu acide et cela même sur des métaux nobles (platine) [83] .

Dans le cas de fortes teneurs en chlorures du milieu, ou d'une solution très acide, le film passif peut être détruit ; l'acier perd alors localement sa passivité et dans ce cas, se corrode. La croissance et la stabilité de cette couche est fortement affectée par la nature de l'électrolyte. Pour notre étude, une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl de concentration molaire égale à 0.01M, dans le cas de référence, a été employée. Une faible teneur en chlorure de sodium a été utilisée car les ions chlorures sont connus pour leur forte adsorption sur l'acier, rendant la passivation du matériau plus difficile et augmentant ainsi la sévérité des tests effectués. L'utilisation d'une solution à faible concentration a permis d'éviter au maximum les phénomènes de corrosion électrochimique et ainsi de se placer dans un cas où les effets capacitifs sont dominants par rapport aux effets faradiques. Dans le but d'augmenter l'épaisseur de la DCE pour la rendre contrôlable à l'échelle de modifications morphologique et limiter encore plus les réactions chimiques de corrosion, il a bien-sûr été envisagé d'utiliser comme électrolyte de l'eau désionisée. En effet l'utilisation d'eau ultra pure d'une résistivité de 18 MΩ.m permet théoriquement d'obtenir une longueur de Debye de 5 µm. Cependant, lors des essais, la conductivité de l'électrolyte s'est révélée difficile à maintenir dans le temps au cours des manipulations, amenant des problèmes de répétabilité et reproductibilité des mesures en SIE et en CV.

Pendant cette thèse, l'interface 304L poli ¼ µm-NaCl (0.01M) sera appelée interface de référence. L'état poli obtenu par polissage mécanique sera détaillé dans le chapitre II.

IV. Conclusions et objectifs des travaux de thèse

Cette recherche bibliographique avait pour objectif d'établir un état des connaissances sur la double couche électrique se développant à l'interface solide-liquide en présentant les modèles qui la décrivent et leurs caractéristiques. Ces études de la DCE sont réalisées au moyen de méthodes électrochimiques tels que l'électromètre capillaire, l'électrode à gouttes de mercure, la spectroscopie d'impédance et la voltammétrie cyclique. Dans les différentes études disponibles, beaucoup de résultats sont obtenus sur le mercure, le carbone et éventuellement les métaux nobles essentiellement or, platine et argent qui sont particulièrement stables dans des conditions « douces ».

L'interface d'étude choisie au cours de cette thèse est l'acier inoxydable 304L plongé dans une solution électrolytique NaCl de faible concentration 0.01M. À notre connaissance, peu d'études concernent le comportement des aciers inoxydables au contact de solutions électrolytiques à faible concentration et dans un domaine de potentiel où la contribution des réactions faradiques peut être considérée faible [82]. Une des difficultés rencontrées est que l'étude des électrodes solides, plongées dans un milieu liquide, est toujours rendue difficile par des phénomènes de contamination et des contributions parasites provenant soit des impuretés de la solution, soit des hétérogénéités du solide, de par sa nature physique (par exemple des zones écrouies situées à côté de zones bien cristallisées) ou chimique (impuretés du matériau) [84]. De plus, il n'est pas facile d'examiner la structure interfaciale d'une surface solide dans un milieu liquide, et reproduire une surface propre et identique entre chaque échantillon provenant d'un même barreau. L'utilisation d'un alliage présente aussi de sérieuses difficultés en termes de d'inhomogénéité.

L'avantage d'étudier cette interface Acier AISI 304L/NaCl est son accessibilité, sa résistance à la corrosion et la large utilisation de ce matériau dans l'industrie. De plus l'acier AISI 304L répond aussi à l'expertise des différentes équipes qui sont impliquées dans cette recherche notamment sur la caractérisation et la structuration des métaux pour la partie physique des matériaux, et sur son utilisation lors des expériences d'électrisation par écoulement pour la partie génie électrique.

Ce travail de thèse se démarque alors des autres études portant sur la double couche électrique d'abord par le choix de l'interface d'étude. En effet, cette étude est l'une des rares décrivant le comportement de la double couche électrique à l'interface acier inoxydable 304L plongé dans des milieux dit « doux », c'est-à-dire avec une faible concentration en NaCl. Il se démarque de plus par l'utilisation croisée de techniques électrochimiques, électriques et de caractérisation physico-chimique de la surface. Cette approche va permettre de faire une comparaison des résultats fournis par les 3 méthodes.

Notre stratégie a donc été de :

(1) Utiliser un mode opératoire maîtrisé de la préparation des surfaces : même s'il ne conduit pas à une surface « idéale », il s'agit d'obtenir un état de surface reproductible qui permet des essais électrochimiques les plus reproductibles possibles,

(2) Caractériser la surface (chimiquement et morphologiquement). Pour cela, il a été choisi d'utiliser différentes techniques d'analyse (Spectroscopie de photoélectrons X

(XPS), Microscopie optique (MO), Microscopie électronique à balayage (MEB), Microscopie interférométrique en lumière blanche (WLI), Microscopie par Force Atomique (AFM),

(3) Définir un protocole de caractérisation électrochimique de l'interface solide/liquide (capacité, densité surfacique de charge) par voie électrochimique en utilisant les méthodes de spectroscopie d'impédance (SIE) et de voltammétrie cyclique (CV),

(4) Adapter les modèles électriques (existants), tout en gardant une origine physique aux éléments électriques du modèle, pour exploiter les résultats de la spectroscopie d'impédance (SIE) et de la voltammétrie cyclique (CV).

(5) Déterminer les paramètres caractéristiques de la DCE (densité volumique de charge à la paroi) par le biais de la méthode d'électrisation par l'écoulement du liquide,

(6) Comparer et confronter les résultats fournis par les 3 méthodes de caractérisation électrochimique, électrique et physique,

(7) Etudier l'influence de différents paramètres, tels que la polarisation de l'interface, la concentration de l'électrolyte, le temps d'immersion ou la morphologie de la surface (rugosité), sur les propriétés de l'interface 304L (film passif)/NaCl. La projection future est aussi d'étudier l'influence de géométries maitrisées sur l'hydrodynamique, afin de comprendre comment la morphologie de surface peut modifier le déplacement des charges et la rupture de l'équilibre statique de la DCE sous l'effet d'un écoulement.

V. Références bibliographiques

[1] Y. Dandeville, Analyse thermique et électrochimique de supercondensateurs carbone-MnO_2 en milieu aqueux, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2012.

[2] P. Leblanc, Étude du phénomène d'électrisation par écoulement : impact d'un champ électrique externe sur la double couche électrique, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2015.

[3] T. Paillat, O. Moreau, J. M. Cabaleiro, F. Perisse, G. Touchard, Electrisation par écoulement: Modélisation électrique, J. Electrost., vol. 64, n° 7, p. 485-491, 2006.

[4] J. Ntienoue, Etude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens, Thèse de Doctorat, Université des Antilles et Guyane, 2013.

[5] V. Canseco Ruiz, Transport de colloïdes en milieu poreux : étude expérimentale, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, 2009.

[6] S. Srinivasan, Electrode/electrolyte interfaces: structure and kinetics of charge transfer, in Fuel Cells, Springer, Boston, MA, p. 27-92, 2006.

[7] H. Helmholtz, Studien über electrische Grenzschichten, Ann. Phys., vol. 243, n° 7, p. 337-382, 1879.

[8] H. L. F. von Helmholtz, Ueber eine bisher unbekannte Veränderung am menschlichen Auge bei veränderter Accommodation, Monatsb Akad Zu Berl, n° Feb. 3, 1853.

[9] M. Gouy, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, J. Phys. Théorique Appliquée, vol. 9, n° 1, p. 457-468, 1910.

[10] D. L. Chapman, LI. A contribution to the theory of electrocapillarity, Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci, 2010.

[11] I. Lucas, Réactivité de nanoparticules aux interfaces chargées : phénomènes électrocinétiques à l'échelle nanométrique : transfert électronique en milieu colloïdal, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, 2007.

[12] J. M. Cabaleiro, Etude du développement de la double couche électrique lors de la mise en écoulement d'un liquide diélectrique dans une conduite isolante, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2007.

[13] O. Stern, Zur Theorie Der Elektrolytischen Doppelschicht, Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem., vol. 30, n° 21-22, p. 508-516, 1924.

[14] P. Fabry, Capteurs électrochimiques. Fonctionnement, utilisation, conception. Cours et exercices corrigés, Livre, 2008.

[15] D. C. Grahame, Differential Capacity of Mercury in Aqueous Sodium Fluoride Solutions. I. Effect of Concentration at 25°, J. Am. Chem. Soc., vol. 76, n° 19, p. 4819-4823, 1954.

[16] D. E. Yates, T. W. Healy, Mechanism of anion adsorption at the ferric and chromic oxide/water interfaces, J. Colloid Interface Sci., vol. 52, n° 2, p. 222-228, 1975.

[17] J. A. Davis, R. O. James, J. O. Leckie, Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes, J. Colloid Interface Sci., vol. 63, n° 3, p. 480-499, 1978.

[18] J. O. Bockris, M. A. V. Devanathan, K. Müller, On the structure of charged interfaces, Proc R Soc Lond A, vol. 274, n° 1356, p. 55-79, 1963.

[19] D. C. Grahame, « Properties of the Electrical Double Layer at a Mercury Surface. I. Methods of Measurement and Interpretation of Results », J. Am. Chem. Soc., vol. 63, n° 5, p. 1207-1215, 1941.

[20] N. Jaffrezic-Renault, Instrumentation et interdisciplinarité : Capteurs Chimiques et Physiques: Capteurs Chimiques et Physiques. EDP Sciences, 2014.

[21] J.-P. Jolivet, M. Henry, De la solution à l'oxyde - Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes. EDP Sciences, 2012.

[22] A. Bourgeois, Étude du phénomène d'électrisation par écoulement sur les cartons des transformateurs de puissance. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2007.

[23] P. Debye, E. Hückel, On the theory of electrolytes. Freezing point depression and related phenomena, Physikalische Zeitschrift, vol. 24, n° 9, p. 185-206, 1923.

[24] J. H. Masliyah, S. Bhattacharjee, Electrokinetic Phenomena, in Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena, John Wiley & Sons, Inc., p. 221-227, 2006.

[25] « B. Diu, C. Guthmann, B. Roullet, Physique Statistique, Livre, 1997.

[26] M. Benmadda, Etude du transport de Charges électriques dans les gaz empoussières, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 1986.

[27] A. Klinkenberg, J. L. van der Minne, Electrostatics in the Petroleum Industry: The Prevention of Explosion Hazards. A Royal Dutch-Shell Research and Development Report. Elsevier Publishing Company, 1957.

[28] T. Paillat, E. Moreau, G. Touchard, Space charge density at the wall in the case of heptane flowing through an insulating pipe, J. Electrost., vol. 53, n° 2, p. 171-182, 2001.

[29] G. Lippmann, relations entre les phénomènes électriques et capillaires, Annales de chimie et de physique. 5° série, Gauthier-Villars, 1875.

[30] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2001.

[31] M. Bienia, Étude de déformation de goutte et de film mince induite électriquement, Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier- Grenoble1, 2005.

[32] J. BRIANT, Phénomènes d'interface. Agents de surface: principes et modes d'action. Editions TECHNIP, 1989.

[33] D. C. Grahame, The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity, Chem. Rev., vol. 41, n° 3, p. 441-501, 1947.

[34] J. Heyrovský, Chem. Rec. N. Y. N, vol. 12, n° 1, p. 17-25, 2012.

[35] B. B. Damaskin, O. A. Petrii, Historical development of theories of the electrochemical double layer, J. Solid State Electrochem., vol. 15, n° 7-8, p. 1317-1334, 2011.

[36] P. Simon, Supercondensateurs principes et évolutions, communication orale, Chaire Développement durable Environnement, Énergie et Société, 2011

[37] Y. Dandeville, Analyse thermique et électrochimique de supercondensateurs carbone-MnO2 en milieu aqueux, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2012.

[38] A. Boisset, Electrolytes pour supercondensateurs asymétriques à base de MnO2, Thèse de Doctorat, Université François-RABELAIS De Tours, 2014.

[39] F. Belhachemi, Modélisation et caractérisation des supercondensateurs à couche double électrique utilisés en électronique de puissance, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001.

[40] G. Godillot, Electrodes pour supercondensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs, Université Bordeaux 1, 2012.

[41] L. Demarconnay, E.G. Calvo, L. Timperman, M. Anouti, D. Lemordant, E. Raymundo-Pin˜ero, A. Arenillas , J.A. Menéndez, F. Béguin, Electrochimica Acta 108, Optimizing the performance of supercapacitors based on carbon electrodes and protic ionic liquids as electrolytes, 361–368, 2013.

[42] Y. Omidi, A. Jafari, H. Nourmoradi, F. Taheri, et S. Saeedi, Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solution using activated carbon synthesized from aloe vera green wastes, vol. 3. 2015.

[43] A. F. Burke, T. C. Murphy, Material Characteristics and the Performance of Electrochemical Capacitors for Electric/Hybrid Vehicle Applications, MRS Online Proc. Libr. Arch., vol. 393, 1995.

[44] M. ROSE, Performance characteristics of large surface area chemical double layer capacitors, in International Power Sources Symposium, 33 rd, Cherry Hill, NJ, p. 572–592, 1998.

[45] D. Evans, J. Zheng, S. Roberson, Improved capacitor using amorphous RuO2, oral communication, 9th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, Florida, 2000.

[46] F. Chretien, Étude de l'effet des sels de lithium de la couche de passivation sur la cyclabilité d'un accumulateur lithium-ion, Thèse de Doctorat, Université François Rabelais de Tours, 2015.

[47] H. A. Mosqueda et al., « Electrolytes for hybrid carbon–MnO 2 electrochemical capacitors », Electrochimica Acta, vol. 55, n° 25, p. 7479–7483, 2010.

[48] T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, K. Kurihara, « Electric double-layer capacitor using organic electrolyte », J. Power Sources, vol. 60, n° 2, p. 239–247, 1996.

[49] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte, J. L. Goldman, « Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications », J. Electrochem. Soc., vol. 146, n° 5, p. 1687–1695, 1999.

[50] K. H. Lo, C. H. Shek, J. K. L. Lai, « Recent developments in stainless steels », Mater. Sci. Eng. R Rep., vol. 65, n° 4, p. 39-104, 2009.

[51] J. C. Stinville, Evolution des microstructures et textures locales par nitruration plasma de l'acier 316L : répercussion sur sa durabilité en fatigue, Thèse de Doctorat, L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE MECANIQUE ET D'AEROTECHNIQUE, 2010.

[52] C. Brin, Approche métallurgique des processus d'usure par glissement dans un acier inoxydable austénitique, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 1999.

[53] W. Pacquentin, Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des surfaces modifiées par traitement laser : application à l'amélioration de la résistance à la corrosion localisée des aciers inoxydables, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2011.

[54] T. Brajkovi, I. Juraga, V. Šimunovi, Influence of surface treatment on corrosion resistance of cr-ni steel, Engineering Review Vol. 33, Issue 2, 129-134, 2013.

[55] Olive J.M. and Vignal V., Microsc. Microanal. Microstruct. 5, 301, 1994.

[56] C-O.A. Olsson, D. Landolt, Passive films on stainless steels-chemistry, structure and growth, Electrochim. Acta 48, 1093-1104, 2003.

[57] P. Lacombe, B. Baroux, et G. Béranger, Les aciers inoxydables, Les Editions de Physique. Les Ulis: EDP Sciences, 1990.

[58] R.R. Maller, Passivation of stainless steel, Trends in Food Science & Technology 9(1), 28-32, 2007.

[59] J. Amri, Étude de l'influence des états de surface industriels des aciers inoxydables sur les propriétés semi-conductrices des films passifs, Rapport de Stage, Université de Grenoble, 2016.

[60] M. A. M. Ibrahim, S. S. Abd El Rehim, M. M. Hamza, « Corrosion behavior of some austenitic stainless steels in chloride environments, Mater. Chem. Phys., vol. 115, n° 1, p. 80-85, 2009.

[61] L. J. Oblonsky, M. P. Ryan, H. S. Isaacs, « In Situ Determination of the Composition of Surface Films Formed on Fe-Cr Alloys », J. Electrochem. Soc., vol. 145, n° 6, p. 1922-1932, 1998.

[62] D. V. Val, M. G. Stewart, Life-cycle cost analysis of reinforced concrete structures in marine environments », Struct. Saf., vol. 25, n° 4, p. 343-362, 2003.

[63] Ferreira, M. G. S., Da Cunha Belo, M., Hakiki, N. E., Goodlet, G., Montemor, M. F., & Simões, A. M. P, Semiconducting properties of oxide and passive films formed on AISI 304 stainless steel and Alloy 600. Journal of the Brazilian Chemical Society,13(4), 433-440. 2002.

[64] M. Büchler, P. Schmuki, H. Böhni, T. Stenberg, T. Mäntylä, Comparison of the Semiconductive Properties of Sputter-Deposited Iron Oxides with the Passive Film on Iron, J. Electrochem. Soc., vol. 145, n° 2, p. 378-385, 1998.

[65] L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, Characterisation of passive films formed on low carbon steel in borate buffer solution (pH 9.2) by electrochemical impedance spectroscopy, Appl. Surf. Sci., vol. 252, n° 5, p. 1510-1519, 2005.

[66] I. Milošev, H.-H. Strehblow, The behavior of stainless steels in physiological solution containing complexing agent studied by X-ray photoelectron spectroscopy, J. Biomed. Mater. Res., vol. 52, n° 2, p. 404-412, 2000.

[67] Support de cours pour enseignants d'Architecture et de Génie Civil, Module 5 : Résistance à la corrosion des aciers inoxydables

[68] P. Marcus, On some fundamental factors in the effect of alloying elements on passivation of alloys, Corros. Sci., vol. 36, n° 12, p. 2155-2158, 1994.

[69] Y. Kobayashi, S. Virtanen, H. Böhni, Microelectrochemical Studies on the Influence of Cr and Mo on Nucleation Events of Pitting Corrosion, J. Electrochem. Soc., vol. 147, n° 1, p. 155-159, 2000.

[70] Dieter Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux, Livre, vol. 1, 1993.

[71] V. Maurice, W. P. Yang, P. Marcus, XPS and STM Study of Passive Films Formed on Fe-22Cr(110) Single-Crystal Surfaces, J. Electrochem. Soc., vol. 143, n° 4, p. 1182-1200, 1996.

[72] J. S. Kim, E. A. Cho, H. S. Kwon, Photoelectrochemical study on the passive film on Fe, Corros. Sci., vol. 43, n° 8, p. 1403-1415, 2001.

[73] J. Horvath, H. H. Uhlig, Critical Potentials for Pitting Corrosion of Ni, Cr-Ni, Cr-Fe, and Related Stainless Steels, J. Electrochem. Soc., vol. 115, n° 8, p. 791-795, 1968.

[74] N. B. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. Da Cunha Belo, The electronic structure of passive films formed on stainless steels, Corros. Sci., vol. 37, n° 11, p. 1809-1822, 1995.

[75] M. F. Montemor, A. m. p. Simões, M. G. S. Ferreira, M. D. C. Belo, The role of Mo in the chemical composition and semiconductive behaviour of oxide films formed on stainless steels, Corros. Sci., vol. 41, n° 1, p. 17-34, 1999.

[76] L. Freire, M. J. Carmezim, M. al Ferreira, M. F. Montemor, The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study, Electrochimica Acta, vol. 55, n° 21, p. 6174–6181, 2010.

[77] B. Baroux, M. C. Orlandi, Corrosion atmosphérique des aciers inoxydables - Etude des mécanismes d'amorçage, Matér. Tech., vol. 70, n° 11-12, p. 378-382, 1982.

[78] J. Barralis, G. Maeder, Précis de métallurgie: élaboration, structures-propriétés et normalisation. Paris: Afnor, 1997.

[79] G. Okamoto, Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function, Corros. Sci., vol. 13, n° 6, p. 471-489, 1973.

[80] M. Sakashita, N. Sato, The effect of molybdate anion on the ion-selectivity of hydrous ferric oxide films in chloride solutions, Corros. Sci., vol. 17, n° 6, p. 473-486 1977.

[81] S. Fajardo, D. M. Bastidas, M. Criado, J. M. Bastidas, Electrochemical study on the corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel in carbonated alkaline solution in the presence of chlorides, Electrochimica Acta, vol. 129, p. 160-170, 2014.

[82] A. Calmet, A. Ringuede, V. Lair, S. Griveau, M. Sancy, J. Zagal, M. Cassir, F. Bedioui, article de conférence, 26ème forum sur les impédances électrochimiques, Paris, 2016

[83] J. Huang, A. Malek, J. Zhang, M. H. Eikerling, Non-monotonic Surface Charging Behavior of Platinum: A Paradigm Change, J. Phys. Chem. C, vol. 120, n° 25, p. 13587-13595, 2016.

[84] G. Daufin, J. Talbot, Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. Premiere partie. Géneralités sur la corrosion des métaux et alliages, Le Lait, vol. 51, n° 507, p. 375-398, 1971.

Chapitre II : Méthodes de caractérisations physiques et électrochimiques de l'interface

[Une routine est infernale uniquement pour ceux qui ne savent pas la rendre agréable-Adrien Verschaere]

Sommaire

I. Méthodes de caractérisation physico-chimiques et analyse de surface utilisées pour l'étude de l'interface 304L/NaCl.....43

I.1 Microscopie optique (MO) 43

I.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) 43

I.3 Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy – AFM) 46

I.4 Microscopie interférométrique en lumière blanche (WLI).....49

I.5 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....50

II. Méthodes électrochimiques utilisées pour l'étude de l'interface 304L/NaCl..53

II.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert 54

II.2 Voltammétrie cyclique ou voltampérométrie cyclique (CV).....55

II.2.1 Principe de la méthode 55

II.2.2 Modèle équivalent d'un condensateur idéal en voltammétrie cyclique ... 56

II.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 57

II.3.1 Principe de la méthode 57

II.3.2 Application de la spectroscopie d'impédance au cas d'une électrode bloquante idéalement polarisée 63

III. Cellule et appareillages électrochimiques utilisés dans notre étude 66

IV. Test de validité des mesures sur un circuit électrique.....71

V. Références bibliographiques.....74

Au cours de ce travail, différentes techniques physiques et électrochimiques ont été utilisées pour caractériser à la fois la surface de l'acier inoxydable 304L, notamment le film passif, et la répartition des charges se développant à l'interface solide/liquide. Ce deuxième chapitre a pour but de décrire les principes de ces différentes techniques ainsi que le banc d'essai électrochimique et les conditions expérimentales mises en œuvre.

I. Méthodes de caractérisation physico-chimiques et analyse de surface utilisées pour l'étude de l'interface 304L/NaCl

I.1 Microscopie optique (MO)

Dans cette étude, la microscopie optique (MO) **[1]** a été utilisée pour caractériser la microstructure des matériaux étudiés après différents processus de polissage et de nettoyage. Les observations ont été faites sans aucune attaque chimique préalable de l'acier. Elles ont été réalisées à l'aide d'un microscope par réflexion Optiphot-2 de marque Nikon® muni d'une série d'objectifs de divers grossissements de X2.5 à X40 et couplé à une caméra et au logiciel d'acquisition d'image Perfect Image. La résolution spatiale de cette méthode optique reste faible et ne peut être meilleure que 0,2 µm.

Le contraste interférentiel différentiel (DIC : Differential Interference Contrast) également appelé contraste « Nomarski » a été aussi utilisé. Avec cette méthode interférentielle, le contraste de l'image est modulé par le gradient du déphasage entre un faisceau polarisé de référence et un faisceau polarisé réfléchi par la surface. Il permet d'obtenir une image présentant un effet de relief (comme si la surface était éclairée par une lumière rasante) qui met en évidence des différences de topographie très fines (quelques nm). Par contre, l'aspect d'un relief dépend des réglages des éléments polarisant et de la lame d'onde utilisés dans le montage ; un même relief peut ainsi apparaître « en creux » ou « en bosse ».

I.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microcopie électronique à balayage ((MEB) **[2], [3], [4], [5]** est une technique de microscopie permettant d'analyser la morphologie de la surface (informations sur la topographie, la morphologie des grains...), la composition chimique et la structure cristallographique de la plupart des matériaux solides. Contrairement à la microscopie optique, cette technique permet de produire des images de la surface d'un échantillon avec

une haute résolution pouvant atteindre quelques nm, avec un agrandissement allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x400.000). En revanche, le MEB souffre d'un certain nombre d'inconvénients tels que les difficultés de calibration de l'agrandissement et sa dépendance à la nature du matériau analysé : il devra être conducteur, ou rendu conducteur, afin d'éviter l'accumulation des charges électriques qui risqueraient de créer des champs parasites et de perturber l'image. L'échantillon doit également supporter le bombardement électronique souvent intense dans le vide, sans le polluer. En effet, la majeure partie de l'énergie primaire du faisceau est dissipée sous forme de chaleur dans l'échantillon, ce qui peut entraîner sa dégradation et la pollution de la surface par interaction du faisceau avec les espèces organiques adsorbées. Le MEB fonctionne dans un vide secondaire de 10^{-5} à 10^{-6} mbar. Le principe de la microscopie électronique à balayage, basée sur les interactions électrons-matière, consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons primaires finement localisé, d'un diamètre compris entre 5 et 20 nm et d'énergie allant de quelques keV à 50 keV. Sous l'impact du faisceau incident d'électrons, il y a génération de différents signaux, collectés et analysés par divers détecteurs permettant une imagerie de la surface ou son analyse chimique. En fait les diverses interactions engendrent essentiellement **(Figure II-1)** :

- Des électrons secondaires (SE) qui sont générés par interaction des électrons incidents avec les atomes du matériau. Comme leur énergie est faible, les seuls électrons secondaires qui s'échappent de la surface et que l'on peut collecter avec un détecteur dédié au-dessus de la surface ne proviennent que des atomes présents dans les couches externes de l'échantillon (sur une profondeur de quelques nm typiquement). Pour la même raison, la résolution latérale est très bonne (elle dépend aussi de la focalisation du faisceau incident) et permet une imagerie de très bonne qualité. Bien qu'il y ait une influence de la chimie du matériau sur le signal d'électrons secondaires, l'imagerie en SE est sensible essentiellement aux détails topographiques de la surface qui vont commander l'intensité d'électrons secondaires détectables.

- Des électrons rétrodiffusés (BSE : Back Scattered Electrons) qui sont issus de collisions plus ou moins élastiques des électrons incidents avec les atomes du matériau. Ils gardent donc une énergie élevée et les BSE collectés en surface proviennent d'une zone plus profonde que les électrons secondaires (quelques centaines de nm typiquement pour une accélération incidente de quelques keV). L'imagerie obtenue est donc de résolution moins fine en profondeur et latéralement que celle obtenue en SE. Par contre elle est sensible à la

topographie et surtout à la composition chimique (masse du noyau). Il est possible de séparer ces contributions en jouant sur la géométrie/positionnement des capteurs et d'avoir ainsi une image mettant en évidence des zones riches en éléments lourds (forte intensité) par rapport à des zones riches en éléments légers (faible intensité).

- Des rayons X qui sont émis par relaxation des atomes initialement excités par le faisceau électronique primaire incident. L'énergie des photons X émis est une caractéristique de la structure électronique des atomes émetteurs. Leur analyse spectrale permet donc d'identifier les différents éléments présents (typiquement ceux plus lourds que le Carbone) et de quantifier la composition chimique du matériau (après calibration du système). L'analyse spectrale de rayonnement X se fait soit par dispersion d'énergie (spectrométrie de rayons X par dispersion d'énergie : EDS), soit par dispersion de longueur d'onde (WDS : spectrométrie de rayons X par dispersion de longueur d'onde). Le signal de rayon X détectable en surface provient d'une zone dont la profondeur dépend de l'énergie des électrons incidents et de la masse volumique du matériau (plus précisément de sa capacité à absorber les rayons X). Pour un acier, avec un faisceau incident accéléré sous 10 kV, on obtient typiquement un signal issu d'une zone d'environ 500 nm de profondeur. Cette profondeur peut être réduite en diminuant l'énergie des électrons incidents mais le signal de rayon X reçu devient en parallèle très faible et difficile à exploiter. La résolution latérale est du même ordre que la résolution en profondeur et peut autoriser la réalisation de cartographie chimique.

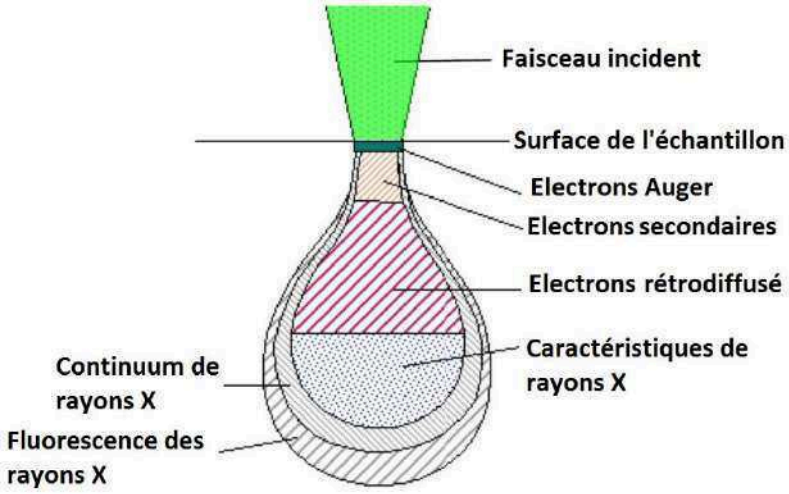


Figure II-1 : Poire de diffusion et distribution spatiale des différents rayonnements émergeants **[5].**

La topographie des surfaces du matériau avant et après immersion dans l'électrolyte a été observée, dans le cadre de cette étude, à l'aide du microscope électronique à balayage 7001F-TTLS de l'Institut P' de marque JEOL **(Figure II-2)** équipé d'un canon à électrons à émission de champ (FEG) pouvant fonctionner entre 30 kV et 100 V, avec une résolution de 1.2 nm à 30 kV pour les électrons secondaires (imagerie topographique). Les analyses EDS ont été réalisées avec un détecteur au Silicium EDS XMax50 (Silicon Drift Detector) de la marque Oxford Instruments, de résolution 124 eV à la raie Mn Kα ; les mesures ont été ensuite traitées avec le logiciel AZtec du fabriquant.

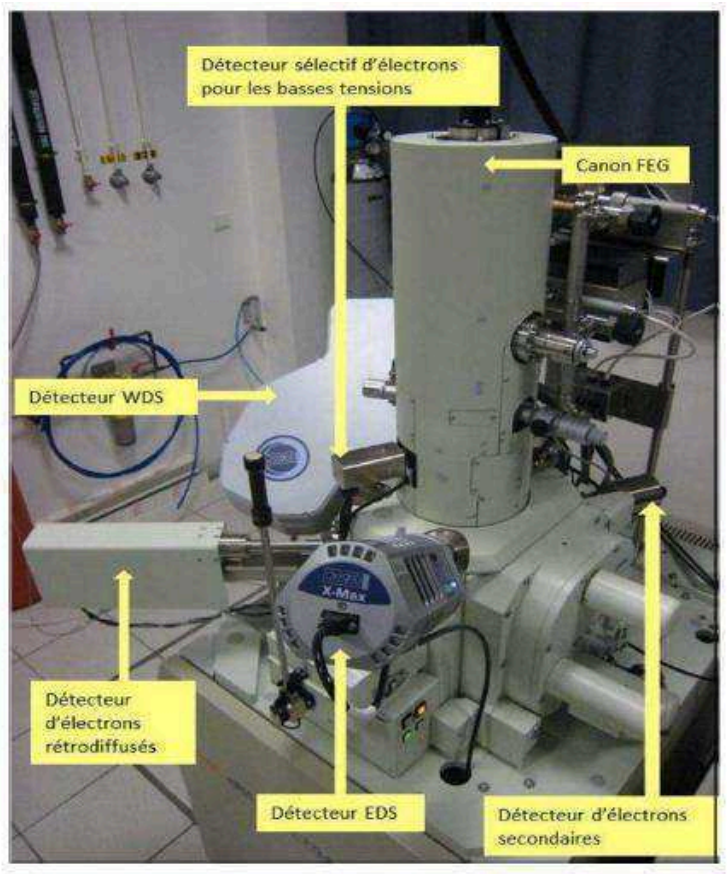


Figure II-2 : Dispositif de microscopie électronique à balayage- JEOL 7001F-TTLS.

I.3 Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy – AFM)

La Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy AFM) est une méthode d'analyse détaillée de la morphologie de surface de l'échantillon. Elle permet d'imager et de mesurer les propriétés de surfaces de tout type de matériau indépendamment de sa conductivité (conducteur ou non) avec une résolution nanométrique latérale et verticale

respectivement de 0.1 à 1 nm et 0.01 nm. Cette méthode ne nécessite ni vide, ni préparation d'échantillon fastidieuse et peut aussi bien être utilisée dans l'air ambiant que dans un milieu liquide **[6].** Le principe de cette technique, illustré sur la **Figure II-3**, consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe. Cette dernière est très fine (nanométrique), placée à une très faible distance de l'échantillon, quelques angströms, de façon à mesurer les forces d'interactions entre la pointe et la surface de l'échantillon **[7]**. En fait, plus la pointe est mince plus la zone d'interaction sera faible et donc meilleure sera la résolution de l'image. La pointe est attachée à l'extrémité d'un levier (appelé aussi ≪ cantilever ≫) généralement constitué de silicium monocristallin ou de nitrure de silicium **[6]**. La moindre variation de la force d'interaction provoque la déformation du cantilever. Ainsi, la mesure de la déflexion du levier permet d'accéder à la force d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon. Les forces responsables de la déflexion du levier sont principalement les interactions électrostatiques de type répulsives entre nuages électroniques des atomes de la pointe et ceux de la surface. Lorsque la distance entre la pointe et échantillon augmente, les interactions de Van der Waals apparaissent et retiennent la pointe au niveau de la surface déformant ainsi le levier **[7]**.

Les déplacements du levier sont mesurés à l'aide d'un système optique basé sur le suivi d'un faisceau laser focalisé sur le dos du cantilever : un spot laser est réfléchi par un miroir sur le dessus du levier et capté par une photodiode **[7]**. Ayant une très grande résolution spatiale, le faisceau laser permet de mesurer des mouvements du levier très faibles de l'ordre de 0.1 nm **[7]**. La photodiode est séparée en quatre parties indépendantes dites cadrans, ce qui permet de mesurer les mouvements de flexion verticaux et normaux du cantilever **[6]**. L'échantillon est déposé sur un scanner composé de trois cales piézo-électriques qui assurent le balayage de l'objet selon les axes x, y et z.

Il existe trois modes de mesure en AFM : le mode contact, le mode tapping et le mode non-contact. En mode contact, la pointe de cantilever et l'échantillon sont en contact direct. Les forces répulsives à courte distance sont les principales forces mises en jeu entre la pointe et la surface **[2], [8]**. Le mode contact est divisé en deux groupes : le mode hauteur (à force constante) pour lequel la déflexion du levier est maintenue constante et le mode force (à hauteur constante) pour lequel la hauteur de l'échantillon est maintenue constante et la déflexion du levier est enregistrée **[8]**. D'une façon générale, la meilleure résolution (résolution atomique) est obtenue en utilisant le mode contact **[8]**. Cependant, il est le moins utilisé en raison des risques d'endommagement de la pointe ou de l'échantillon sous l'effet

des forces de répulsions **[6]**. Le principe du mode tapping consiste à maintenir le cantilever en oscillation constante. La pointe de levier entre ainsi en contact périodique avec la surface de l'échantillon. Les informations sur la topographie des structures en surface sont obtenues par le changement de l'amplitude ou de la phase de l'oscillation du cantilever **[9], [6]**. Dans le mode non-contact, il n'y a pas de contact entre la pointe et la surface. La topographie est alors obtenue à partir des variations dans les valeurs des fréquences de résonances ou des changements dans l'amplitude des vibrations du cantilever en oscillations forcées **[10], [6]**. Les modes ≪ tapping ≫ ou non-contact sont les plus avantageux puisqu'ils permettent de diminuer le temps de contact entre la pointe et l'échantillon. Le risque d'endommagement de la surface de l'échantillon par la pointe est alors évité **[9], [6]**.

Au cours de cette thèse, le microscope modèle "Nanoscope III" de la société Digital Instruments a été utilisé en mode tapping pour étudier les topographies de surface des échantillons avant et après immersion dans la solution électrolytique. Avant l'interprétation des mesures, les images ont été traitées (redressement et seuillage) avec le logiciel wsxm®.

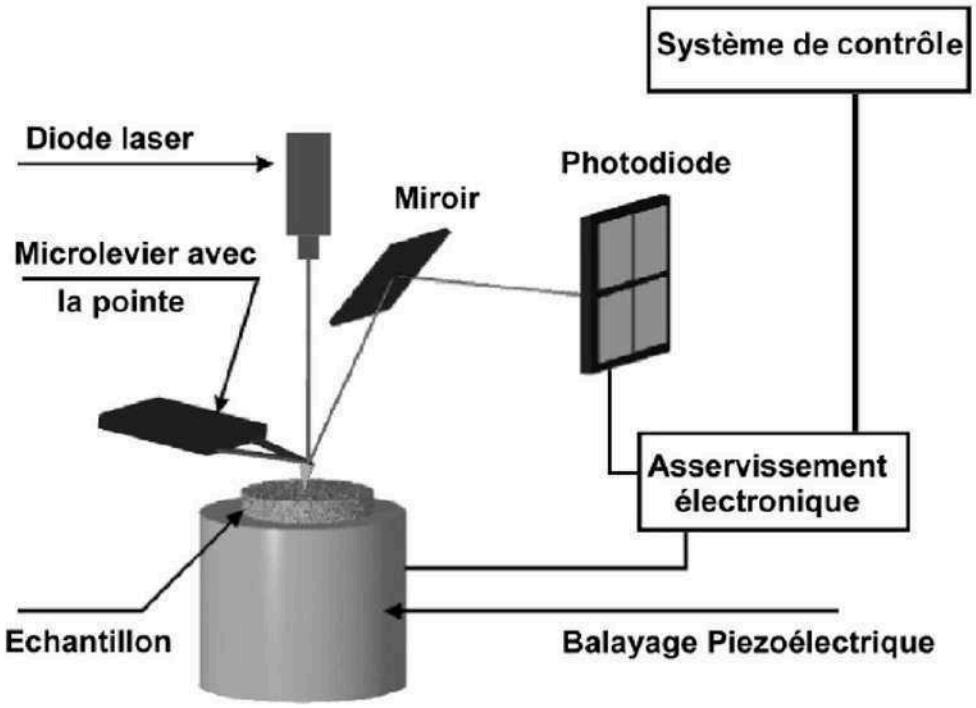


Figure II-3 : Principe de la microscopie à force atomique **[8].**

I.4 Microscopie interférométrique en lumière blanche (WLI)

La microscopie interférométrique en lumière blanche (WLI pour White Light Interferometry), aussi appelée « interférométrie à balayage vertical » (VSI pour Vertical Scanning Interferometry) ou « microscopie à sonde de cohérence » (CPM pour Coherence Probe Microscopy), est une technique d'analyse et de quantification de la topographie de surfaces (rugosité, profil, hauteur des marches…) rapide, non destructive et avec une résolution verticale extrême de l'ordre de 0,1 nm. Elle est basée sur l'analyse de multiples figures interférentielles obtenues par interactions entre un faisceau de référence et un faisceau réfléchi par la surface d'étude **(Figure II-4-(b))**. Un faisceau d'onde incident est divisé en deux parties par un cube séparateur (semi-réfléchissant) monté dans l'objectif. L'une se réfléchit sur un miroir « de référence » et l'autre sur la surface de l'échantillon. Les deux faisceaux interfèrent et reviennent sur la lame semi-réfléchissante qui les dirige vers le détecteur. Ce dernier est une caméra digitale haute résolution de type CCD (Charge Coupled Device) qui permet de mesurer les variations d'intensité de la figure d'interférences (les franges d'interférence). La topographie de l'échantillon sera par la suite extraite à partir de toutes les figures d'interférences obtenues lors du déplacement de l'objectif par un transducteur piézoélectrique. Au cours de cette d'étude, le microscope interférométrique utilisé a été développé par la société Taylor Hobson Ltd **(Figure II-4-(a)),** avec un objectif X50 pour des mesures à haute résolution latérale (Aire mesurée (mm^2) : 0.363 x 0.363 ; résolution 1024x1024 points ; distance de travail (3.4 mm)). Le traitement d'image (redressement, seuillage) et les analyses topographiques et de profils ont été réalisés par le logiciel Mountains Map de la société Digital Surf **[8], [11], [12]**.

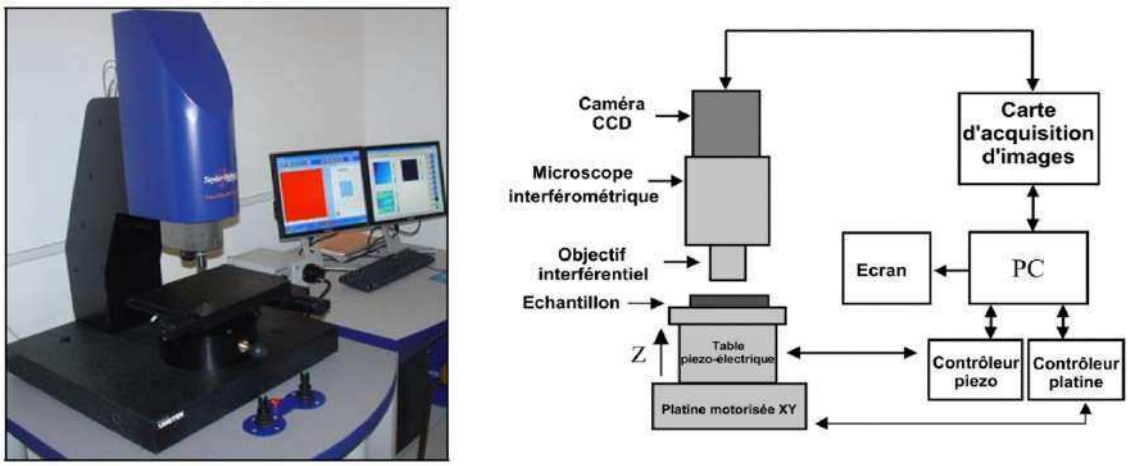


Figure II-4 : (a) Photographie du microscope Taylor Hobson Ltd **(b)** Description générale du système de mesure **[8].**

I.5 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) **[13], [14], [15]** est une technique d'analyse de surface également connue sous le nom ESCA, une abréviation pour Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. Le principe de l'XPS repose sur l'analyse des photoélectrons, qui sont éjectés de l'échantillon suite à son irradiation par un faisceau de rayon X d'énergie $h\boldsymbol{\nu_0}$. L'énergie des photons absorbés par les électrons provoque leur éjection de l'atome avec une certaine énergie cinétique E_C, après avoir consommer une énergie E_L pour « briser » leur liaison avec le noyau. L'énergie de liaison est déterminée par le bilan énergétique suivant qui établit une relation entre les énergies E_L, E_C, $h\nu_0$ et Φ_{sortie}.

$$h\boldsymbol{\nu_0} = \boldsymbol{E_L} + \boldsymbol{E_C} + \boldsymbol{\Phi_{sortie}} \qquad \textbf{(II-1)}$$

Avec

$h\nu_0$ (eV) : l'énergie du rayonnement incident avec h=constante de Planck ($J.s^{-1}$) ; ν_0=fréquence de radiation (s^{-1}).

E_L (eV) : l'énergie de liaison du photoélectron ; elle peut être considérée comme la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final une fois que le photoélectron a quitté l'atome. Elle est spécifique des atomes étudiés et de leur environnement chimique.

E_C (eV) : l'énergie cinétique des électrons émis.

Φ_{sortie} (eV) **:** le travail de sortie du spectromètre de l'ordre de quelques eV.

Les électrons émis sont triés par un analyseur en fonction de leur énergie cinétique. Des spectres présentant l'intensité des photoélectrons (nombres de coups par secondes) en fonction de l'énergie cinétique correspondante sont alors obtenus. L'axe des abscisses est usuellement converti en énergie de liaison pour une identification plus facile des pics.

L'XPS peut être utilisée pour effectuer des analyses élémentaires qualitatives (identifier les éléments de surface car chaque élément a une configuration unique d'énergies de liaison), semi-quantitative (proportion d'un atome par rapport à l'autre en se basant sur les intensités des éléments) et quantitative (concentration des éléments de surface).

Les décalages dans les énergies de liaison (appelés aussi déplacements chimiques) peuvent être utilisés pour identifier l'environnement chimique tel que l'état des liaisons ou le degré d'oxydation **[13], [15]**.

L'appareil utilisé pour réaliser les analyses XPS dans le cadre de cette étude, est un spectromètre RIBER DIVISION d'INSTRUMENTS S.A disposant d'une source photons X à anode double, émettant soit la raie Al Kα (hν = 1486.6 eV) ou la raie Mg Kα (hν = 1250 eV). Les spectres de survol et haute résolution ont été enregistrés en utilisant comme source de rayon X l'anode Mg après avoir placé l'échantillon sous un ultravide d'environ 10^{-11} Torrs. La résolution en énergie pour cette source est comprise entre 0.9 et 1 eV. L'angle d'incidence est de 20° par rapport à la surface de l'échantillon et les électrons sont collectés dans une direction faisant un angle θ de 20° avec la normale à la surface. Les photoélectrons sont triés par un analyseur cylindrique EA150 fourni par RIBER. Les conditions d'acquisition des spectres XPS utilisées pour caractériser les films formés à la surface du 304L sont reportées dans le **Tableau II-1**.

Tableau II-1 : Conditions d'acquisition des spectres XPS de 304L au contact de l'air (anode Mg).

Nom	**E_C (min) (eV)**	**E_C (max) (eV)**	**Résolution = Pas (eV /point)**	**Nombres de passages**	**Temps de comptage (ms/point)**
Survey	200	1250	0.5	6	1000
Fe 2p	500	560	0.2	20	1000
Cr 2p	660	690	0.2	20	1000
C 1s	960	980	0.2	30	1000
O 1s	685	740	0.2	20	1000

Dans la pratique, pour le dépouillement, les spectres ont été normalisés à la même hauteur après une soustraction systématique du bruit de fond réalisé selon la méthode de Shirley. Pour définir précisément le travail de sortie du spectromètre et être à même de calculer les énergies de liaisons à partir des énergies cinétiques, la meilleure méthode consiste à utiliser des éléments dont on connait la réponse en énergie de liaison. En surface, l'échantillon est généralement contaminé par le carbone. Ainsi, la référence utilisée est la raie C 1s du carbone de contamination E_L (C 1s) = 284.6 eV. Un logiciel d'acquisition de données programmé sous LABVIEW® a été utilisé pour collecter les données. Le traitement des données a été réalisé ensuite avec le logiciel Unifit2007® **[16]**. Les données ont été simulées à l'aide de fonctions de type Doniach-Sunjic (Fonction de Voigt)-correspondant à la convolution d'une Lorentzienne (processus d'émission des photoélectrons) et d'une gaussienne (élargissement lié à l'analyseur et aux autres processus mise en jeu : thermiques, chimiques, inhomogénéité…) pour prendre en compte la forme des pics **[16]**. Dans le cadre

de cette étude la spectroscopie de photoélectrons X a été utilisée pour identifier les composés chimiques des films formés à la surface de l'acier 304L dans différentes conditions expérimentales. Ces données ont été ensuite confrontées aux résultats électrochimiques pour mieux comprendre le comportement de l'interface métal/film passif/électrolyte. L'épaisseur de film a été également estimée en utilisant l'expression suivante **[14] :**

$$\boldsymbol{\delta_{ox} = \lambda \cos\theta \ln\left\{\left(\frac{S_{Fe}N_{Fe}^{ox}I_{Cr}^{ox} + S_{Cr}N_{Cr}^{ox}I_{Fe}^{ox}}{S_{Fe}N_{Fe}^{m}I_{Cr}^{m} + S_{Cr}N_{Cr}^{m}I_{Fe}^{m}}\right)\left(\frac{N_{Cr}^{m}\,N_{Fe}^{m}}{N_{Cr}^{ox}\,N_{Fe}^{ox}}\right) + 1\right\}} \quad \textbf{(II-2)}$$

Avec :

δ_{ox} (Å) : Épaisseur du film passif

λ (Å) : Libre parcours moyen inélastique des photoélectrons appropriés dans l'oxyde

θ (rad) : Angle d'incidence

S_{Fe} et S_{Cr} : Facteurs de sensibilité des éléments métalliques Fe et Cr

I_{Fe}^{ox} et I_{Cr}^{ox} (nombres de coups par secondes) : Les valeurs respectives de l'aire du pic des oxydes des éléments métalliques Fe et Cr à l'état oxydé (I, II, III…)

I_{Fe}^{m} et I_{Cr}^{m} (nombres de coups par secondes) : Les valeurs respectives de l'aire du pic des éléments métalliques Fe et Cr

m : Élément métallique Fer ou Chrome

ox : Oxyde + hydroxyde

N_{Fe}^{ox} et N_{Cr}^{ox} (mol.m^{-3}) : Concentrations molaire en éléments métalliques Fe et Cr dans l'oxyde de surface

N_{Fe}^{m} et N_{Cr}^{m} (mol.m^{-3}) : Concentrations molaire des éléments métalliques Fe et Cr dans l'alliage non oxydé (304L)

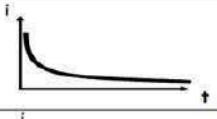
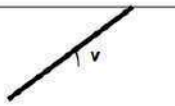
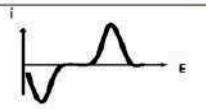
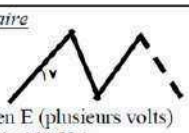
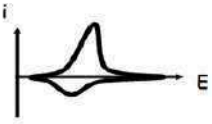
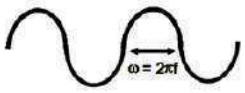
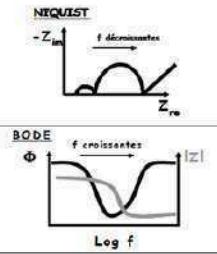
Nous pouvons remarquer que l'XPS est une technique ex-situ. Sortir les échantillons de la solution électrolytique après réalisation des mesures électrochimiques et les placer par la suite dans la chambre de l'appareil constitue un inconvénient majeur. En effet, en plus de la croissance du film passif lors des tests électrochimiques, l'échantillon peut acquérir une pollution superficielle à travers les contaminants de l'atmosphère et évoluer chimiquement (oxydation à l'air…). Une solution pertinente est le transfert de l'échantillon sous vide

depuis la cellule électrochimique vers la chambre d'analyse. Cependant, étant donnée la position géographique des deux sites d'analyse XPS et électrochimique, cette solution n'a pas été envisagée. Maintenir l'échantillon à l'air puis le transférer rapidement depuis l'électrolyte jusqu'à la chambre à ultra-vide est la seule précaution qui a été prise. Des mesures électrochimiques effectuées après l'analyse XPS montre que, pendant les temps de transfert et d'analyse, il n'y a pas eu d'évolution détectable de la couche superficielle par les méthodes électrochimiques.

II. Méthodes électrochimiques utilisées pour l'étude de l'interface 304L/NaCl

Cette partie a pour but de décrire brièvement les techniques électrochimiques mises en œuvre pour caractériser la répartition de charge se développant à l'interface solide/liquide. Les techniques électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts **[14]**: les méthodes stationnaires et les méthodes transitoires. Les techniques stationnaires sont par exemple, le suivi du potentiel en circuit ouvert et la courbe de polarisation. Ces dernières restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques différentes. L'utilisation de techniques en transitoire devient alors indispensable. Les différentes méthodes transitoires, comme la chronoampérométrie, la voltammétrie ou la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), se différencient les unes des autres par la forme du signal appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation. Le **Tableau II-2** récapitule ces trois principales techniques.

Tableau II-2 : Tableau récapitulatif des différentes techniques transitoires **[13]**.

NOM DE LA TECHNIQUE		FORME DU SIGNAL IMPOSE E = f (temps)	REPONSE graphique	REPONSE Quantité déterminée	METHODE
ChronoAmpérométrie		*Saut* 		I = f (t)	IMPULSIONS
Voltamétrie	linéaire	*Rampe* 		$I = f(E, \frac{dE}{dt})$	BALAYAGES
	cyclique	*Rampe triangulaire*  - grande amplitude en E (plusieurs volts) - basses fréquences (< 100 Hz)		$I = f(E, \frac{dE}{dt})$	
Impédance		*Excitation sinusoïdale*  - faible amplitude en E (quelques mvolts) - très hautes fréquences (jusqu'à 100 kHz)		Z = f (ω)	MODULATION

Au cours de cette thèse, le comportement électrochimique des échantillons d'acier 304L immergés dans une solution de chlorure de sodium a été étudié par le biais de plusieurs méthodes. La mesure du potentiel en circuit ouvert a permis de caractériser la modification de l'interface 304L/NaCl au cours du temps. La spectroscopie d'impédance électrochimique et la voltammétrie cyclique ont été utilisées pour déterminer la capacité effective de l'interface électrode/électrolyte et/ou la quantité de charge stockée. Les modèles électriques et physiques employés pour exploiter les mesures de SIE et de voltammétrie cyclique seront détaillés dans le **chapitre III**.

II.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert

Le suivi au cours du temps du potentiel en circuit ouvert également appelé potentiel d'abandon ou potentiel libre consiste à suivre l'évolution du potentiel d'un matériau plongé dans une solution électrolytique. C'est une mesure de la différence de potentiel entre le matériau et une électrode de référence en fonction du temps. Cette technique électrochimique très simple permet d'apporter des informations préliminaires sur la nature

des processus se produisant à l'interface métal/film passif/électrolyte, caractéristiques d'une modification de l'interface **[17], [13]**.

II.2 Voltammétrie cyclique ou voltampérométrie cyclique (CV)

II.2.1 Principe de la méthode

Différentes techniques de voltammétrie peuvent être utilisées pour étudier la réponse d'un système électrochimique sujette à une polarisation : la voltammétrie linéaire, cyclique, à vague carrée.... Chacune de ces méthodes présente une modulation particulière du potentiel en fonction du temps **[18]**. La voltammétrie cyclique est une mesure électrochimique qui consiste à effectuer un balayage triangulaire en potentiel qui varie linéairement en fonction du temps (dents de scie –**Figure II-5**) **[18], [19]**. Cette technique est un outil d'analyse puissant. Sa force réside dans la simplicité de sa mise en œuvre, sa rapidité pour la caractérisation initiale d'un système électrochimique et la richesse des informations collectées **[20].** Les variations de pente et les valeurs des courbes obtenues sont caractéristiques des différents phénomènes intervenant au cours de l'analyse tels que l'accumulation des charges à l'interface, la dégradation de l'électrolyte et toutes autres réactions rédox en général **[21]**. Un inconvénient majeur de cette méthode est l'utilisation d'une grande plage de potentiels (plusieurs centaines de mV) qui peut amener des modifications de la structure et des propriétés de la surface étudiée. Ce critère limite souvent son utilisation et l'analyse des résultats obtenus **[22]**. En pratique **[17], [19]**, la voltammétrie consiste à imposer, dans le cas d'un système à 3 électrodes **(Figure II-6)**, plusieurs variations linéaires du potentiel avec le temps (tension triangulaire) entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et à mesurer l'évolution du courant qui circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Le potentiel appliqué au système varie linéairement entre deux bornes prédéfinies, à une vitesse de balayage constante. Dès qu'une des bornes est atteinte, le sens de balayage de potentiel est inversé et la même fenêtre de potentiel est balayée dans l'autre sens.

$$E=\boldsymbol{E_i}\pm vt \qquad \textbf{(II-3)}$$

E_i (V) : le potentiel initial

v (V/s) : la vitesse de balayage du potentiel

t (s) : le temps

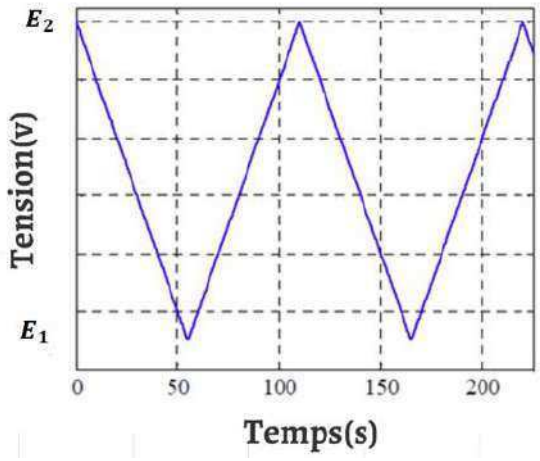


Figure II-5 : Tension imposée lors d'une voltammétrie cyclique **[19].**

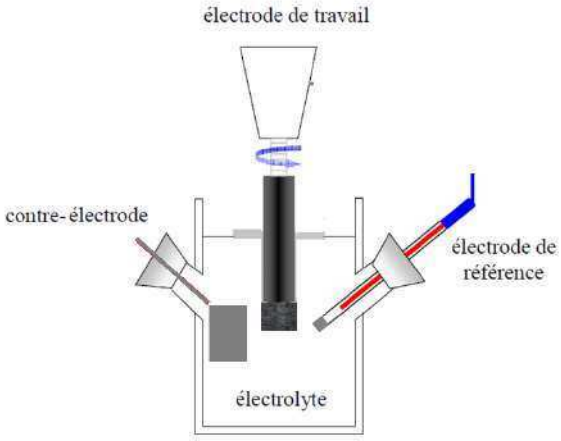


Figure II-6 : Schématisation d'une cellule 3 électrodes.

Le balayage du potentiel se fait dans un sens puis dans l'autre, définissant un cycle de mesure. On trace ainsi une courbe du courant en fonction du potentiel mesuré au cours des balayages respectifs, appelée voltammogramme cyclique. Sur un voltammogramme, différents phénomènes peuvent être observés (pics d'oxydo-réduction caractéristiques des réactions faradiques , comportement capacitif) **[22], [23]**. Le courant total mesuré est ainsi la somme des courants capacitifs (ou non-faradiques) établis par la formation de la double couche à l'interface électrode/électrolyte et des contributions faradiques induites par des réactions d'oxydoréduction ayant lieu à la surface de l'électrode **[24]**.

II.2.2 Modèle équivalent d'un condensateur idéal en voltammétrie cyclique

Dans le cas d'un condensateur idéal de capacité C, où aucune réaction (faradique) avec transfert de charge ne se produit, l'intensité du courant mesuré obéit à la relation :

$$i = \pm vC \qquad \textbf{(II-4)}$$

La capacité C est ainsi liée à l'intensité i du courant et à la vitesse de balayage v par la relation :

$$C = \frac{i}{v} \qquad \textbf{(II-5)}$$

Le voltammogramme d'un tel condensateur idéal est donc rectangulaire (**Figure II-7**): l'intensité du courant mesuré est constante quel que soit le potentiel appliqué. Le rectangle révèle ainsi le comportement purement capacitif du système.

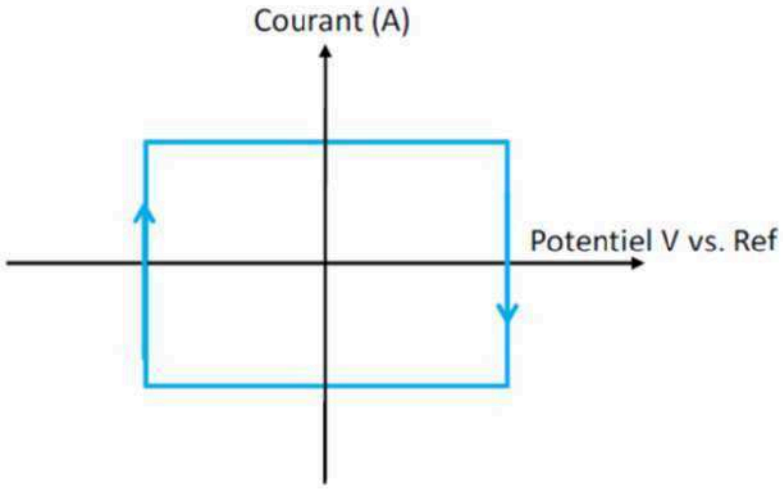


Figure II-7 : Voltammogramme d'un condensateur idéal.

Dans le cas de notre étude, cette méthode de voltammétrie cyclique est utilisée pour évaluer la capacité à l'interface car l'aire formée par la courbe de voltammétrie est proportionnelle à la capacité **[23], [19]**. La détermination de la capacité par la CV sera détaillée dans le **chapitre III**.

II.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

II.3.1 Principe de la méthode

La spectroscopie d'impédance est une technique extrêmement sensible et largement utilisée pour étudier le comportement des interfaces, notamment le comportement des aciers inoxydables au sein d'un électrolyte **[14]**. C'est une méthode non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques interfaciales **[17], [25].** Elle est devenue un outil populaire dans la recherche par sa mise en œuvre facilement automatisable et sa grande sensibilité aux différents processus physico-chimiques. Les résultats peuvent être corrélés avec des

variables telles que le transport de masse, la vitesse de réaction, la corrosion, les propriétés électriques (résistance, capacité) ou encore la composition du matériau **[26].**

La mesure de l'impédance **[26], [17]** (**Figure II-8)** consiste à étudier la réponse d'un système en fonction de la fréquence d'un signal alternatif perturbateur de faible amplitude autour d'un potentiel donné. Cela permet de déterminer une fonction de transfert, l'impédance Z du système. Cependant, une fonction de transfert ne peut être définie que pour des systèmes stationnaires linéaires. Or les électrolytes liquides, les solides et tout particulièrement leurs interfaces lorsqu'ils sont en contact, exhibent des propriétés fortement non-linéaires. Leur étude en régime dynamique périodique peut toutefois être effectuée autour d'un point de fonctionnement (E_0, I_0), que l'on suppose quasi stationnaire, en utilisant des signaux de faible amplitude pour lesquels le système peut être considéré comme linéaire. Dans ce domaine, l'impédance est indépendante de l'amplitude du signal d'excitation.

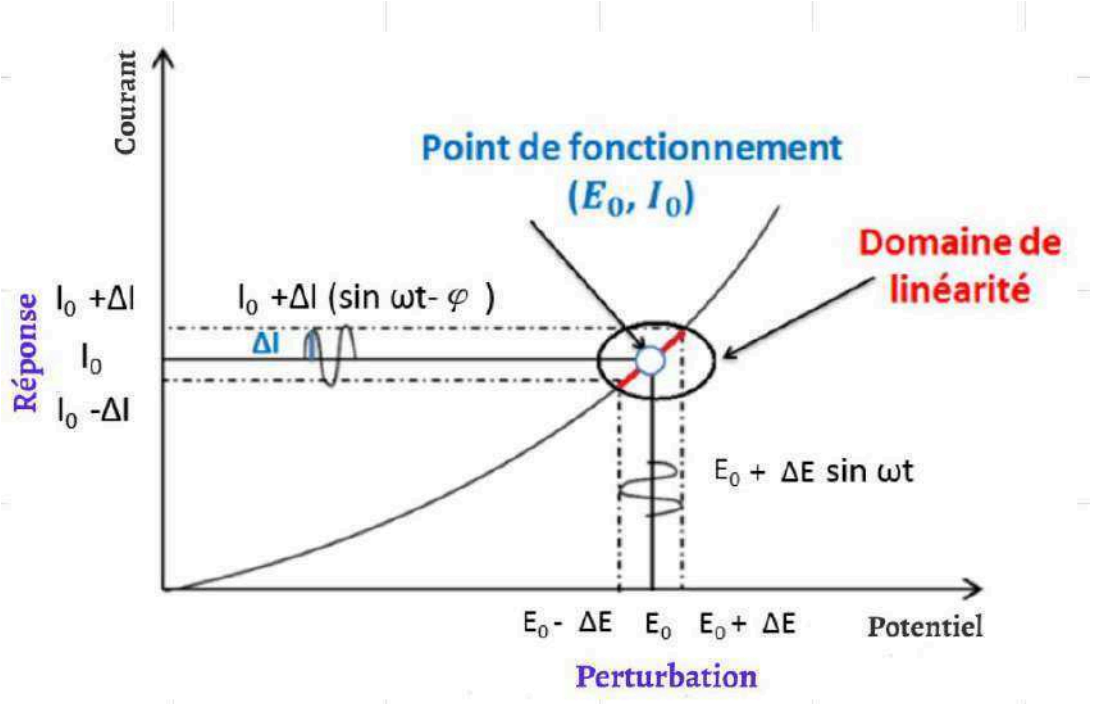


Figure II-8 : Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant autour d'un point de fonctionnement **[17]**.

En fonction de la variable contrôlée, on peut distinguer les modes potentiostatique et galvanostatique. En mode potentiostatique, une perturbation en potentiel est appliquée et c'est la réponse en courant qui est mesurée. En mode galvanostatique, c'est l'inverse : une perturbation en courant est imposée et la réponse en potentiel est mesurée. Chaque processus

perturbé revient à l'état stationnaire avec sa propre constante de temps. Les résultats obtenus permettent alors de dresser une cartographie du comportement électrique de l'interface en fonction de la large gamme de fréquences balayée. La force de cette technique est ainsi de différencier les phénomènes par leurs différents temps de relaxation **[19], [27]** :

- Les processus rapides (le transfert de charge, la résistance de l'électrolyte et les différentes résistances des matériaux) sont caractérisés à hautes fréquences ;
- Lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaît la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport de matière (adsorption et/ou diffusion en solution)

Par cette méthode il est ainsi possible de déterminer la capacité à l'interface électrode/électrolyte à travers l'utilisation d'un schéma électrique équivalent et d'un modèle **[17], [19]** qui seront détaillés dans le **chapitre III**.

En pratique, la mesure d'impédance à potentiel imposé consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire (I_0 (en A), E_0 (en V)), une perturbation alternative sinusoïdale ΔE (V) de faible amplitude (de 5 à 20 mV), notée $|\Delta E|$ et de pulsation ω définie pour une fréquence f (Hz) par $\omega = 2\,\pi\,f$ (en rad s^{-1}) ; I_0 et E_0 sont les composantes continues stationnaires respectivement du courant et du potentiel. L'expression totale du potentiel imposé à l'électrode est égale à :

$$E = E_0 + \Delta E \qquad \textbf{(II-6)}$$

Avec $$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \qquad \textbf{(II-7)}$$

Soit $$E = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \qquad \textbf{(II-8)}$$

Pour un système linéaire ou pseudo-linéaire, le courant obtenu en réponse à un potentiel sinusoïdal va être une sinusoïde de même fréquence, mais avec un décalage de phase. Il en résulte alors un courant alternatif sinusoïdal ΔI (A), de même pulsation ω mais déphasé de φ (en degré) par rapport au potentiel imposé, superposé au courant continu stationnaire de polarisation I_0. L'expression totale de courant est de la forme suivante :

$$I = I_0 + \Delta I \qquad \textbf{(II-9)}$$

Avec $\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi)$ **(II-10)**

Soit $I = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi)$ **(II-11)**

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance électrochimique Z(ω) (Ω) autour du point de fonctionnement (I_0, E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée.

Par la relation d'Euler $e^{j\varphi} = \cos\varphi + j\sin\varphi$, il est possible d'exprimer l'impédance comme une fonction complexe. On associe au potentiel le nombre complexe

$$E = E_0 + \Delta E = E_0 + |\mathbf{\Delta E}| \exp(j\omega t) \quad \textbf{(II-12)}$$

Et au courant le nombre complexe

$$I = I_0 + \Delta I = I_0 + |\Delta I| \exp(j(\omega t - \varphi)) \quad \textbf{(II-13)}$$

L'impédance est alors représentée par un nombre complexe caractérisé par son module |Z| et sa phase φ :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t - \varphi))} = |Z| \exp(j\varphi) \quad \textbf{(II-14)}$$

Etant un nombre complexe, l'impédance Z(ω) peut être écrite sous la forme :

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j\, Z''(\omega) \quad \textbf{(II-15)}$$

Avec Z' la partie réelle, Z'' la partie imaginaire de l'impédance,

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad \textbf{(II-16)}$$

et $\varphi = \tan^{-1}\frac{Z''}{Z'}$ **(II-17)**

Trois types de graphiques **[17]** sont couramment utilisés pour représenter les données expérimentales d'impédance électrochimique **(Figure II-9)** :

- <u>Le diagramme de Nyquist</u> consiste à porter dans le plan complexe en coordonnées cartésiennes la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle pour les différentes fréquences. En électrochimie, à la différence du génie électrique, l'axe vertical porte l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance, soit - Z''(ω), en fonction de sa partie réelle Z'(ω).

- <u>Le premier diagramme de Bode</u> représentant le module de l'impédance globale |Z(ω)| en fonction de la fréquence f sur une échelle logarithmique.

- <u>Le second diagramme de Bode</u> représentant le déphasage entre les signaux sinusoïdaux de courant et de potentiel φ (°) en fonction de la fréquence sur une échelle logarithmique.

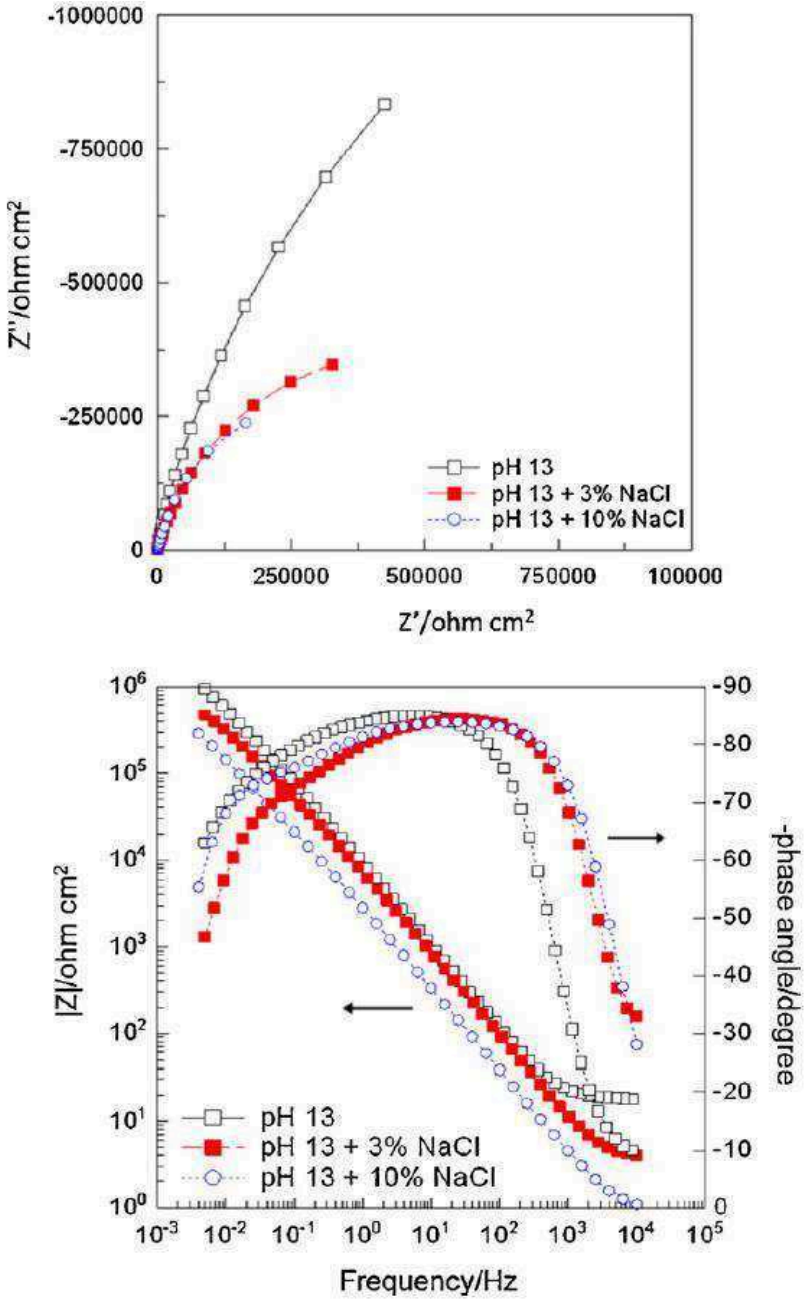


Figure II-9: Exemple de diagramme d'impédance pour un acier inoxydable AISI 304L plongé dans une solution alcalines à différentes concentration de NaCl **(a)** Nyquist **(b)** Bode en module ($|Z|$) et en phase (-phase angle) **[28].**

Ces deux modes de représentation de l'impédance permettent des visualisations des résultats différentes mais complémentaires. Lorsque des informations observées à hautes fréquences sont cachées par la représentation de Nyquist, la représentation de Bode sera

préférée. Cette dernière permet de mieux voir les différentes constantes de temps des phénomènes mis en jeu. Inversement, la détermination de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera plus facile à analyser dans le plan de Nyquist. Cette représentation permet de déterminer des paramètres tels que la capacité effective (C_{eff}) (F), la résistance de l'électrolyte (R_e) (Ω) et la résistance de transfert de charge R_{tc}(Ω) **[17]**.

L'impédance d'un système électrochimique, représentée dans les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface métal/électrolyte tel que la formation d'une double couche, les réactions de transfert électronique voire les processus de transport de masse, correspond à une gamme de fréquence différente. Le circuit électrique équivalent (CEE) **(Figure II-10)** est ainsi constitué de divers composants. Certains peuvent être assimilés à de véritables composants électriques, comme la résistance (R (Ω)), le condensateur (capacité – C (F)) ou même la bobine (inductance – L (H)), pouvant être branchés en série et/ou en parallèle. D'autres composants plus complexes comme l'élément à phase constante (CPE) ou l'élément de diffusion de Warburg (W) ont été développés pour prendre en compte les différents phénomènes électrochimiques et de transfert de matière **[14].**

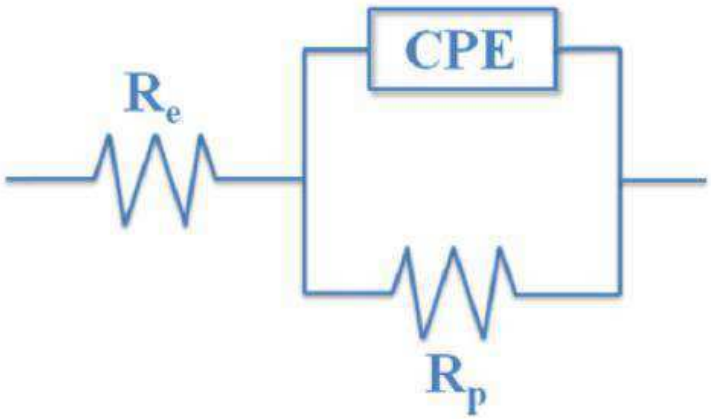


Figure II-10 : Exemple de schéma électrique pour un acier AISI 304L plongé dans une solution alcaline de carbonate à différentes concentration de NaCl **[29].**

Les paramètres du circuit électrique équivalent sont ajustés pour reproduire les résultats expérimentaux. Les composants et les valeurs de leurs caractéristiques obtenues permettront de mieux comprendre le système étudié.

L'analyse par l'utilisation de CEE constitue toutefois un désavantage de la SIE à cause des multiples choix de circuits et solutions possibles pour simuler des données expérimentales. Cela entretient l'ambigüité lors de leur l'interprétation. En effet, un CEE n'est pas unique. La même impédance peut être obtenue pour différents circuits équivalents, avec plusieurs éléments réarrangés de multiples façons et/ou avec des valeurs différentes. D'autre part, un circuit équivalent constitué d'un nombre fini d'éléments idéaux (R, L, C) peut-être inadapté pour modéliser la réponse du système complexe étudié **[26]**. De plus, ces CEE ne sont pas toujours compatibles ou interprétables avec la physique du système. L'interprétation des diagrammes d'impédance expérimentaux par l'intermédiaire d'un CEE doit alors respecter deux conditions essentielles **[13]** :

- tous les éléments du circuit doivent, quand cela est possible, avoir un sens physique rigoureux, associé aux propriétés physiques du système. En effet, le but n'est pas d'obtenir la meilleure courbe d'ajustement mais d'être capable de faire une interprétation fine des caractéristiques de l'interface.
- le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental, converger le plus possible vers les résultats expérimentaux et l'erreur ne doit pas introduire alors de caractère systématique en fonction de la fréquence.

II.3.2 Application de la spectroscopie d'impédance au cas d'une électrode bloquante idéalement polarisée

Le courant de transfert de charge, appelé aussi courant faradique, est provoqué par une réaction électrochimique à l'interface électrode/électrolyte. Une électrode à laquelle ne peut avoir lieu aucune réaction électrochimique, et par conséquent pour laquelle aucun courant faradique n'est mesurable à travers l'interface métal-solution quel que soit le potentiel imposé par un générateur extérieur, est appelée électrode bloquante (EB) **[19], [20].** Il s'agit d'un cas idéal où la création du courant s'effectue sans transfert d'électron entre les espèces chimiques. L'origine de ce courant, dit purement capacitif, est dû au comportement électrique de l'interface électrode/électrolyte, produit par une accumulation de charge **[20]**. Etant donné qu'aucun électron ne peut traverser l'interface d'une EB lorsque son potentiel varie, le comportement de cette électrode, dont la surface est considérée parfaitement plane (sans rugosité), peut être modélisé par un circuit équivalent R-C série, c'est-à-dire une résistance d'électrolyte Re branchée en série avec un condensateur de capacité interfaciale C

[20]. Selon la nature du matériau, cette capacité peut être une capacité de double couche et/ou de film d'oxyde, suivant la prépondérance des phénomènes.

Une résistance R n'introduit aucun déphasage entre la tension et le courant ; l'impédance complexe $Z_R(\omega)$ correspondante est donc égale uniquement à la composante réelle R :

$$Z_R(\omega)=R \qquad \textbf{(II-18)}$$

La capacité C répond systématiquement avec un déphasage de 90° entre le champ et le courant. Elle n'est donc caractérisée que par une composante purement imaginaire :

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \qquad \textbf{(II-19)}$$

L'impédance complexe du système R-C série est donc constituée d'une partie réelle Z' reliée à une résistance R, et d'une partie imaginaire Z'' reliée à une capacité C, et est exprimée selon :

$$Z(\omega) = Z_R(\omega) + Z_C(\omega) \qquad \textbf{(II-20)}$$

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{j\omega C} \qquad \textbf{(II-21)}$$

$$Z(\omega) = \mathrm{Re}(Z(\omega)) + j\ \mathrm{Im}(Z(\omega)) = Z' + j\ Z'' \qquad \textbf{(II-22)}$$

Le diagramme de Nyquist d'une électrode bloquante idéalement polarisable (EBIP) schématisée par un circuit R-C série est représenté sur la **Figure II-11**. D'après l'équation **(II-21)** l'impédance totale tend vers une résistance à haute fréquence (lorsque $\omega \to \infty$), et au contraire vers une capacité à basse fréquence (lorsque $\omega \to 0$). La représentation de l'impédance totale donne ainsi une droite verticale dont la partie à basses fréquences correspond au comportement capacitif de l'EBIP et celle à hautes fréquences tend vers le point correspondant à la partie réelle de Z : la résistance de l'électrolyte R **[30], [31], [32]**.

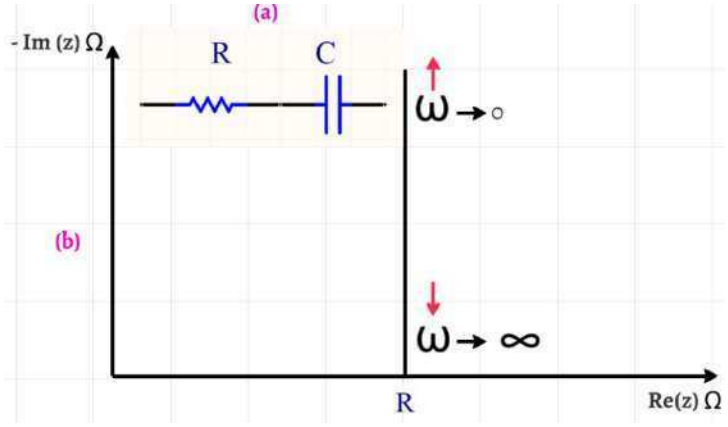


Figure II-11 : Schéma de circuit électrique équivalent **(a)** et diagramme de Nyquist **(b)** d'une électrode bloquante idéalement polarisée **[31], [32]**.

Le diagramme de Bode en module **(Figure II-12-(a))** correspondant à l'EBIP modélisé par un circuit RC série admet deux asymptotes : la première asymptote à basse fréquence de pente -1 permet de déterminer la valeur de la capacité via l'ordonnée à l'origine. La deuxième asymptote est horizontale (pente nulle) et donne accès à la valeur de la résistance. Dans la représentation de Bode en phase **(Figure II-12-(b))**, à haute fréquence, il n'y a que la résistance qui offre une contribution à l'impédance, ce qui explique l'angle de phase nulle. A basse fréquence, l'impédance tend vers une capacité et la phase vaut alors -90° **[32]**.

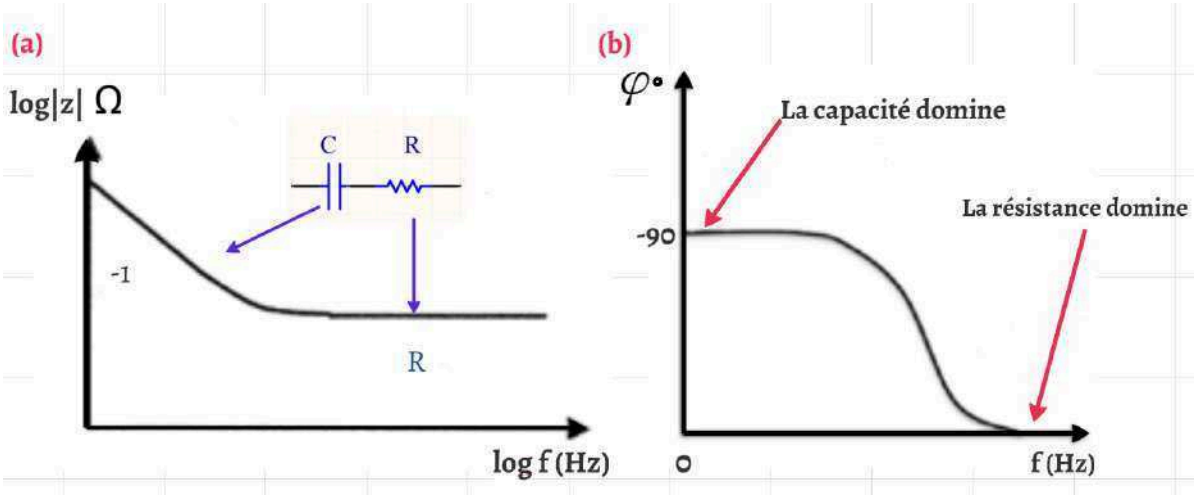


Figure II-12 : Impédance complexe d'un circuit RC en série selon **(a)** un Bode en module, **(b)** un Bode en phase (à droite) **[32]**.

Quoiqu'aucune électrode réelle ne se comporte comme une EB dans l'intégralité du domaine de potentiel, quelques systèmes électrode-solution peuvent être considérés dans un domaine limité de potentiel comme électrode bloquante idéalement polarisable, notamment

l'interface Hg/NaCl **[19]**. Une telle électrode sans la présence d'espèces réactives convient bien à l'étude de la double couche électrique.

III. Cellule et appareillages électrochimiques utilisés dans notre étude

Cette partie a pour objectif de présenter la cellule, le dispositif électrochimique ainsi que les conditions opératoires utilisées pour caractériser la double couche électrique se développant à l'interface solide/liquide 304L/NaCl. Le montage électrochimique utilisé est représenté sur la **Figure II-13**.

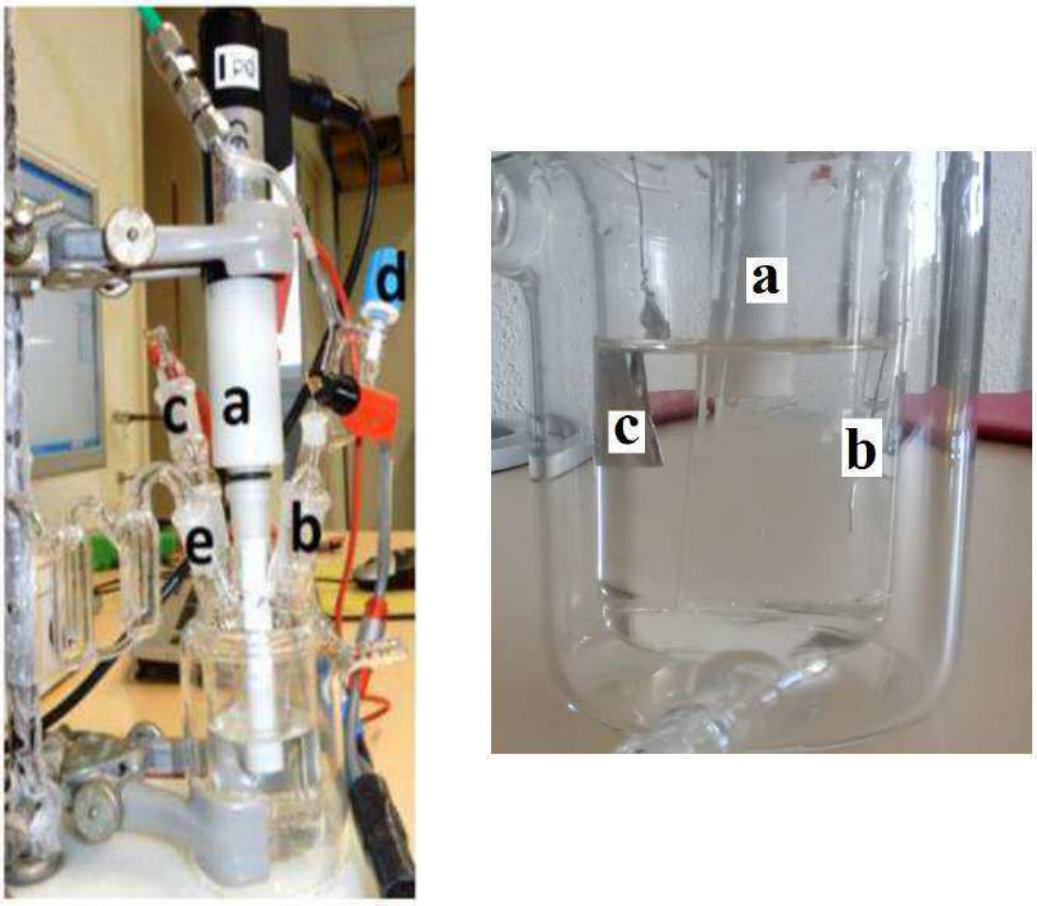


Figure II-13 : Dispositif expérimental à trois électrodes de notre étude, à droite le zoom de la cellule. **(a)** Électrode de travail **(b)** Électrode de référence Ag/AgCl **(c)** Contre-électrode.

Il s'agit d'une cellule électrochimique classique à trois électrodes immergées dans un électrolyte de chlorure de sodium (NaCl) à 0.01M dans le cas de référence. Cette cellule est cylindrique, en verre pyrex, d'une contenance de 100 mL, munie d'une double paroi

permettant une circulation d'eau afin de garder la température de la cellule constante à 17,0 ± 0,2°C, par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. Avant chaque mesure électrochimique, la cellule a été nettoyée à l'eau ultra pure bouillante puis à l'eau pure froide trois fois, rincée ensuite avec la solution électrolytique (NaCl). La cellule est composée :

(a) d'une électrode de travail constituée d'une pastille d'acier inoxydable austénitique 304L de diamètre 5 mm et d'épaisseur 4 mm, ce qui correspond à une surface géométrique exposée de 0.196 cm^2, serrée sur un connecteur métallique et isolée du milieu par un embout en Téflon **(Figure II-14)**. L'ensemble est disposé sur une électrode à disque tournant (EDT) munie d'un moteur relié à un contrôleur permettant de fixer la vitesse de rotation de l'axe de l'électrode (**Figure II-15)**. L'EDT est un système permettant de maitriser l'écoulement au voisinage de la surface de l'électrode (convection forcée). En effet, la rotation induit une aspiration forcée de la solution électrolytique depuis le centre jusqu'à la périphérie de l'électrode. Cela crée ainsi un mouvement en spirale permettant une alimentation en continu de l'interface par les porteurs de charge (champ de concentration constant).Les phénomènes de diffusion limitants sont ainsi évités et la capacité des électrodes est augmentée **(Figure II-14)**. Cependant, si la vitesse de rotation devient trop élevée, on passe d'un régime laminaire à un régime turbulent dont le traitement est beaucoup plus complexe. Afin de se limiter à un régime laminaire, la rotation de l'électrode a été fixée à ω_R = 1000 tours par minute. En effet, le calcul du nombre de Reynolds *R*e avec cette vitesse conduit à :

$$Re = \frac{U_m * D}{\upsilon} \qquad \textbf{(II-23)}$$

Sachant que $$U_m = r \times \omega_R \times 0.10472 \qquad \textbf{(II-24)}$$

U_m (m/s) : Vitesse linéaire d'écoulement

D (m) : Diamètre de disque

ν ($m^2.s^{-1}$) : Viscosité cinématique de l'eau

ω_R (rpm) : Vitesse angulaire ou pulsation

r (m) : Rayon du disque

Dans notre cas**,** ν étant de 10^{-6} $m^2.s^{-1}$, D = 5 mm et r = 2.5 mm donc R_e = 1300. Ainsi l'écoulement dans nos conditions expérimentales reste laminaire (R_e <2000)

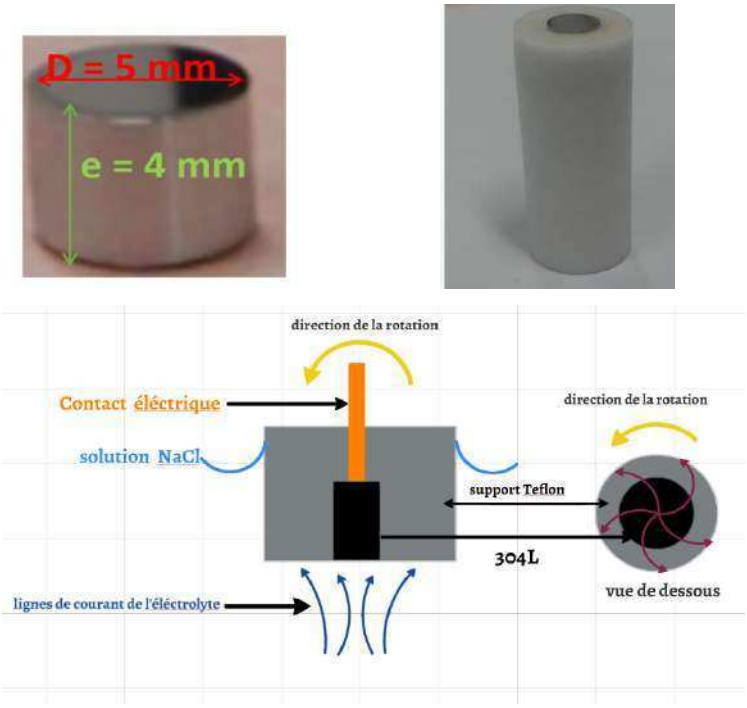


Figure II-14 : Photo d'un échantillon d'acier 304L seul et échantillon inséré dans le porte échantillon et schéma du porte échantillon.

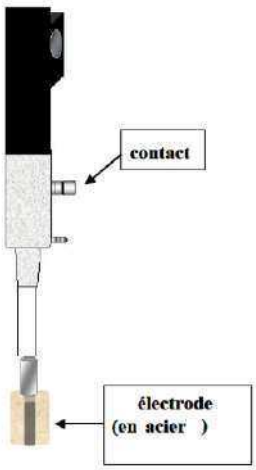


Figure II-15 : Schéma de l'électrode à disque tournant (EDT).

Avant d'introduire l'électrode de travail dans la cellule électrochimique et dans le but d'obtenir des essais électrochimiques reproductibles, l'électrode 304L a été polie mécaniquement à l'aide de disques abrasifs diamantés de granulométrie décroissante (de grade allant de 500 à 2000) puis avec des pâtes de diamant dont les particules ont un diamètre décroissant de 6 jusqu'au 1/4 µm. Le rinçage de l'échantillon est requis à chaque changement de grade afin d'éviter que des particules de grand diamètre ne polluent le stade

de polissage à plus faible granulométrie. Pour éliminer les résidus de polissage, l'échantillon est finalement lavé au bain à ultrasons avec une solution dégraissante (RBS), nettoyé à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée et enfin à l'éthanol. Il est ensuite séché avec un jet d'azote **(Figure II-16)**. L'échantillon est fixé par la suite sur l'EDT puis plongé rapidement dans l'électrolyte.

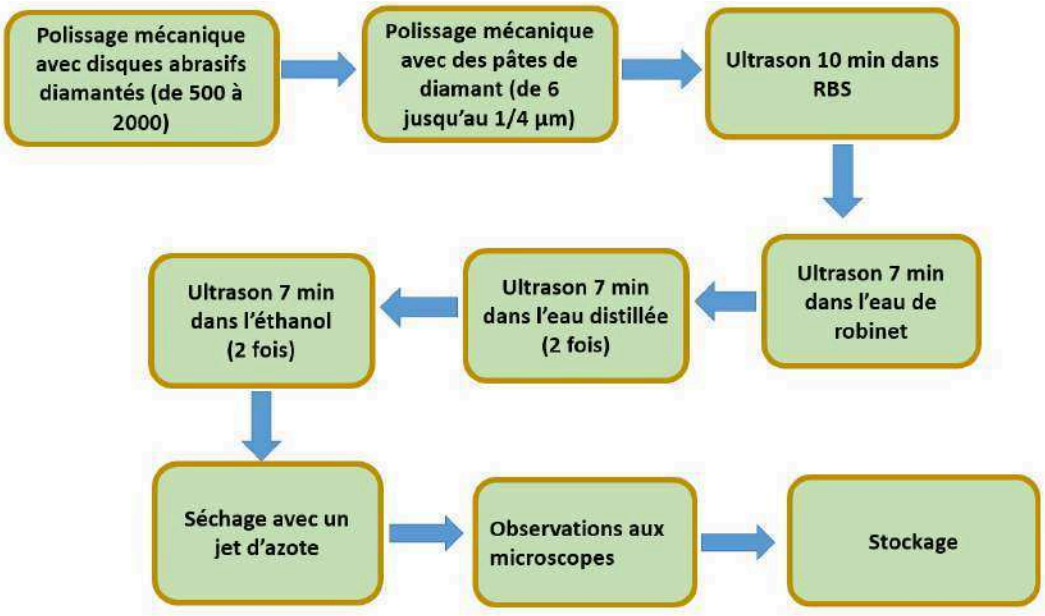


Figure II-16 : Récapitulatif du processus de polissage.

(b) d'une électrode de référence Ag/AgCl, préparée au laboratoire, possédant un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément connu à l'électrode de travail. Cette électrode de référence est obligatoire car le potentiostat ne peut contrôler qu'une différence de potentiel entre deux électrodes. L'électrode Ag/AgCl est composée d'un fil d'argent oxydé en surface. Cette électrode est produite par une réaction électrochimique contrôlée**.** Son potentiel évolue avec la variation des concentrations en ions chlorures selon la loi de Nernst. Afin de vérifier la stabilité de l'électrode de référence, s'assurer d'un contrôle efficace du potentiel de l'électrode de travail et de pouvoir comparer ainsi les expériences entre elles, son potentiel a été mesuré par rapport à une électrode ECS au calomel saturé en KCl. Son potentiel par rapport à l'ECS est de -0.042 V vs. ECS. Des variations inférieures à 5 mV (6%) ont été notées. Un changement régulier de l'électrode de référence est nécessaire pour éviter un problème de vieillissement entrainant ainsi des mesures faussées.

(c) d'une contre-électrode en Platine assurant le passage du courant vers le circuit extérieur. Elle est dotée d'une surface plus importante que l'électrode de travail (2 cm²) afin de ne pas limiter le passage de courant. La contre-électrode est composée d'un matériau noble pour éviter les problèmes de corrosion et empêcher la production d'espèces à sa surface pouvant atteindre l'électrode de travail et y engendrer des réactions parasites.

(d) d'un dégazeur qui permet de désoxygéner la solution par un faible débit d'azote N_2 afin de travailler en milieu inerte.

(e) d'un bulleur à la sortie de la cellule permettant de contrôler le débit de gaz injecté dans la cellule.

Les trois électrodes sont reliées à une chaîne de mesure de marque Solartron® composée d'un multi-potentiostat/galvanostat 1480, capable de fonctionner dans la gamme de fréquence 10^{-3} Hz – 1 MHz et de délivrer une tension sinusoïdale d'amplitude ajustable entre 0 et 300 mV, couplé à un analyseur de fréquence Solartron 1260. L'ensemble du dispositif est piloté par le logiciel ZPlot® pour la spectroscopie d'impédance et CorrWare® pour les autres mesures électrochimiques. L'ajustement des diagrammes expérimentaux d'impédance en utilisant des circuits électriques équivalents a été réalisé à l'aide du logiciel Zview® en se basant sur le principe de la méthode des moindres carrés non linéaires. Le potentiostat impose une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et la mesure de courant se fait entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Cette configuration trois électrodes permet ainsi de contrôler avec précision le potentiel de l'électrode de travail.

Rappelons que l'électrode 304L polie mécaniquement jusqu'au ¼ de micron plongée dans une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl dont la concentration molaire est égale à 0.01M est appelé cas de référence pour notre étude.

L'électrolyte utilisé, dans le cas de référence, est une solution de chlorure de sodium (NaCl) de concentration 0.01M et de pH égal à 6±0.5 à T=20°C, préalablement désaérée par barbotage à l'azote pendant 20 min pour réduire la teneur en oxygène dissous. La circulation d'azote au bord de la surface libre de la solution est maintenue pendant toute la durée de la mesure. Les solutions sont préparées avec de l'eau déionisée fournie par une installation super Q MILLIPORE dont la résistivité initiale est égale à 18 MΩ.cm.

Toutes les mesures électrochimiques présentées dans ce présent manuscrit ont été réalisées en mode potentiostatique. Les paramètres d'acquisition en SIE sont : un potentiel

appliqué dans le cas de référence, égal à 0 V vs Ag/AgCl avec une amplitude de perturbation sinusoïdale de ±10 mV. Les fréquences balayées sont comprises entre 0.1 Hz et 10^4 Hz (des basses aux hautes fréquences) avec une précision de 100 points /décade. Quant à la voltammétrie, les paramètres de mesure sont : un balayage en potentiel réalisé de -0.1 V jusqu'à +0.1 V dans le cas de référence avec une vitesse de balayage de 20 mV/s et avec un échantillonnage de 2 mV/points. Le nombre de cycle d'acquisition est fixé à 5. Des mesures de répétabilité et de reproductibilité ont été réalisées pour vérifier la stabilité du système pendant le temps de mesure.

IV. Test de validité des mesures sur un circuit électrique

Pour pouvoir vérifier la chaîne de mesure et valider ainsi les mesures expérimentales, la cellule électrochimique a été remplacée par un circuit électrique R-C dont on connaît parfaitement le comportement. Le circuit de test est composé d'une simple résistance R(Théorique) =1000 +/- 20Ω mise en série avec une capacité C (Théorique) = 10^{-6} ±3*10^{-8} F **(Figure II-17-a).** Les essais de validation sont effectués par SIE et CV dans les conditions expérimentales décrites au paragraphe précédent. Les grandeurs caractéristiques de résistance et capacité expérimentales sont obtenues à l'aide d'un circuit électrique équivalent (CEE) identique au circuit de test (Z=R+1/jωC) **(Figure II-17-b-c-d-e)**. Les résultats sont répertoriés dans le **Tableau** II-3 et présentent des valeurs identiques (aux incertitudes près) aux caractéristiques théoriques du circuit test. Cela permet donc de valider la chaine de mesure pour les deux techniques de caractérisation, la CV et la SIE. Il convient ainsi d'insister sur le fait qu'un circuit électrique équivalent est exact lorsqu'il valide ces deux techniques simultanément. Une fois défini, un circuit équivalent permet de remonter « facilement » aux grandeurs caractéristiques des phénomènes physico-chimiques se déroulant à l'interface métal/électrolyte. Dans un système réel, le comportement de cette interface peut toutefois être très complexe avec plusieurs phénomènes couplés. Par conséquent, il est nécessaire de choisir le CEE avec précaution et rigueur pour pouvoir appréhender au mieux le comportement de l'interface.

Tableau II-3 : Paramètres théoriques et ceux obtenus par ajustement à l'aide du circuit électrique équivalent à partir des diagrammes d'impédance tracés à 0 V vs. Ag/AgCl.

	Capacité (F)	**Résistance (Ω)**
Théorique (Circuit)	$10.00^{-6} \pm 3*10^{-8}$	1000 ±20
Exp SIE 0.5- 10^4 Hz	$(9.00 \pm 0.02)*10^{-7}$	1000 ±2
Exp CV	$(9.00 \pm 0.02)*10^{-7}$	1000 ±2

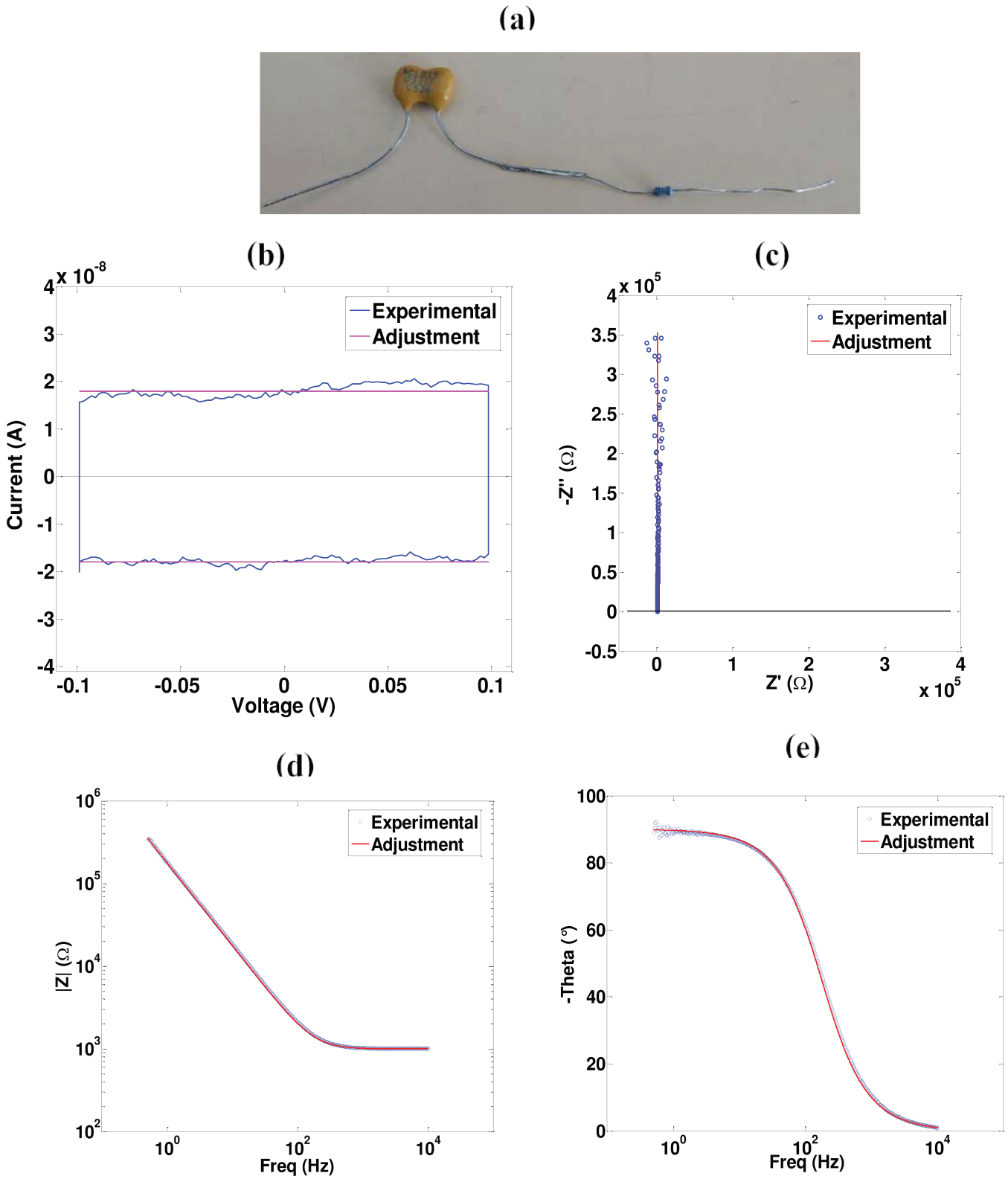


Figure II-17 : Données des mesures de l'impédance et du courant obtenues avec le circuit de test RC série et ajustement des valeurs expérimentales : **(a)** photo du circuit **(b)** Voltammogramme cyclique ; **(c)** Diagramme de Nyquist ; Diagramme de Bode **(d)** en module et **(e)** en phase.

Ce chapitre s'est concentré sur la présentation des méthodes physiques de caractérisation et préparation du matériau et des méthodes électrochimiques de caractérisation de l'interface solide-liquide adaptées au matériau d'étude. L'utilisation d'une méthode originale d'électrisation par écoulement sera présentée au chapitre V.

Le croisement de ces méthodes a permis de dégager des grandeurs caractéristiques de l'interface acier inoxydable (film passif)/solution de NaCl : c'est l'objet du chapitre suivant (**chapitre III**).

V. Références bibliographiques

[1] C. Cibert, Fondamentaux D'Optique Et D'Imagerie Numerique A L'Usage Des Microscopistes, Livre, 2005.

[2] A. Cornet, J. P. Deville, Physique et ingénierie des surfaces, Livre, 1998.

[3] J. P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Livre, 1997.

[4] J. L. Martin, G. Armand, Caractérisation expérimentale des matériaux. II, Analyse par rayons X, électrons et neutrons, Livre, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1998.

[5] J. Faerber, Microscopie électronique à balayage-Microanalyse X par sonde électronique, Cours master 2, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, 2004

[6] F. Mege, AFM à contact résonant : développement et modélisation, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2011.

[7] I. Lucas, Réactivité de nanoparticules aux interfaces chargées : phénomènes électrocinétiques à l'échelle nanométrique : transfert électronique en milieu colloïdal, Thèse de Doctorat, Université Paris 6, 2007.

[8] A. Benatmane, Développement de la microscopie interférométrique pour une meilleure analyse morphologique des couches minces et épaisses des matériaux semi-conducteurs et optiques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2002.

[9] P. K. Hansma, J. P. Cleveland, M. Radmacher, D. A. Walters, P. E. Hillner, M. Bezanilla, M. Fritz, D. Vie, H. G. Hansma, Tapping mode atomic force microscopy in liquids, Appl. Phys. Lett., vol. 64, n° 13, p. 1738‑1740, 1994.

[10] Y. Martin, C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe, Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-Å scale, J. Appl. Phys., vol. 61, n° 10, p. 4723‑4729, 1987.

[11] R. Moulart, Développement et mise en œuvre d'une méthode de mesure de champs de déformation à l'échelle micrométrique, Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2007.

[12] F. Dettoni, Développement de procédés de mesure spatialement résolue de la nano-topographie sur distances centimétriques : application au polissage mécano-chimique, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2006.

[13] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse de Doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.

[14] S. Joly Marcelin, Etude de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable martensitique : utilisation d'une cellule à couche mince, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2012.

[15] L. Timperman, Matériaux electrocatalytiques nanostructurés pour la réduction de l'oxygène moléculaire et tolérants aux polluants, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2010.

[16] Ronald Hesse, Unifit for Windows 2010, Unifit Scientific Software GmbH

[17] J. Ntienoue, Etude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens, Thèse de Doctorat, Université des Antilles et Guyane, 2013.

[18] C. Christophe, Intégration de microcapteurs électrochimiques en technologies Silicium et Polymères pour l'étude du stress oxydant : application à la biochimie cutanée, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2010.

[19] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2001.

[20] M. H. Lechasseur, Développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse (MnO_2) pour application dans une supercapacité électrochimique, Mémoire, Université de Québec à Montréal, 2010.

[21] Y. Dandeville, Analyse thermique et électrochimique de supercondensateurs carbone-MnO2 en milieu aqueux, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2012.

[22] Damien Féron, Contribution à l'étude des phénomènes de biocorrosion des matériaux métalliques, Habilitation à Diriger des Recherches, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004

[23] G. Godillot, Electrodes pour supercondensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs, Université Bordeaux 1, 2012.

[24] T. Audichon, Synthèse et caractérisation de matériaux électrocatalytiques : activation anodique de l'eau dans un électrolyseur PEM, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2006.

[25] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, Electrochromism: Fundamentals and Applications, Livre, 2008.

[26] V. F. Lvovich, Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena. John Wiley & Sons, 2015.

[27] Dieter Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux, Livre, vol. 1, 1993.

[28] L. Freire, M. J. Carmezim, M. G. S. Ferreira, M. F. Montemor, « The electrochemical behaviour of stainless steel AISI 304 in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides, Electrochimica Acta, vol. 56, n° 14, p. 5280‑5289, 2011.

[29] S. Fajardo, D. M. Bastidas, M. Criado, J. M. Bastidas, « Electrochemical study on the corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel in carbonated alkaline solution in the presence of chlorides », Electrochimica Acta, vol. 129, p. 160‑170, 2014.

[30] O. Squillace, Membranes biomimétiques fluides ancrées sur électrodes ultra-planes, Thèse de Doctorat, Université du Maine, 2016.

[31] E. H. Aglzim, Caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge : evaluation de l'influence de l'humidité, Thèse de Doctorat, Université de Henry Poincare, 2009.

[32] P. Fabry, Capteurs électrochimiques. Fonctionnement, utilisation, conception. Cours et exercices corrigés, Livre, 2008.

Chapitre III : Caractérisation de l'interface de référence 304L (film passif)/NaCl (0.01M)

[La créativité est contagieuse. Faites la tourner – Albert Einstein]

Sommaire

I. Caractérisations physico-chimiques de l'état de surface de référence de l'acier inoxydable austénitique 304L 799

I.1 Observations de la morphologie de la surface de référence de l'échantillon 304L 799

I.2 Surface réelle ou surface géométrique ? 822

I.3 Analyse chimique 833

I.3.1 Spectrométrie de rayons X par dispersion d'énergie (EDS) 833

I.3.2 Spectrométrie de photoélectrons X (XPS) 844

II. Étude électrochimique 888

II.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP) 888

II.2 Influence de l'excitation des mesures électrochimiques sur la stabilité de l'interface 888

II.3 Caractérisation de l'interface de référence par voltammétrie cyclique 911

II.3.1 Choix du potentiel 911

II.3.2 Répétabilité et reproductibilité des mesures obtenues par voltammétrie cyclique 944

II.3.3 Modèles d'ajustement des voltammogrammes cycliques 977

II.3.4 Influence de la vitesse de variation linéaire de potentiel 1022

II.3.4.1 Analyse de données dans l'hypothèse où ir=0 1033

II.3.4.2 Analyse en considérant un courant faradique 1055

II.3.5 Évaluation des charges stockées à l'interface de référence 304L/NaCl 1088

II.4 Caractérisation de l'interface de référence par spectroscopie d'impédance électrochimique 1111

II.4.1 Confirmation du choix de potentiel de travail 1111

II.4.2 Reproductibilité et répétabilité 1122

II.4.3 L'élément à phase constant (CPE) 1144
II.4.3.1 Différentes définitions du CPE 1144
II.4.3.2 Origine du comportement CPE 1155
II.4.3.2.1 Distribution surfacique 1166
II.4.3.2.2 Distribution normale (volumique) 1177
II.4.3.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique locale 1188
II.4.3.3 Détermination graphique des paramètres CPE (Q, α) 1199
II.4.3.4 Différentes approches pour la détermination de la capacité effective (C_{SD}, C_B, C_{H-M} et C_{L-P}) à partir des paramètres CPE 12020
II.4.3.4.1 Utilisation directe de Q dans le cas d'une distribution simple (SD) 12020
II.4.3.4.2 Formule de Brug (B): fréquence caractéristique de l'admittance [36] 12020
II.4.3.4.3 Distribution normale : Formule de Hsu et Mansfeld (H-M)) et fréquence caractéristique de l'impédance [48] 12020
II.4.3.4.4 Distribution normale : Modèle loi puissance (L-P) 1211
II.4.4 Circuit électrique équivalent proposé pour analyser les données d'impédance à l'interface 304L (film passif) / NaCl 1222
II.4.5 Détermination de la capacité effective par les différentes approches précédemment définies 1299
II.4.6 Validation du modèle de la CPE par comparaison de l'épaisseur du film passif 1311
II.5 Étude comparative des capacités effectives obtenues par la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique 1366
III. Conclusion 1377
IV. Références bibliographiques 1388

Ce chapitre est consacré à la présentation de la mise au point d'une méthodologie de caractérisation électrochimique de l'interface « de référence » 304L (film passif) / NaCl (0.01M) permettant l'obtention d'une meilleure connaissance du comportement électrochimique de l'acier inoxydable 304L en présence d'ion chlorure (0.01M). Ainsi, la capacité effective et la densité surfacique de charge de l'interface seront évaluées par voie électrochimique en utilisant les méthodes de spectroscopie d'impédance (SIE) et de voltammétrie cyclique (CV). Pour caractériser l'état initial du film passif avant immersion dans la solution électrolytique, la surface de l'acier 304L a tout d'abord été analysée par diverses caractérisations physico-chimiques : MEB, AFM, WLI et XPS. Rappelons que les surfaces des échantillons d'acier 304L étudiées dans le cadre de ce travail ont toutes été préparées par polissage sur disques abrasifs diamantés puis sur feutre imbibés de pâtes diamantées jusqu'à une granulométrie de ¼ µm **(**voir **Chapitre II–Figure II-16)**.

I. Caractérisations physico-chimiques de l'état de surface de référence de l'acier inoxydable austénitique 304L

I.1 Observations de la morphologie de la surface de référence de l'échantillon 304L

Les observations par MO, MEB, AFM et WLI de la surface de l'acier 304L poli jusqu'au ¼ µm, avant immersion dans la solution électrolytique, sont présentées sur la **Figure III-1.** Cette figure montre que l'état de surface de l'échantillon est relativement homogène sur tout son ensemble pour les 4 techniques. Un résultat similaire sur tous les échantillons préparés avec les mêmes procédures de polissage a été constaté. Selon les échantillons, quelques traces de rayures résiduelles peuvent encore être visibles aux différentes échelles d'observation. Les plus fines rayures sont en effet difficile à éviter avec le degré final de finition mécanique (pâte diamantée ¼ µm). Certains précipités (carbures, MnS…) de taille micrométrique ou nanométrique sont aussi visibles, par exemple en contraste sombre sur la **Figure III-1 (c)** ; ils peuvent créer l'apparition de rayures supplémentaires lors du polissage. La microstructure (grain) de l'acier n'est pas clairement visible avec ce degré de préparation sur ces premières analyses. Un travail de préparation plus fin et supplémentaire a permis de mettre en évidence des grains de quelques dizaines de micromètres **(Figure III-2 et Figure III-3).**

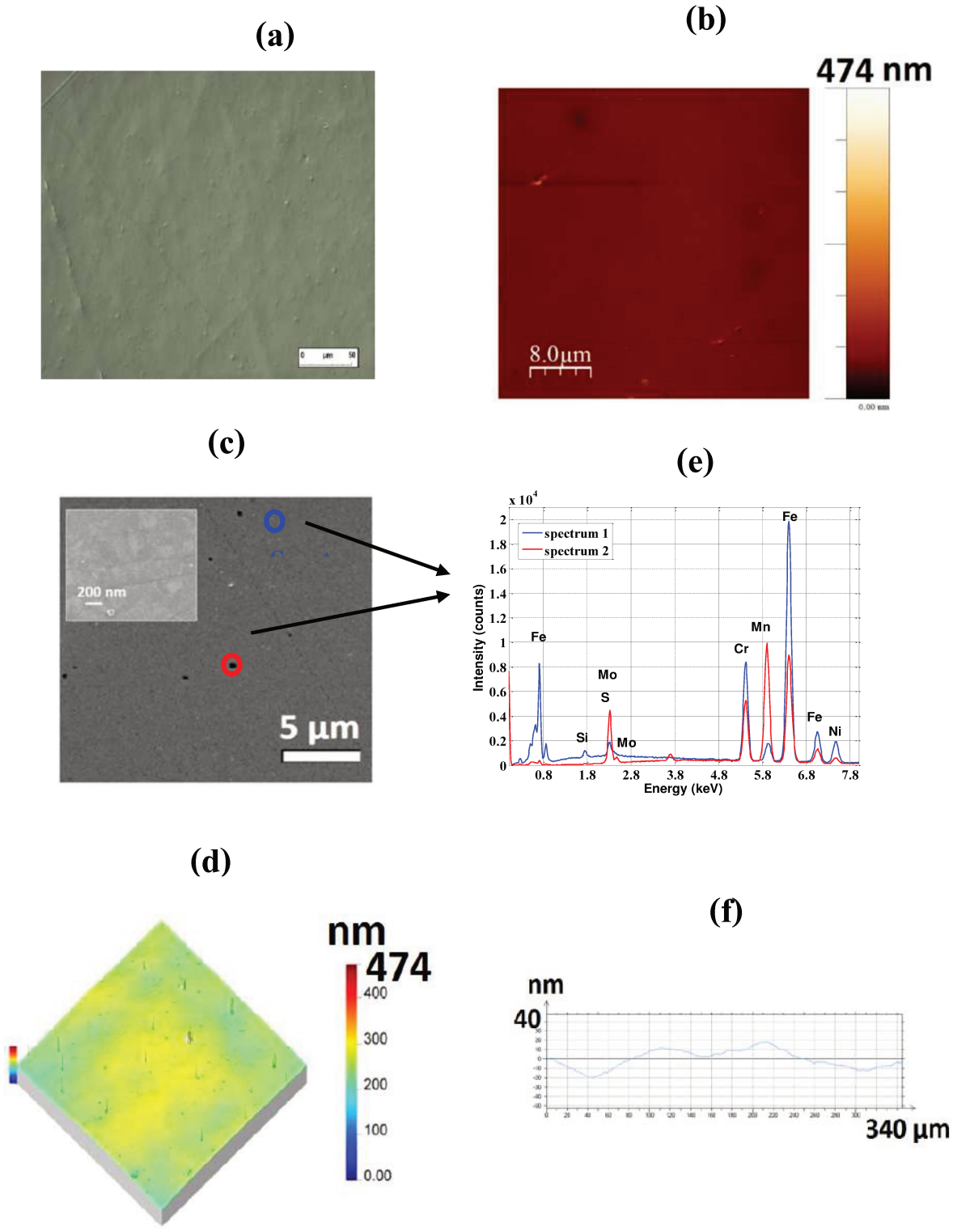


Figure III-1 : Topographie de surface du 304L réalisée par **(a)** MO, **(b)** AFM, **(c)** MEB (électron secondaire SE) et par **(d)** WLI, **(e)** spectres EDS sur un précipité **(spectre2)** et sur un grain de phase austénitique **(spectre 1)**, **(f)** profil topographique obtenu à partir d'une image topographique de WLI.

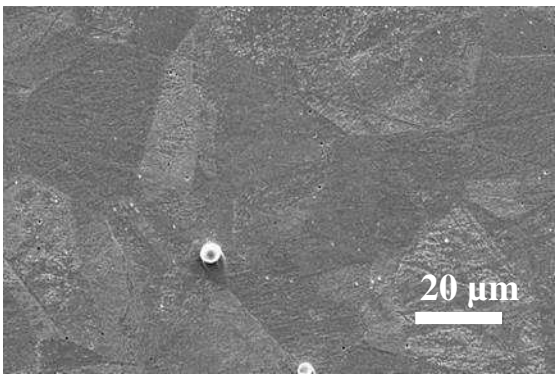


Figure III-2 : Micrographie MEB en SE du 304L après préparation de référence + 30 min de pulvérisation ionique (Ar^+, 1 keV, 30 min). La pulvérisation préférentielle selon l'orientation crystallographique des grains de la surface par les ions permet de les révéler.

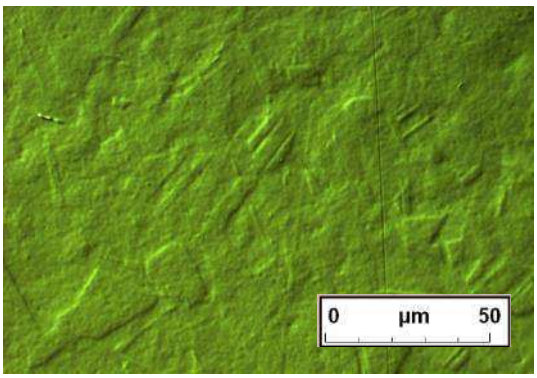


Figure III-3 : Micrographie optique (contraste Nomarsky) du 304L après préparation de référence + polissage OPAN : le contraste Nomarsky (contraste topographique) et la préparation à la solution OPAN d'alumine 10 nm neutre permettent de révéler les grains.

D'après les mesures faites par WLI **(Figure III-1 (d))** sur plusieurs échantillons préparés selon le protocole (jusqu'à la pâte diamantée ¼ µm), la surface de l'échantillon présente une rugosité (RMS) qui varie entre **15** et **35 nm** d'un échantillon à l'autre, avec une valeur moyenne de **25 ± 10 nm (Tableau III-1)**. La rugosité obtenue par la mesure AFM est plus faible (13 **±** 7 nm) principalement car la surface étudiée est plus petite : 0.12 mm² en WLI contre 0.0016 mm² en AFM

Tableau III-1 : Exemple de valeurs des rugosités RMS obtenues par WLI et AFM pour différents échantillons de 304 L au contact de l'air.

Echantillon	**RMS (WLI) (sur 350 x 350 µm²) (nm)**	**RMS (AFM) (sur 40 x 40 µm²) (nm)**
304L-#1	29	19
304L-#2	31	18
304L-#3	15	7
304L-#4	20	10

Obtenir une surface de rugosité plus faible aurait nécessité un polissage plus fin, de type mécano-chimique avec une solution de dispersion colloïdale de grains nanométriques (10 nm) d'alumine ou de silice. Les dispersions d'alumine usuellement employées au laboratoire pour la préparation des alliages métalliques OPA-A (acide) ou OPA–N (neutre) de marque Struers permettent en effet d'obtenir une rugosité plus faible (typiquement 10 nm) mais elles présentent deux inconvénients :

- le premier est qu'il s'agit d'un polissage mécano-chimique qui agit par voie mécanique mais aussi chimique, notamment pour la dispersion « acide » OPA-A. Les grains sont en effet facilement révélés **[1]** par une attaque différentielle selon leur direction cristallographique, ce qui limite la réduction de la rugosité (voir figure III-3). Comme notre étude consiste à suivre ultérieurement le comportement de la surface avec notre liquide de référence (solution NaCl), il a paru plus pertinent de limiter le plus possible ses interactions chimiques préalables avec une solution dont la composition chimique est, qui plus est, inconnue.
- le deuxième problème rencontré résulte d'un changement probable de la formule des solutions d'OPA par son fabricant qui a induit une quasi-impossibilité de nettoyer correctement la surface après le polissage. En effet, il s'est avéré impossible d'éliminer de façon complète toutes les particules nanométriques d'alumine de la surface ; ces dernières ont tendance à s'agréger et se « fixer » à la surface, quelle que soit la procédure de nettoyage envisagée.

Ainsi, pour choisir une surface de référence, il a paru plus pertinent de favoriser une bonne reproductibilité de la préparation/état de surface avec l'obtention d'une rugosité de 25 ± 10 nm.

I.2 Surface réelle ou surface géométrique ?

Contrairement aux liquides, la surface d'un solide n'est jamais plane. Ce dernier présente une certaine rugosité (25 nm en moyenne dans notre cas) qui implique que sa surface réelle est plus grande que sa surface géométrique. Ainsi la capacité effective de l'interface doit s'exprimer par rapport à cette surface réelle. Une estimation de cette surface a été alors faite par WLI pour 4 échantillons. Cette surface « réelle » dépend bien-sûr de la résolution latérale (échantillonnage latéral) et en hauteur de la technique WLI. Dans notre étude, nous pouvons remarquer que la différence entre la surface réelle (0.211

cm²) et géométrique (0.196 cm²) est faible, d'environ 8 % **(Tableau III-2)**. Ces valeurs étant très proches, il a été choisi d'exprimer les grandeurs surfaciques en utilisant la surface géométrique.

Tableau III-2 : Evaluation des surfaces géométriques et réelle par WLI pour différents échantillon de 304L au contact de l'air.

Echantillon	Surface géométrique (cm^2)	Surface réelle (cm^2)
304L-#1	0.196	0.211
304L-#2		0.211
304L-#3		0.210
304L-#4		0.211

I.3 Analyse chimique

I.3.1 Spectrométrie de rayons X par dispersion d'énergie (EDS)

L'analyse chimique de la surface par EDS **(Figure III-1 (e))** a déjà été présentée au **chapitre II** et correspond globalement aux spécifications du matériau ainsi qu'à l'analyse du lot fournie par le fournisseur. Rappelons que la taille de la poire d'interaction d'où proviennent les rayons X analysés en EDS est dans l'acier 304L de l'ordre de quelques centaines de nanomètre aux énergies d'accélération des électrons utilisées. Elle est donc plus représentative du matériau massif que de l'extrême surface.

La micrographie MEB de la **Figure III-1 (c)** fait apparaître des « tâches sombres » (mises en évidence par le cercle rouge) distribuées de façon aléatoire sur toute la surface. Ces inclusions ont une taille moyenne comprise entre 0.5 et 2 µm. Une analyse EDS effectuée sur ces inclusions (spectre 2 en rouge sur la **Figure III-1 (e)**) met en évidence la présence de zones riches en Mn, Mo et/ou S par rapport au spectre obtenu sur un grain de phase γ. Des tâches similaires ont été également observées par Freire et al **[2]** lors de l'étude du comportement électrochimique de l'acier inoxydable AISI 304 dans des solutions alcalines de NaOH + KOH en présence de chlorures. Elles ont été identifiées comme étant des sulfures de manganèse MnS.

I.3.2 Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

Pour l'analyse XPS, des spectres généraux (Survey) ainsi que des spectres à haute résolution ont été réalisées afin de déterminer la composition chimique des films d'oxydes formés à la surface de l'acier 304L au contact de l'air. Aucune autre préparation (de type nettoyage par pulvérisation ionique) de la surface que le nettoyage post-polissage (éthanol) n'a été réalisée pour obtenir une analyse reflétant au plus près l'état de notre surface de référence. Les mesures ont été faites dans un intervalle de 48 heures après la préparation de la surface. Un exemple typique des spectres XPS du fer (Fe $2p_{3/2}$), du chrome (Cr $2p_{3/2}$), de l'oxygène (O 1s) et du carbone (C 1s) est reporté dans la **Figure III-4**. Les paramètres utilisés pour la déconvolution des spectres XPS ainsi que les analyses quantitatives des éléments présents dans les films passifs sont présentés dans le **Tableau III- 3.**

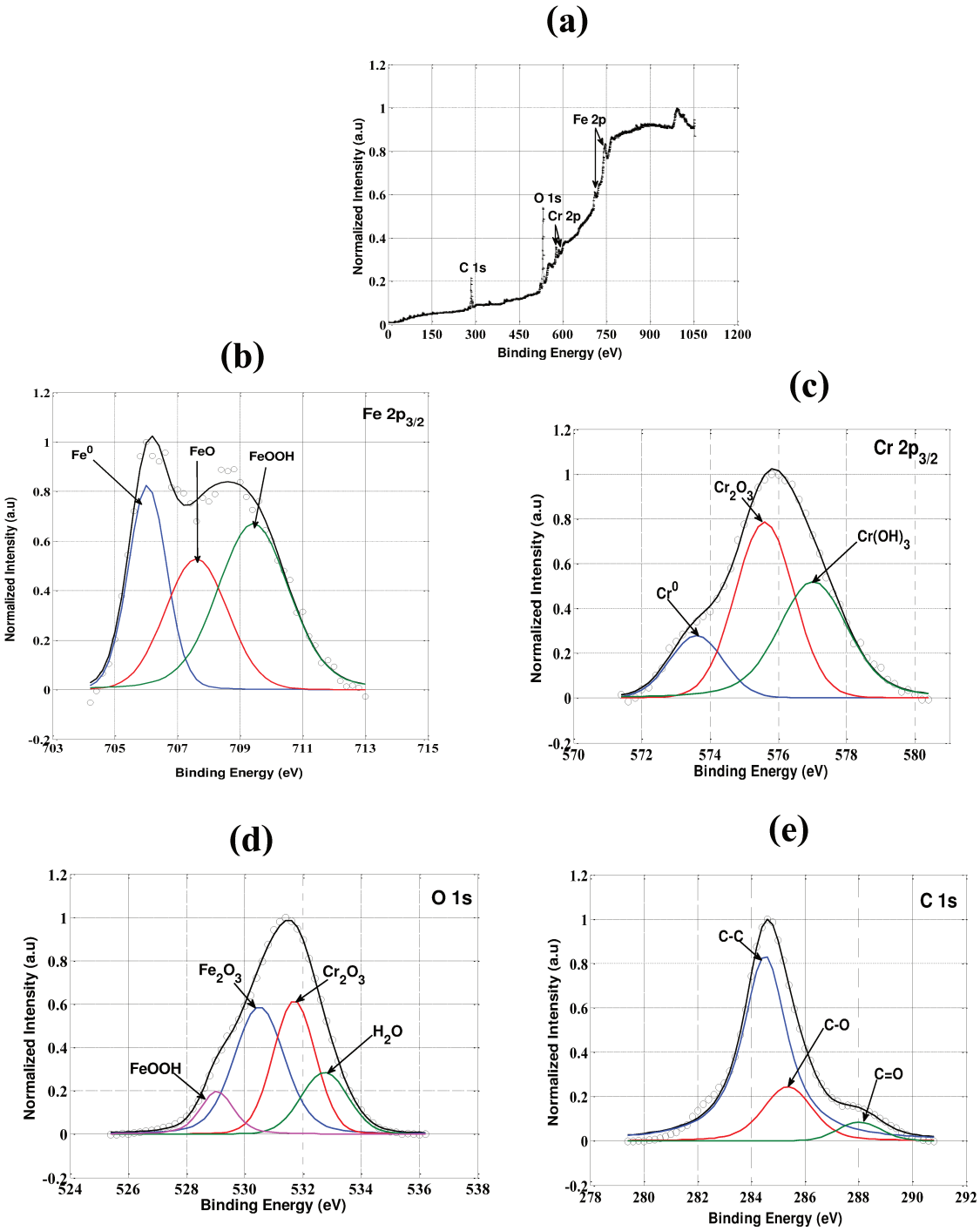


Figure III-4 : Spectre XPS survey **(a) et e**xemple d'ajustement des spectres XPS de **(b)** Fe $2p_{3/2}$, **(c)** Cr $2p_{3/2}$, **(d)** O 1s et **(e)** C 1s obtenus à la surface du 304L simplement mis au contact de l'air après le polissage de référence.

Tableau III- 3 : Paramètres utilisés pour la déconvolution des spectres XPS, compositions déduites en éléments et ratios Fe/Cr obtenus pour l'acier 304L mis au contact de l'air après le polissage de référence.

Eléments	Espèces détectées	Energie de liaison (eV)	Aire du pic (cps.eV)	(at.%)	Total (%)
Fe $2p_{3/2}$	Fe^0 (métal)	706.1	1995.4	0.73	1.69
	FeO	707.6	2037.2	0.40	
	FeOOH	709.4	3168.3	0.58	
Cr $2p_{3/2}$	Cr^0 (métal)	573.6	1302	0.56	3.78
	Cr_2O_3	575.6	3975	1.72	
	$Cr(OH)_3$	577	3433	1.50	
O 1s	FeOOH	529.1	4521	4.94	52.25
	Fe_2O_3	530.5	19194.7	20.95	
	Cr_2O_3	531.7	15752	17.20	
	H_2O	532.7	8184.3	9.16	
C 1s	C-C	284.5	12201.4	31.34	42.28
	C-O	285.4	3323.9	8.54	
	C=O	288.1	934.8	2.40	
ratio Fe-total/Cr-total	0.45				
Epaisseur de film passif (δ_f) (nm)	**3 ± 1**				

Sur le spectre XPS « survey », seuls les éléments Fe, Cr, O et C peuvent être clairement distingués. La prépondérance des éléments (C, O) est naturellement relative à la pollution organique de la surface inévitable dans le mode de préparation utilisé (mise sous air pendant plusieurs heures de la surface, pas de pulvérisation préparatoire). Les autres composants de l'alliage (Ni, Mn…) ne sont pas suffisamment visibles en dehors du bruit de fonds pour envisager une exploitation correcte. Leur faible signal s'explique par un taux dans le matériau relativement faible (quelques % at.), une pollution organique relativement importante à la surface qui écrante le signal (par rapport à ce qui a pu être observé par d'autres auteurs) mais aussi par une participation moindre à la couche d'oxyde natif sondée par l'XPS. En effet, le nickel devrait apparaître à ~ 800 eV en énergie de liaison. Cependant, dans notre cas d'étude, le signal Ni est assez bas. Selon Lucien et al

[3], le nickel est aussi probablement masqué par les pics Auger des autres oxydes métalliques dominants.

En s'appuyant sur la déconvolution des spectres, le film passif formé à la surface du 304L au contact de l'air est composé d'oxydes (FeO, Fe_2O_3, et Cr_2O_3) et d'hydroxydes (FeOOH et $Cr(OH)_3$) des deux éléments métalliques principaux, le Fe et le Cr **[4], [5], [6]**.

On constate, dans l'analyse quantitative (hors contaminants carbonés), une prépondérance du Chrome (3.78 % at) sur le Fer (1.69 % at) dans la couche sondée par l'XPS, avec un ratio Fe/Cr (toutes contributions confondues) de 0,45 contre une valeur (théorique) de 3,9 pour le matériau massif selon l'analyse EDS. Cela traduit le rôle primordial du chrome dans l'élaboration de la couche d'oxyde native et passive des aciers inoxydables.

Naturellement, pour les éléments Fe et Cr, les contributions métalliques (Fe^0, Cr^0) sont bien plus faibles que les contributions d'oxydes ou d'hydroxydes ; c'est particulièrement vrai pour le chrome avec près de 85% sous forme Cr^{III} contre 15% sous forme Cr^0.

La proportion entre oxydes et hydroxydes est assez équilibrée pour chaque élément (Fe et Cr), dans un intervalle d'environ 40-60%.

Il est à noter que, sans nettoyage ionique des contaminants de la surface, nous n'avons pas cherché à identifier de façon très précise les différentes contributions aux déplacements chimiques, ce qui conduit à des pics simulés de largeur relativement importante (typiquement 1 à 2 eV). Ainsi le fait d'avoir une contribution de l'hydroxyde pour le Fe plus importante (environ 60% du Fe^{III}) et au contraire moins importante pour le Cr (environ 47% du Cr^{III}) peut ne pas être significatif.

Dans l'hypothèse d'une contribution Fe^0 et Cr^0 venant du matériau massif sous la couche passive et de contributions oxydes et hydroxydes venant de la couche passive, l'épaisseur de la couche passive (**chapitre II-Equation II-2**) correspond environ à 3 ± 1 nm. L'incertitude donnée ici vient des différentes hypothèses possibles sur la nature des oxydes et hydroxydes (notamment sur leur masse volumique).

II. Étude électrochimique

II.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

La **Figure III-5** montre l'évolution sur quelques heures du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable 304L immergé préalablement dans une solution NaCl (0.01 M) pendant différentes durées. On remarque une augmentation globale de l'OCP en fonction du temps. Un fait remarquable est la présence de fortes fluctuations et une non-stabilisation de ce potentiel même après 3 jours d'immersion. Ainsi, le temps requis pour atteindre l'état stationnaire est relativement long. La stabilisation de l'OCP à une valeur de 0.075 V vs Ag/AgCl n'a été ici vérifiée qu'après 2 mois d'immersion. Un suivi de l'évolution de l'OCP à différents temps intermédiaires entre 3 jours et 2 mois est nécessaire pour savoir exactement en combien de temps la stabilisation de l'OCP se produira. Cette manipulation n'a pas été faite au cours de ce travail mais ce résultat laisse à penser que la constante de temps pour la stabilisation de l'interface est de l'ordre au minimum de plusieurs jours. Pour l'essai après 2 mois d'immersion, on peut constater que l'OCP évolue entre -0.1 et 0.075 V vs Ag/AgCl au cours des 6 premières heures (21600 s) et se stabilise autour des 0.075 V sur les 25 autres heures de mesures (115000 s). On pourra noter que les mesures électrochimiques réalisées au point de référence 0 V vs Ag/AgCl sont alors proches de la valeur de stabilisation de l'OCP.

II.2 Influence de l'excitation des mesures électrochimiques sur la stabilité de l'interface

Afin de vérifier l'influence des méthodes de mesures électrochimiques sur la stabilité de l'interface, une mesure d'une spectroscopie d'impédance suivie d'une voltammétrie cyclique a été répétée trois fois consécutivement sur l'échantillon 304L immergé dans une solution de NaCl (0.01 M). Le séquençage est le suivant SIE_1 à t = 0 s, CV_1 à t = 25 min, SIE_2 à t = 30 min, CV_2 à t = 55 min, et SIE_3 à t = 1h, CV_3 à t = 1h25 min, Les diagrammes obtenus sont présentés sur la **Figure III-6**. Les spectres d'impédance et les voltammogrammes cycliques sont quasiment superposables. La légère différence observée s'inscrit dans la reproductibilité des mesures et ne correspond pas à une évolution de l'interface significative pour ces deux techniques. On pourra conclure qu'au cours du temps de manipulations, l'interface 304L / NaCl (0.01M) est stable vis-à-vis de l'excitation des méthodes électrochimiques.

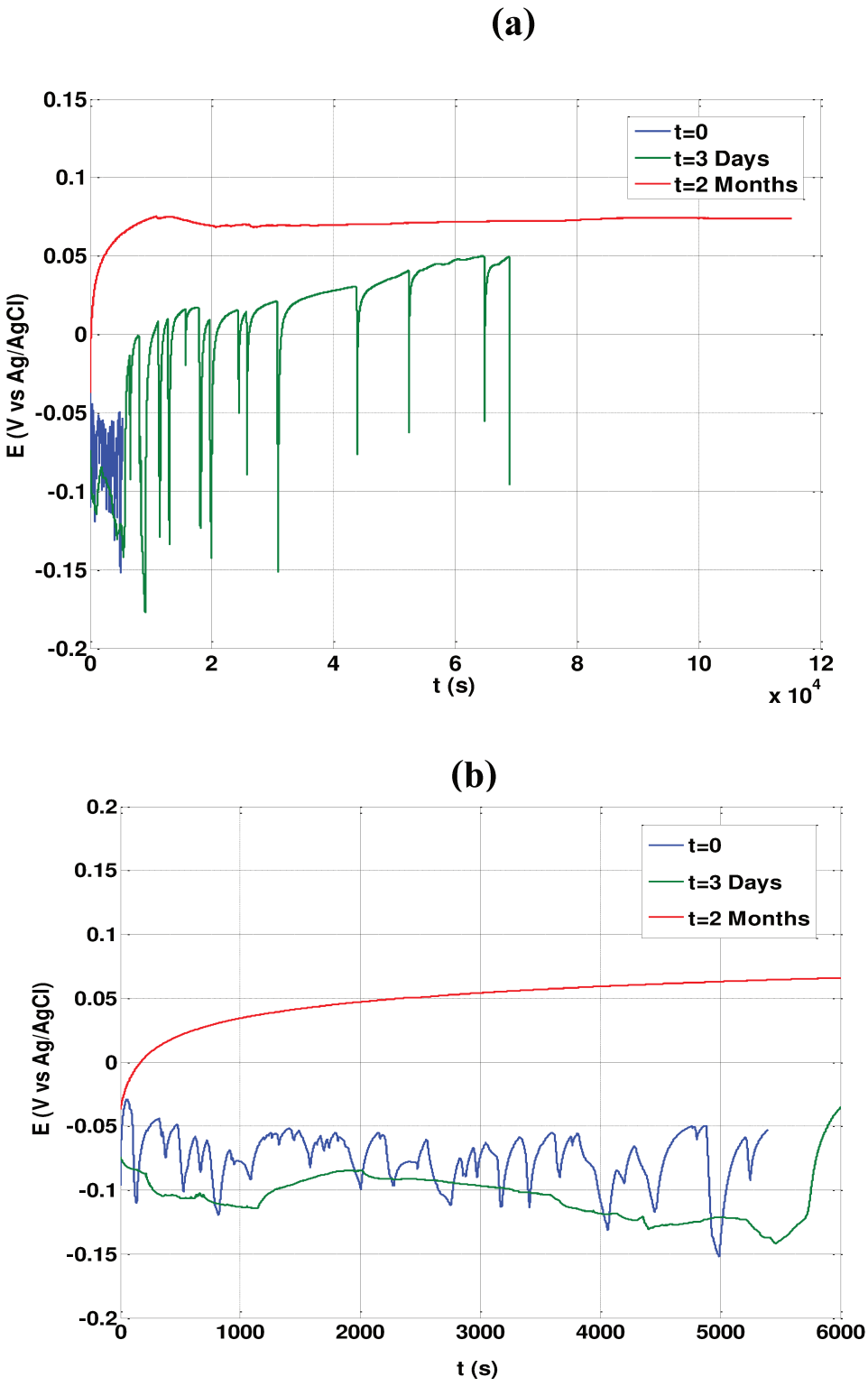


Figure III-5 : Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP) au cours du temps pour l'acier inoxydable 304L en solution NaCl (0.01M) pour différents temps d'immersion (a) superposition ; (b) Zoom.

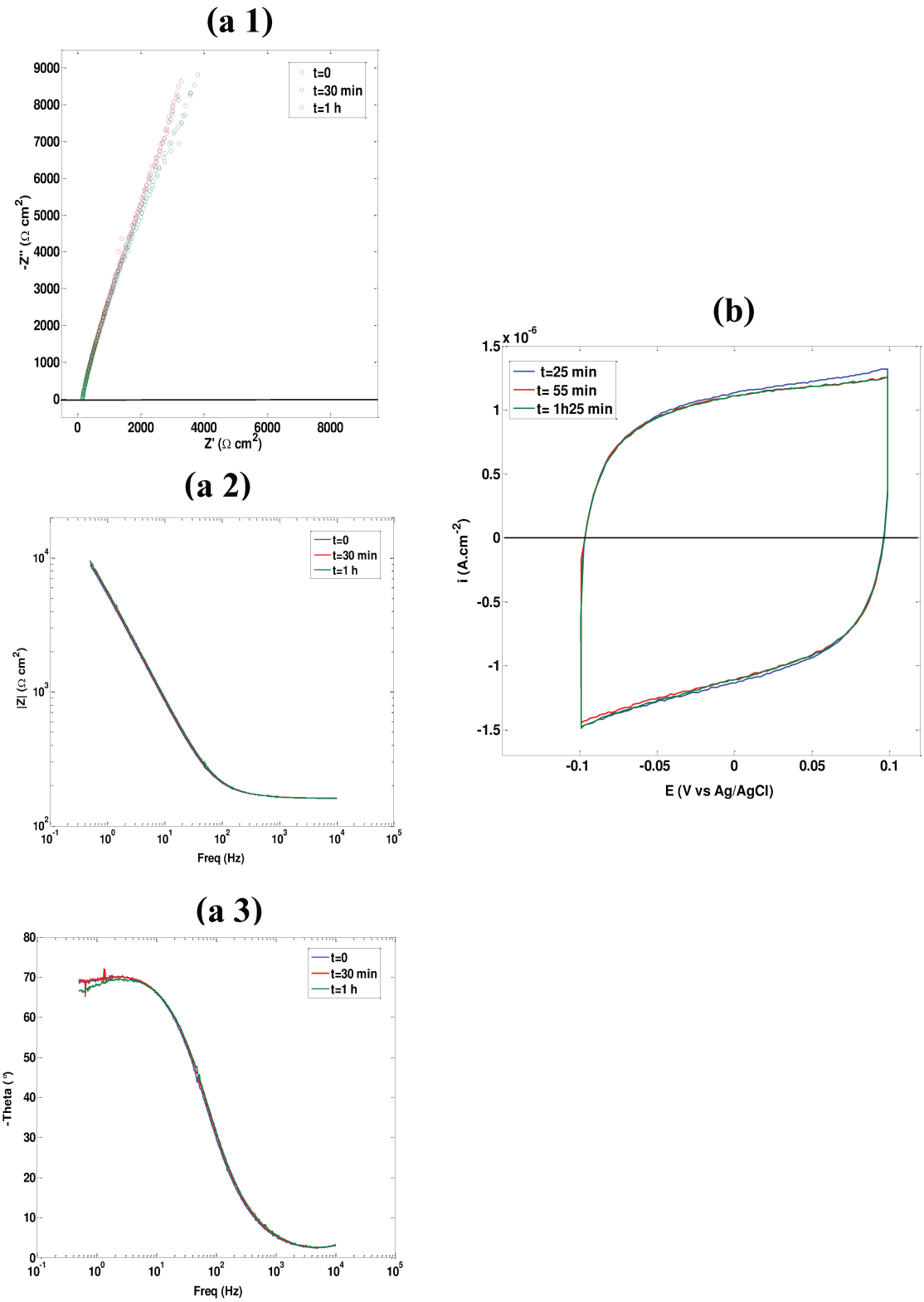


Figure III-6 : Mesures consécutives d'impédance et de voltammétrie cyclique pour l'acier inoxydable 304L en solution NaCl (0.01M) **(a 1-3)** SIE ; **(b)** CV.

II.3 Caractérisation de l'interface de référence par voltammétrie cyclique

II.3.1 Choix du potentiel

Au niveau de la double couche électrique, le stockage de charge est de forme capacitive ce qui implique seulement un réarrangement de la distribution des charges, et non une réaction redox (échange d'électrons). Il y a alors création d'un courant capacitif dû à la modification de la répartition des charges électriques à l'interface, courant de nature différente de celle d'un courant faradique associé à un transfert de charges **[7].** Il est donc nécessaire de chercher, dans un premier temps, le domaine de stabilité électrochimique de l'interface 304L/NaCl, c'est-à-dire le domaine de potentiel pour lequel aucune réaction (ou très peu) ne se produit. Un courant est (majoritairement) capacitif s'il ne varie donc pas (ou très peu) en fonction du potentiel. Cette recherche est effectuée par la méthode de voltammétrie cyclique qui est un outil de caractérisation efficace pour déterminer la fenêtre de stabilité électrochimique **[8]**. Cette dernière a été obtenue en appliquant sur l'électrode différente limites de potentiel entre -0,6 V et 0,6 V par rapport au potentiel de référence Ag/AgCl (

Figure III-7 **(a))**. Les densités de courant ont été normalisées par rapport à la surface géométrique de l'électrode de travail, S = 0.196 cm². Deux domaines de variation du potentiel sont à distinguer pour les voltammétries cycliques :

- entre **-0,2 V et 0.2 V vs Ag/AgCl** de tension, la forme du signal électrochimique est comparable à celle observée pour un condensateur idéal, c'est-à-dire proche d'une forme rectangulaire. Les courants ne révèlent pas de composante faradique notable (augmentation ou diminution forte du courant en fonction du potentiel) et les phénomènes sont réversibles. Aucun pic d'oxydation ou de réduction n'est alors observé, le courant reste constant sur toute la fenêtre de potentiels **[7]**. Toutefois, une légère distorsion est observée sur la CV, elle n'est pas parfaitement rectangulaire. Les voltampérogrammes de la (
- **Figure** III-7 **(b))** mesurés expérimentalement entre -0.2 V et 0.2 V vs Ag/AgCl présentent ainsi des écarts à l'idéalité. En effet, des arrondis de début de charge et de décharge sont observés. Ceci est expliqué par la présence de résistances dont les origines sont multiples et cumulatives (résistance électrique de l'acier, résistance de film passif, résistance à l'interface 304L/NaCl, résistance de l'électrolyte NaCl, résistance des connexions électriques) **[7]**. La chute ohmique reste cependant faible

puisque les voltammogrammes conservent la forme rectangulaire typique d'un processus capacitif. Ils n'adoptent pas une forme ovoïde très étirée caractéristique de la présence d'une forte chute ohmique **[9]**. Il est à noter toutefois que le courant n'est pas totalement constant, une faible augmentation a été observé ce qui fait dévier la réponse électrochimique de l'électrode du comportement idéal. Ceci peut être expliqué par la présence de réactions électrochimiques avec des courants relativement faible.

- Dans la gamme de potentiel $|E| > 0.2$ **V vs Ag/AgCl où** E (V) est le potentiel appliqué sur le 304L, on assiste au contraire à une augmentation (en valeur absolue) du courant due à une contribution faradique. On peut noter que le courant d'oxydation est plus grand (max $5.5*10^{-4}$ A.cm^{-2}) que le courant de réduction (min $-0.3*10^{-4}$ A.cm^{-2}) (
- **Figure** III-7 **(a))**. En effet, lorsqu'on dépasse +0.25 V (
- **Figure** III-7 **(c))**, le voltamogramme devient perturbé par les réactions électrochimiques et l'évolution du film passif. A l'inverse lorsqu'on balaye vers les potentiels négatifs (
- **Figure** III-7 **(d))**, le voltamogramme est moins perturbé. L'augmentation de courant au-delà de 0.2 V est principalement attribuée à l'oxydation de l'eau et / ou le Cr(III) en Cr(IV) **[10] [11]**. Ces pics indiquent alors que la plage de stabilité de l'interface est dépassée.

Par ce résultat, il est donc important de limiter la tension entre un maximum -0.2 V et 0.2 V pour les voltammétries cycliques. Des mesures d'impédance en fonction du potentiels appliqués, décrits dans les prochains paragraphes, montrent une baisse importante de la résistance de transfert de charge à -0.2 V vs Ag/AgCl. Le potentiel de travail pour les analyses par voltammétrie cyclique est alors fixé entre [E_1= -0.1 V ; E_2= 0.1 V] vs Ag/AgCl où $|i| < 2$ µA cm^{-2}, E_1 (V) et E_2 (V) respectivement les limites inférieure et supérieure d'intégration.

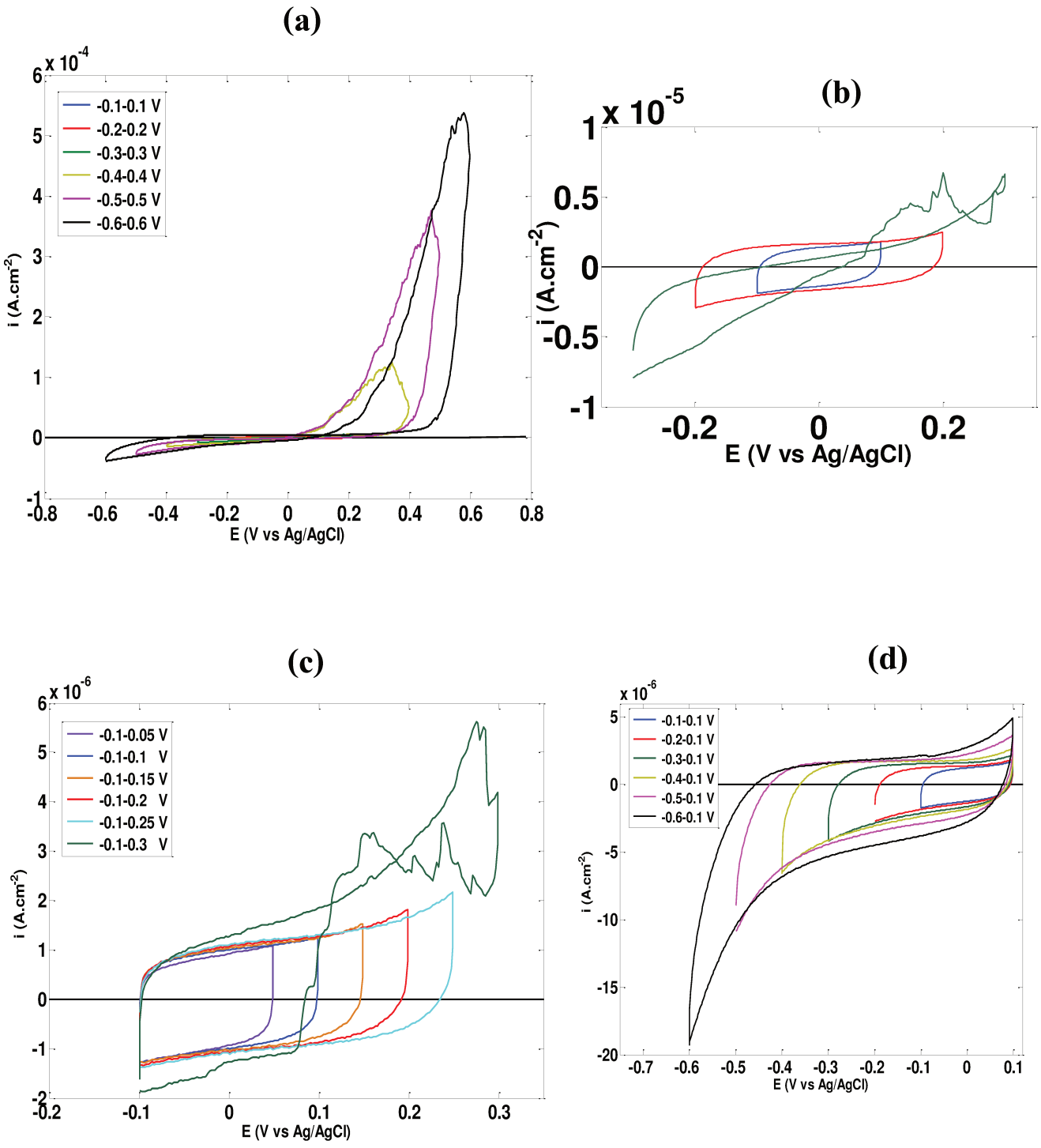


Figure III-7 : Superposition de voltammogrammes cycliques obtenus avec différentes limites de potentiel entre -0,6 V et 0,6 V par rapport à Ag/AgCl. **(a)** [-0.6, +0.6] **(b)** [-0.3, +0.3] **(c)** [-0.1, 0.3] **(d)** [-0.6, 0.1] V vs Ag/AgCl.

II.3.2 Répétabilité et reproductibilité des mesures obtenues par voltammétrie cyclique

La reproductibilité et la répétabilité constituent un défi majeur lors des études des interfaces solide/liquide. Dans cette étude, nous nous sommes donc intéressés à répondre à cette question : quel est le niveau de répétabilité et de reproductibilité des mesures menées par les méthodes de caractérisation électrochimique SIE et CV. Pour étudier la répétabilité, au moins trois séries de mesures, chacune correspondante à cinq cycles successifs, ont été réalisées le même jour, l'une après l'autre, sur un même échantillon, avec la même solution électrolytique. Quant à la reproductibilité, elle consiste à reproduire chaque mesure électrochimique plusieurs fois sur plusieurs échantillons bénéficiant à chaque fois de nouvelles solutions. Pour cela, trois échantillons ont été préparés de façon identique, à des jours différents et par conséquent dans des conditions légèrement différentes (température, usure des papiers de polissage, quantité de produits utilisée pour le polissage).

Un voltammogramme de dix cycles est présentée sur la **Figure III-8 (a)**. On observe une stabilisation de l'interface à partir du cinquième cycle. L'incertitude sur la répétabilité de mesure, après le $5^{ème}$ cycle pour chaque test sur le même échantillon, est de 1 % **(Figure III-8 (b))** ce qui traduit une bonne répétabilité des résultats**.** Côté reproductibilité, les voltammogrammes de la **Figure III-8 (c)** ne sont pas parfaitement superposées et montrent des différences en courant non négligeables. Le pourcentage de reproductibilité des mesures réalisées par CV est de l'ordre de 30 à 35 % maximum. La dispersion assez élevée des mesures peut être reliée à la nature même du matériau utilisé qui est un alliage polycristallins de différents éléments présentant au niveau de la surface des hétérogénéités et différents grains avec des orientations cristallographiques variables. Un protocole strict a été suivi pour réaliser un polissage reproductible d'un échantillon à l'autre, permettant d'obtenir une surface avec une rugosité la plus faible possible (de 25 nm). C'est justement le manque de reproductibilité de l'étape de nettoyage qui nous a fait supprimer un polissage ultime avec une solution neutre d'alumine colloïdale (OPA-N), l'élimination des nanoparticules d'alumine n'étant pas parfaitement maitrisable. Si le protocole de polissage a systématiquement été suivi à l'identique, son résultat peut cependant présenter des différences non maîtrisables à l'échelle de l'extrême surface. En électrochimie la répétabilité et la reproductibilité des mesures ne sont pas forcément acquises et il n'est pas surprenant d'obtenir des résultats différents notamment sur les électrodes solides métalliques. Même avec une composition chimique identique les métaux adoptent des

résultats moins reproductibles liés à la contamination de la surface par des impuretés **[12], [13], [14]**. En effet, une surface solide est très complexe et n'est jamais idéale. Elle peut présenter une distribution de rugosité avec la présence d'impuretés à la surface et peut être inhomogène chimiquement **[15] [16]**. L'état réel de la surface, notamment sa morphologie, ne peut donc pas être rigoureusement le même entre les différents échantillons **[17]**. Outre l'état de surface qui est un paramètre clé pour assurer la reproductibilité des mesures électrochimiques, d'autres facteurs peuvent générer une baisse de reproductibilité telle que la qualité de l'électrolyte. Les expériences n'ont pas été réalisées le même jour. Elles ont donc utilisé des électrolytes qui n'ont pas rigoureusement les mêmes propriétés.

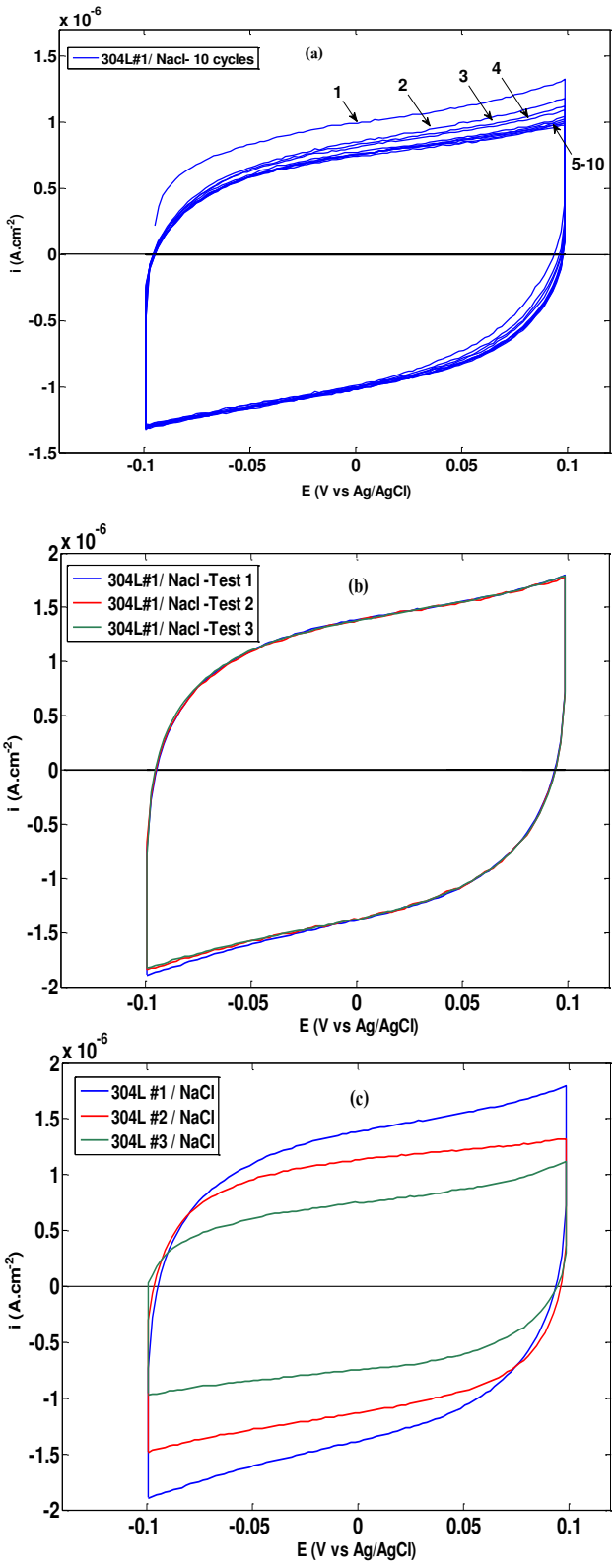


Figure III-8 : Différentes séries de voltammogrammes sur une électrode de 304L en solution NaCl (0.01M) dans la gamme de potentiel entre -0.1 et 0.1 V vs Ag/AgCl, υ=20 mv s^{-1} : **(a)** 10 cycles successifs ; **(b)** Étude de la répétabilité ; **(c)** Étude de la reproductibilité.

II.3.3 Modèles d'ajustement des voltammogrammes cycliques

L'approche classique de détermination de la capacité de la double couche électrique à partir de mesures expérimentales repose fortement sur des systèmes composés d'une électrode idéalement polarisable (EIP) **(cf. chapitre II)**. C'est le cas par exemple d'une électrode en mercure immergée dans une solution aqueuse, système référent le plus utilisé dans l'étude de la DCE. Il s'agit d'une électrode liquide à température ambiante, homogène et plane, permettant de varier le potentiel sur une large échelle sans qu'il ne se produise de réaction électrochimique et par conséquent de courant faradique mesurable. Ainsi, au contraire des électrodes solides, les problèmes d'irrégularité de surface ne se posent pas. Les caractéristiques d'une telle interface obtenue par CV et SIE sont souvent modélisées par le circuit électrique équivalent de la **Figure III-9**, où R_e ($\Omega.m^2$) désigne la résistance de l'électrolyte et C_{dl} ($F.m^{-2}$) la capacité de la double couche **[18], [19]**. L'analyse de la CV et de la SIE dans ces conditions est relativement simple. Notons que, même si les CEE sont le plus souvent consacrés à l'analyse des mesures obtenues par spectroscopie d'impédance utilisant un courant alternatif, leur utilité dans les études électrochimiques en courant continu a également été mentionnée dans des études antérieures **[20]**.



Figure III-9 : Circuit électrique équivalent utilisé pour décrire les caractéristiques de la réponse électrochimique en courant continu d'une interface idéalement polarisable caractérisée par des réactions faradiques négligeables.

Les expériences présentées dans notre cas d'étude montre que le comportement de l'électrode métallique utilisée, le 304L, s'écarte de celui d'une électrode homogène idéalement polarisable (EIP). La réponse par voltammétrie cyclique du système, sur la fenêtre [-0.1 ; 0.1] V vs Ag/AgCl, est accompagnée de réactions faradiques secondaires provenant des impuretés de l'électrode et de l'électrolyte **[21], [22]**. Les mesures obtenues par voltammétrie à courant continu peuvent alors être analysées en utilisant le modèle

représenté sur la **Figure III-10** basé sur l'hypothèse d'une électrode de travail plane et homogène, mais associée à des réactions secondaires faradiques. Les éléments composant le circuit sont C_{eff} ($F.m^{-2}$), somme des contributions de la capacité de la double couche électrique à l'interface film passif/ électrolyte et de la capacité de charge d'espace à l'intérieur de film passif ; R_e ($\Omega.m^2$) la résistance de l'électrolyte et R_{eff} ($\Omega.m^2$) comprenant la résistance du film passif et la résistance de transfert de charge des processus faradiques à l'interface film passif / électrolyte.

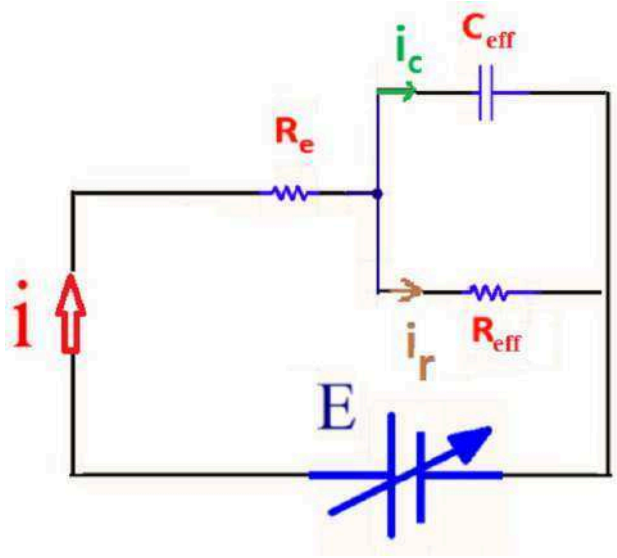


Figure III-10 : Circuit électrique équivalent utilisé pour la modélisation des résultats de l'étude de l'interface 304L/NaCl obtenus par voltammétrie cyclique à courant continu.

La tension triangulaire en courant continue appliquée à l'interface 304L/NaCl modélisée par le circuit électrique de la **Figure III-10** est égale à **[8], [20]**:

$$E=E_i \pm v_{dc} t \qquad \textbf{(III-1)}$$

Avec E_i (V) le potentiel initial et v_{dc} (V/s) la vitesse de balayage de la tension donnée par :

$$v_{dc} = \frac{dE}{dt} \qquad \textbf{(III-2)}$$

Le courant global continu analysé est égal à :

$$i = i_c + i_r \qquad \textbf{(III-3)}$$

$$i_c = \frac{dq}{dt} \quad \textbf{(III-4)}$$

Avec q (C m^{-2}) la charge électrique stockée pour une certaine tension ; i_c (A.m^{-2}) le courant capacitif de charge et de décharge de la double couche électrique et le déplacement des charges générées à l'intérieur du film passif et i_r (A.m^{-2}) le courant faradique associé à des réactions électrochimiques secondaires à l'interface film passif / électrolyte.

En appliquant la loi de Kirchhoff **Figure III-10** on obtient

$$\mathrm{E} - \mathrm{i}\, R_e = \frac{q}{C_{eff}} = i_r\, R_{eff} \quad \textbf{(III-5)}$$

Avec $$U_{C_{eff}} = \frac{q}{C_{eff}} \quad \textbf{(III-6)}$$

$$U_{R_{eff}} = i_r\, R_{eff} \quad \textbf{(III-7)}$$

Donc

$$i_r = \frac{\boldsymbol{q}}{R_{eff}\ \boldsymbol{C}_{eff}} \quad \textbf{(III-8)}$$

La combinaison des **équations (III-3)**, **(III-4)** et **(III-5)** aboutit à :

$$i_r = \frac{1}{R_{eff}+R_e}\left(E - R_e\ \frac{dq}{dt}\right) \quad \textbf{(III-9)}$$

En rassemblant les équations **(III-1)** et **(III-9)**, on obtient :

$$\frac{dq}{dt} + \frac{q}{\tau} = A_1 + A_2\,\mathrm{t} \quad \textbf{(III-10)}$$

Où **t** est le temps mesuré depuis le début du balayage en tension dans un sens donné (positif ou négatif) ; A_1 et A_2 sont des constantes à une vitesse de balayage fixée :

$$A_1 = \frac{\mathrm{E_i}}{\mathrm{R_e}} \quad \textbf{(III-11)}$$

$$A_2 = \pm\frac{v_{\mathrm{dc}}}{\mathrm{R_e}} \quad \textbf{(III-12)}$$

Le (+) et (−) correspond à des vitesses de balayage en tension positive et négative respectivement. $\boldsymbol{\tau}$ est la constante de temps de la cellule électrochimique en présence de processus faradiques

$$\tau = R_t C_{eff} \quad \textbf{(III-13)}$$

R_t est la résistance totale combinant R_{eff} et R_e

$$\frac{1}{R_t} = \frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_{eff}} \quad \textbf{(III-14)}$$

La solution de l'équation **(III-10)** est de la forme **:**

$$q = \tau(A_1 + A_2(t - \tau)) + k_0 \exp(-\frac{t}{\tau}) \quad \textbf{(III-15)}$$

k_0 est une constante. Si le condensateur n'est pas chargé initialement i_c =0 à t=0 donc :

$$k_0 = \pm \frac{v_{dc}\tau^2}{R_e} \quad \textbf{(III-16)}$$

En utilisant la définition de i_c **(Equation (III-4))**, on obtient :

$$i_c = \pm v_{dc} C_{eff} \frac{R_t}{R_e} [1 - \exp(-\frac{t}{\tau})] \quad \textbf{(III-17)}$$

Lorsque la direction du balayage de tension est inversée, i_c passe par zéro à E = E_i**.**

Le courant faradique i_r dépend du potentiel appliqué E**.** Il peut être positif ou négatif en fonction de la dominance des réactions anodiques ou cathodiques. Le courant global analysé, la somme du courant capacitif et du courant faradique, dépend alors du potentiel E et de la vitesse de balayage v_{dc} et est égale à :

$$i = i_r(E) \pm v_{dc} C_{eff} \frac{R_t}{R_e} B \quad \textbf{(III-18)}$$

Avec

$$B = [1 - \exp(-\frac{t}{\tau})] \quad \textbf{(III-19)}$$

En utilisant la condition de la CV $t = \frac{|E - Ei|}{v_{dc}}$ **(Equation (III-1))**, on aura :

$$B = [1 - \exp(-\frac{|E - E_i|}{v_{dc}\tau})] \quad \textbf{(III-20)}$$

B indique la rapidité du processus de charge-décharge à suivre les variations du potentiel. Le processus de charge-décharge est instantané pour B = 1**.**

Si R_{eff} >> R_e et i_r(E) ≈ 0 c.à.d. on a absence de réaction faradique mesurable, on revient au cas d'un circuit R-C série **(Figure III-9)** et l'**équation (III-18)** conduit à un résultat déjà connu auparavant **[8] [19]**

$$i = i_c = \pm v_{dc} C_{eff} [1- \exp (- \frac{t}{\tau})] \quad \textbf{(III-21)}$$

Pour analyser la réponse en courant du système obtenu par CV, trois cas se présentent :

✓ **Cas 1 : Au début de balayage où t << τ , soit |E−Ei| ≈ 0**

$$\exp (- \frac{|E - Ei|}{v_{dc}\tau}) \approx 1 - [\frac{|E - Ei|}{v_{dc}\tau}] \quad \textbf{(III-22)}$$

et i définie dans l'équation **(III-18)** devient indépendant de $\mathbf{v_{dc}}$:

$$i = i_r (E) \pm \frac{|E - E_i|}{R_e} \quad \textbf{(III-23)}$$

✓ **Cas 2 : Au cours de balayage**

Au cours du balayage, $|E - E_i|$ augmente. La condition précisée dans l'équation **(III-24)** est alors vérifiée

$$|E - E_i| >> v_{dc}\tau \text{ c.à.d. } B \approx 1 \quad \textbf{(III-24)}$$

Ainsi, le courant global **i** définie dans l'équation **III-18** est égale à :

$$i = i_r(E) \pm v_{dc} C'_{eff} \quad \textbf{(III-25)}$$

Avec $\mathbf{i_c = v_{dc} C'_{eff}}$ et $\boldsymbol{C'_{eff}}$ est la valeur mesurée de la capacité effective.

$$C'_{eff} = \frac{R_{eff}}{R_{eff}+R_e} C_{eff} \quad \textbf{(III-26)}$$

Généralement R_e et R_{eff} sont indépendantes de v_{dc} ; R_{eff} et i_r sont fonctions de E. Si le courant i_r est contrôlé par des réactions limitées par la diffusion alors le courant global devra être proportionnel à $\sqrt{v_{dc}}$ **[23], [19]**. Sinon, le courant est contrôlé cinétiquement par le transfert de charge. D'un point de vue pratique, le tracé de i (ordonnée) vs. v_{dc} (abscisse) permet de trancher entre ces deux possibilités. Si on obtient une droite alors i_r n'est pas proportionnel à $\sqrt{v_{dc}}$ et ce courant n'est alors pas contrôlé par la diffusion **[19]**. La capacité mesurée C'_{eff} est alors la pente de cette droite et i_r(E) est son ordonnée à

l'origine. La détermination de C_{eff} à partir de C'_{eff} nécessite la connaissance des résistances R_e et R_{eff}. Zheng et al **[8]** ont ainsi mené une étude sur la détermination de la capacité de la double couche électrique (C_{dl}) se développant à la surface de nanotubes de carbone immergés dans un liquide ionique. Elle montre que dans la zone médiane de la fenêtre de stabilité électrochimique, la valeur de C_{dl} est proche de celle de C'_{dl} avec une erreur de 2%.

✓ **Cas 3 : Au cours de balayage et en absence de réaction faradique**

Si la condition précisée dans l'**équation (III-24)** est satisfaite, avec en plus R_{eff}**>>** R_e et $i_r(E) \approx 0$, c.à.d. en absence de réaction faradique mesurable, alors le système se simplifie et devient un circuit RC série simple, comme représenté sur la **Figure III-9,** avec :

$$C'_{eff} \equiv C_{eff} \qquad \textbf{(III-27)}$$

et

$$C_{eff} = \frac{i}{v_{dc}} \qquad \textbf{(III-28)}$$

Dans ce cas simple, la capacité C_{eff} est indépendante du potentiel **[24]**. La courbe i (ordonnée) vs. v_{dc} (abscisse) est une droite qui passe par l'origine, de pente $\boldsymbol{C_{dl}}$ et qui peut être convertie directement en $\boldsymbol{C_{dl}}$ (ordonnée) vs. E (abscisse) **[25], [8].**

La validité de cette approche pour un système donné peut être approuvée en vérifiant **(a)** la linéarité de la courbe i *vs.* v_{dc} et **(b)** que le point d'intersection de cette courbe avec l'axe du courant est nulle.

II.3.4 Influence de la vitesse de variation linéaire de potentiel

Afin d'observer l'évolution du courant dans la fenêtre [-0.1 ; 0.1] V vs Ag/AgCl, des mesures de voltammétrie cyclique ont été effectuées à des vitesses de balayage v_{dc} variant entre 5 et 100 $mV.s^{-1}$ comme le montre la **Figure III-11**. On peut remarquer que les voltamogrammes conservent leur forme rectangulaire typique d'un comportement majoritairement capacitif pour les différentes vitesses de balayage **[26]** et ceci même à des

vitesses de balayage élevées. On note également une augmentation des densités de courants avec la vitesse de variation linéaire de potentiel ;

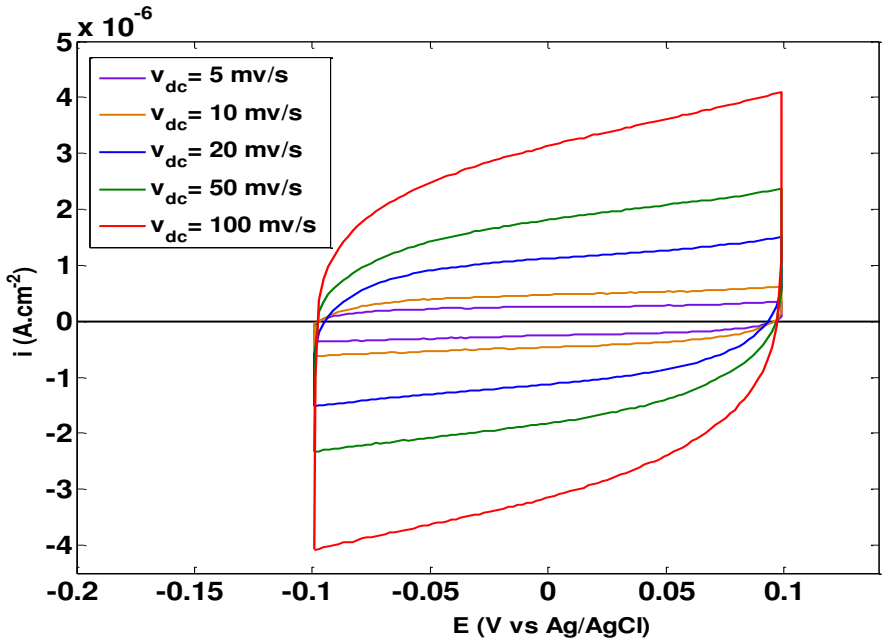


Figure III-11 : Voltammogrammes de l'AISI 304L pour différentes vitesses de variation linéaire de potentiel ($\boldsymbol{v_{dc}}$= 5, 10, 20, 50, 100 mV s^{-1}) entre -0.1 et 0.1 V vs Ag/AgCl en milieu électrolyte aqueux NaCl à 0.01 mol L^{-1}.

II.3.4.1 Analyse de données dans l'hypothèse où i_r=0

Pour vérifier l'influence de la vitesse de balayage sur la capacité, les graphiques $\frac{i}{v_{dc}}$ sont illustrés sur la **Figure III-12** en fonction du potentiel appliqué. On peut noter que les voltammogrammes ne présentent pas la même aire. Le **Tableau III-4** présente les différentes valeurs de $\frac{i}{v_{dc}}$ en fonction de la vitesse de la variation linéaire de potentiel.

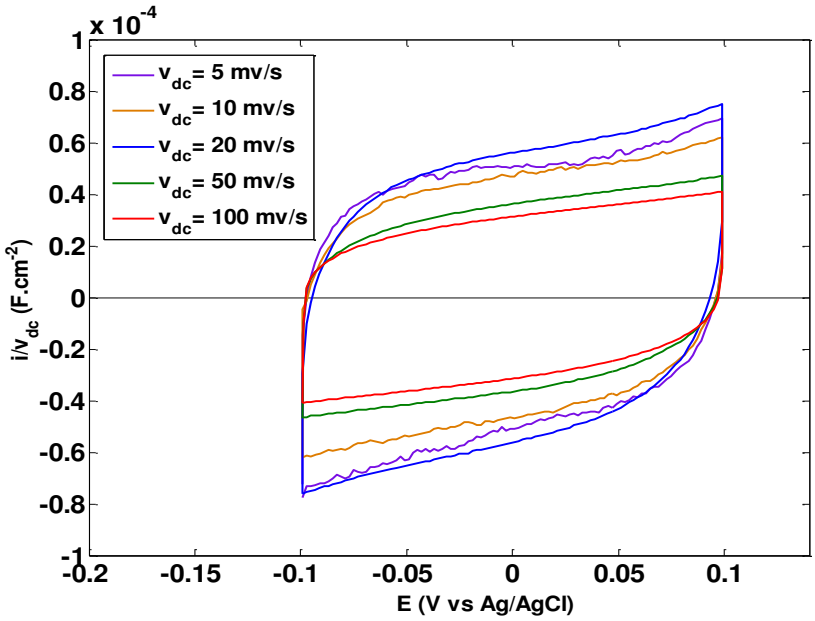


Figure III-12 : Voltammogrammes de la **Figure III-11** normalisés par rapport à v_{dc}.

Tableau III-4 : Valeurs de la capacité de la double couche à différentes vitesses de balayage : cas $\mathbf{R_{eff} >> R_e}$.

Vitesse de balayage v_{dc} (mV s^{-1})	$\frac{i}{v_{dc}}$ (µF cm^{-2})	Capacité effective $C_{eff} = \frac{i}{2*v_{dc}}$ (µF cm^{-2})	Capacité effective $\widehat{C}_{eff} = C_{eff} * S$ (µF)
5	97.6	48.8	9.6
10	87.4	43.7	8.6
20	103	51.5	10.1
50	67.1	33.6	6.6
100	58.5	29.3	5.8

En effet, on constate une diminution de la capacité entre 5 $mV.s^{-1}$ et 100 $mV.s^{-1}$ à l'exception de la vitesse de balayage 20 $mV.s^{-1}$. La capacité dépend alors de la vitesse de balayage **[8].** Ces variations peuvent être expliquées par les différents temps d'excitation entre une vitesse de balayage faible et une vitesse de balayage forte qui impliquent une mobilité plus au moins importante au sein de la solution.

La variation observée de C_{eff} avec la vitesse s'oppose à l'**équation (III-28)** car, dans ce cas, la capacité doit être indépendante de la valeur de v_{dc}. Cet effet montre donc l'existence d'un courant faradique non nul ($i_r \neq 0$) avec des réactions parasites à l'interface **(Équation (III-25) – Cas 2)**.

Certains auteurs ont toutefois essayé de proposer différents interprétations indépendamment de l'existence d'un courant faradique de l'évolution de la capacité avec la vitesse de balayage. Selon les travaux de Bandaranayake et al, sur les électrolytes polymères à base de condensateurs redox **[27]**, une augmentation de la capacité avec la vitesse de balayage est observée jusqu'à une valeur seuil (30 mV.s^{-1}) ; elle est suivie d'une diminution pour des vitesses plus élevées. Ce comportement est attribué, pour les vitesses de balayage inférieures à 30 mV.s^{-1}, à la dominance de la résistance au transport ionique dans l'électrolyte qui conduit à un stockage de charge plus faible et par conséquent à une capacité plus faible. Au-delà de 30 mV s^{-1}, la diffusion des ions est relativement lente ce qui conduit à la baisse du comportement capacitif.

II.3.4.2 Analyse en considérant un courant faradique

Pour obtenir la valeur du courant faradique i_r, le courant total i a été tracé en fonction de v_{dc} **(Figure III-13).** Une droite a été obtenue dont l'ordonnée à l'origine est non nulle ($i_r \neq 0$) est de **5.02 10^{-7} A cm^{-2}**. Ce résultat confirme l'**équation (III-25)**.

Des mesures d'impédance à différentes vitesse de rotation de l'électrode tournante ont été faites. Les spectres d'impédance, en représentation de Nyquist, présentent une variation linéaire des spectres sans aucune différence quelle que soit la vitesse de rotation appliquée. Les résultats d'impédance et la droite linéaire obtenue **(Figure III-13)** montre que la dépendance de la capacité en fonction de la vitesse de balayage est ainsi due à la limitation imposée par le transfert de charge et non par la diffusion.

L'origine de ces courants est généralement attribué à des impuretés à la fois de l'électrode et de l'électrolyte **[23], [8]**.

La capacité mesurée $\boldsymbol{C'_{eff}}$ correspondant à la pente de cette droite, est égale à **54.7 µF cm^{-2}.** Cette valeur est comparable à celle obtenue en **II.3.4.1** pour les vitesses de balayage 5 mV.s^{-1} ; 10 mV.s^{-1} et 20 mV.s^{-1}. Cela s'explique par la faible valeur de $\boldsymbol{i_r}$ **(E)** **($\boldsymbol{i_r << i_c}$)**.

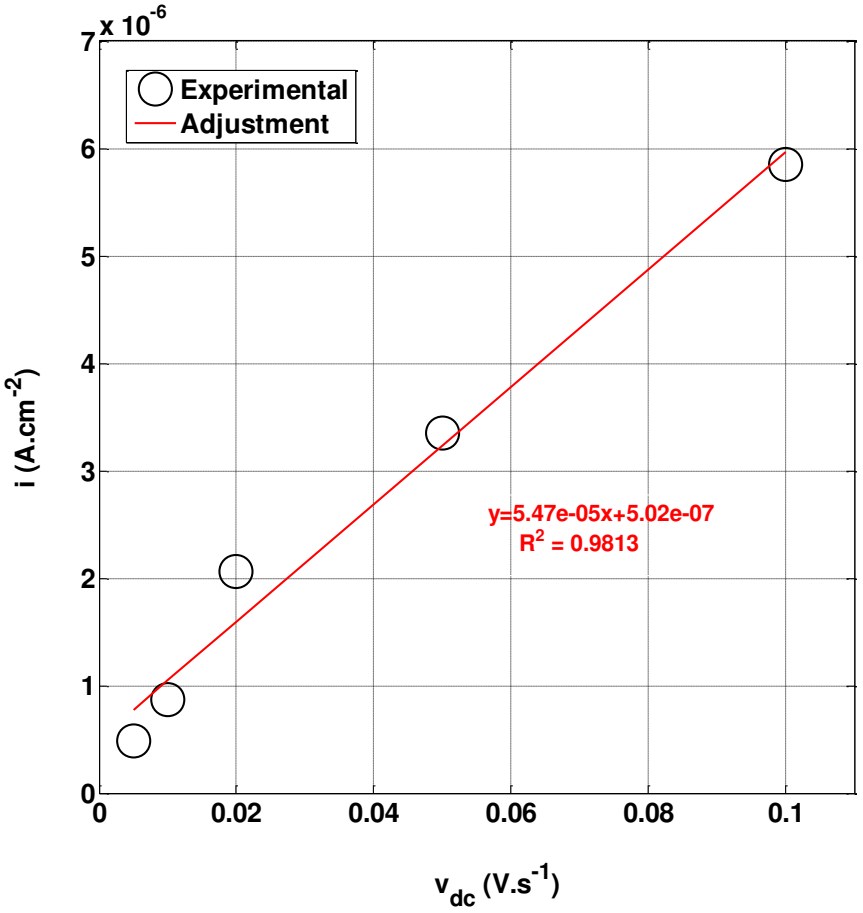


Figure III-13 : Densité du courant global à l'interface 304L/NaCl mesurée à différentes vitesses de balayage.

Cette valeur de capacité de 54.7 µF cm^{-2} a été confirmée par la modélisation du voltammogramme **(Figure III-14)** en utilisant les équations **(III-29) et (III-30),** la combinaison de l'équation **(III-9) et (III-17)**, et en prenant comme variables d'entrée : C_{eff} = 54.7 µF cm^{-2} et R_e =168 Ω.cm^2. La résistance R_{eff} a été ajustée pour simuler au mieux la courbe expérimentale et une valeur $R_{eff} = 2.5*10^5$ Ω.cm^2 a été trouvée. On obtient un bon accord des pentes du voltammogramme, le caractère « penché » du voltammogramme traduisant l'effet des échanges faradiques.

$$i_1 = \frac{E}{R_{eff}+R_e} + v_{dc}\ C_{eff}\ (\frac{E}{R_{eff}+R_e})^2\ (1\text{-}\exp(-\frac{E-E_i}{v_{dc}\,\tau}) \qquad \textbf{(III-29)}$$

$$i_2 = \frac{E}{R_{eff}+R_e} + v_{dc}\ C_{eff}\ (\frac{E}{R_{eff}+R_e})^2\ (-1\text{-}\exp(-\frac{E_i-E}{v_{dc}\,\tau}) \qquad \textbf{(III-30)}$$

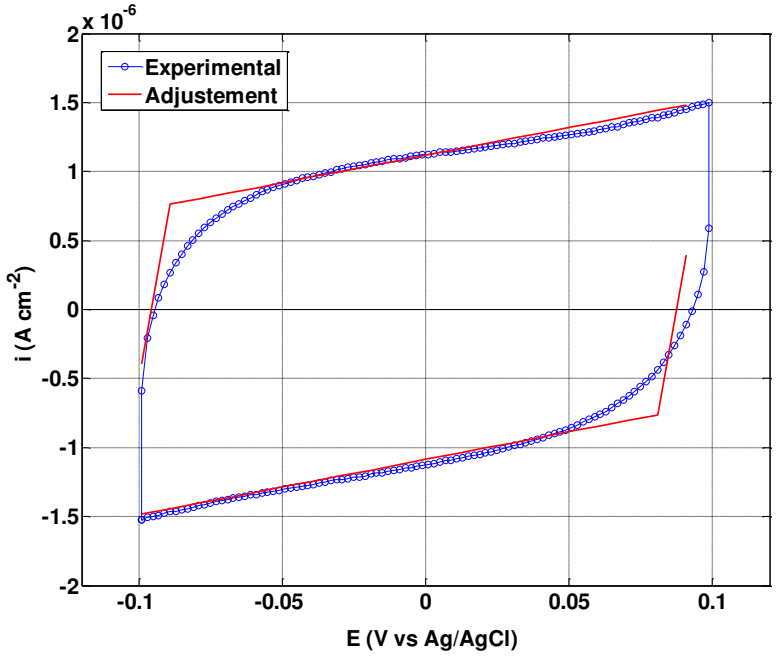


Figure III-14 : Résultats des ajustements obtenus pour l'acier inoxydable AISI 304L en milieu NaCl 0.01 M- E = [-0.1 ; 0.1 V] - $\boldsymbol{v_{dc}}$ = 20 mV.s^{-1}.

En pratique, dans le domaine de stabilité de l'interface, c.à.d. sur la plage de potentiel allant de -0.1 à 0.1 V vs Ag/AgCl pour lequel le comportement de l'interface est majoritairement capacitif, la capacité effective peut être calculée par intégration des courbes intensité-potentiel à l'aide de l'équation suivante **[28], [29]**:

$$C_{eff} = \frac{i}{v_{dc}} = \frac{1}{v_{dc}(E_1-E_2)} * \int_{E_1}^{E_2} i(E)dE = \frac{1}{2*v_{dc}(E_1-E_2)} * [\int_{E_1}^{E_2} i(E)dE + \int_{E_2}^{E_1} -i(E)dE] \qquad \textbf{(III-31)}$$

Avec : $\boldsymbol{v_{dc}}$ (V.s^{-1}) la vitesse de variation linéaire de potentiel ; E_1 (V) et E_2 (V) respectivement les limites inférieure et supérieure d'intégration et $\int_{E_1}^{E_2} i(E)dE$ (A.V.cm^{-2}) la valeur obtenue lors de l'intégration du voltammogramme par la méthode des trapèzes.

Dans la suite de l'étude, la détermination d'une valeur de départ de la capacité effective C_{eff} se fait à l'aide de l'équation **(III-31)**. Elle est ensuite affinée par ajustement du modèle au voltammogramme expérimental en utilisant les équations **(III-29) et (III-30)**

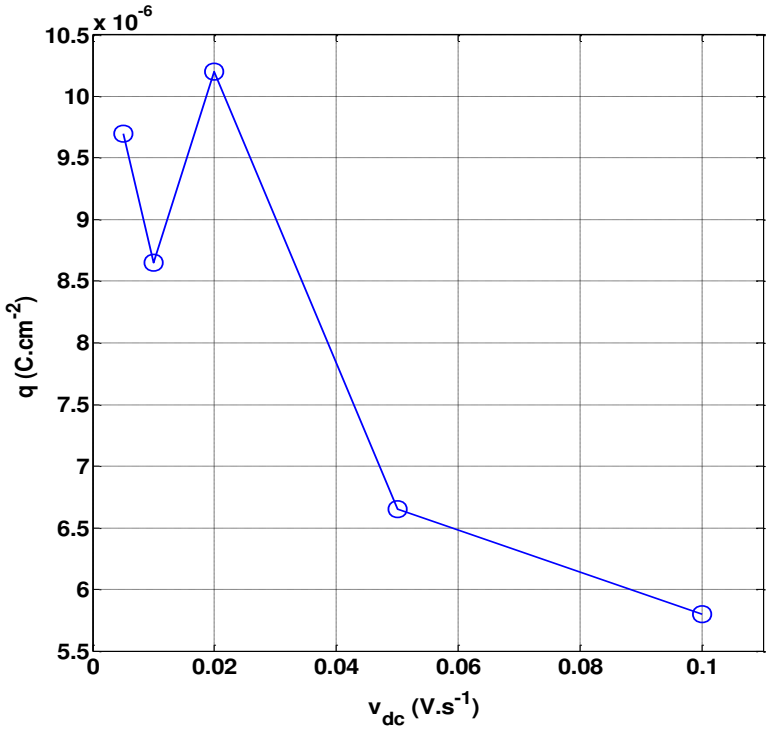
II.3.5 Évaluation des charges stockées à l'interface de référence 304L/NaCl

En s'appuyant sur les travaux établis par Ardizzone et al. **[30], [28]**, les courbes obtenues par voltammétrie cyclique peuvent être utilisées pour évaluer les charges mises en jeu à l'interface 304L/NaCl. En effet, l'aire formée par la courbe est proportionnelle aux charges stockées. Ces dernières peuvent ainsi être estimées à partir des voltammogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage par intégration des courants à l'aide de l'équation suivante :

$$q = \frac{1}{2 * v_{dc}} * \int_{E_1}^{E_2} i(E)dE \qquad \textbf{(III-32)}$$

Avec q les charges estimées en C ; v_{dc}, E_1, E_2 et $\int_{E_1}^{E_2} i(E)dE$ les paramètres définis auparavant.

L'analyse du comportement des charges déterminées pour l'ensemble des vitesses de variation linéaire de potentiel dans la gamme de potentiel compris entre -0.1 et 0,1 V vs Ag/AgCl montre que la courbe diminue globalement avec l'augmentation de la vitesse de balayage à l'exception de 20 $mV.s^{-1}$. (**Figure III-15**).



Vitesse de balayage v_{dc} (mV s^{-1})	**Charges stockées q (µC)**	**Charges stockées normalisées q^* (µC cm^{-2})**
5	1.91	9.74
10	1.70	8.68
20	2.0	10.21
50	1.31	6.68
100	1.14	5.82

Figure III-15 : Dépendance de la charge par rapport à la vitesse de variation linéaire de potentiel.

Les charges totales présentes à l'interface peuvent être déterminées à partir de l'**équation (III-33)** lorsque la vitesse de variation linéaire de potentiel tend vers zéro.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{Total}} + A_2\sqrt{v_{dc}} \qquad \textbf{(III-33)}$$

Avec q_{Total} la valeur des charges totales et A_2une constante.

L'ordonnée à l'origine de la droite d'ajustement de l'évolution de 1/q en fonction de la racine carrée de la vitesse de variation linéaire de potentiel représentée à la **Figure III-16** est l'inverse de la quantité de charge totale. Ainsi, la charge totale est égale à **12.92 µC cm^2.** De plus, si on calcule directement la charge totale à partir de la capacité (q = E*C) une valeur de 10.94 µC cm^{-2} (0.2 V*54.7 µF cm^{-2}) proche de cette valeur est obtenue avec une erreur de (8%).

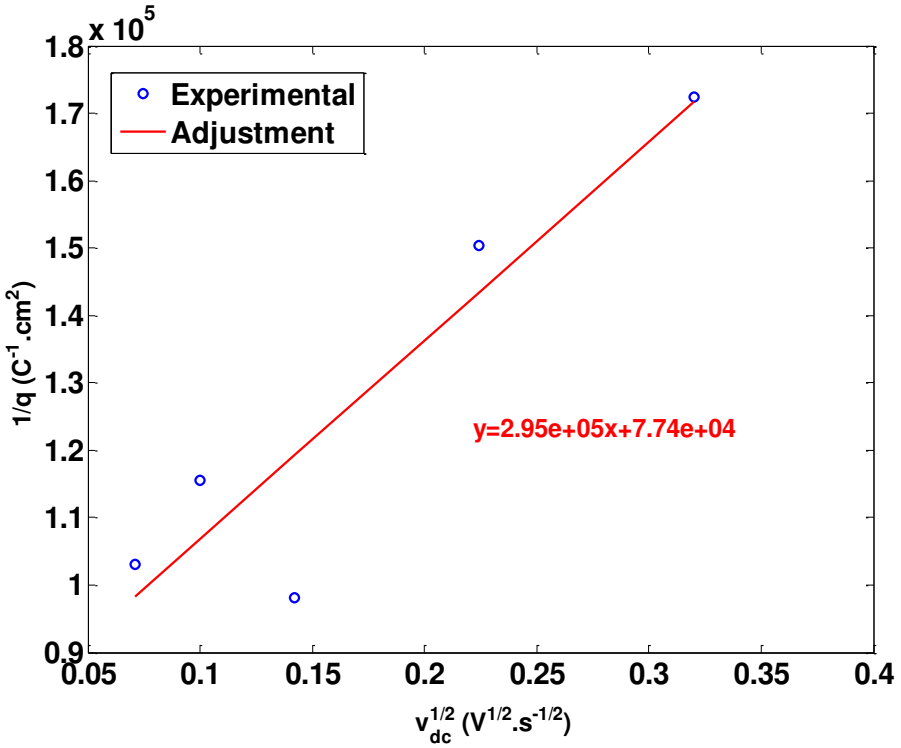


Figure III-16 : Evolution de l'inverse de la densité surfacique de charge en fonction de la racine carrée de la vitesse de variation linéaire de potentiel. L'extrapolation de la droite obtenue permet la détermination de la charge totale (ordonnée à l'origine).

II.4 Caractérisation de l'interface de référence par spectroscopie d'impédance électrochimique

II.4.1 Confirmation du choix de potentiel de travail

Pour confirmer le choix du potentiel du travail où la partie capacitive de l'interface est prédominante, des mesures par spectroscopie d'impédances ont été menées entre E= [-0.6 ; 0.6] V vs Ag/AgCl. La **Figure III-17** montre les diagrammes de Nyquist enregistrés en fonction du potentiel appliqué. Pour $|E| \geq 0.2$ V vs Ag/AgCl, les spectres se courbent de plus en plus avec l'augmentation du potentiel. Cette diminution du diamètre de l'arc capacitif indique une diminution de la résistance de transferts de charge lorsque le potentiel augmente **[31]**. Ceci suggère qu'une contribution faradique importante s'ajoute au comportement capacitif.

Au contraire, pour des valeurs de potentiels de $-0.1 \leq E \leq 0.2$ V vs Ag/AgCl), une variation linéaire des spectres, caractéristique d'une résistance de transfert de charge importante, est observée. Le comportement de l'interface est alors majoritairement capacitif **[32], [8]**. Ces résultats confirment alors le potentiel de travail choisi allant de - 0.1 à 0.1 V vs Ag/AgCl pour la CV. Le potentiel choisi pour la spectroscopie d'impédance dans la suite de l'étude sera de 0 V vs Ag/AgCl.

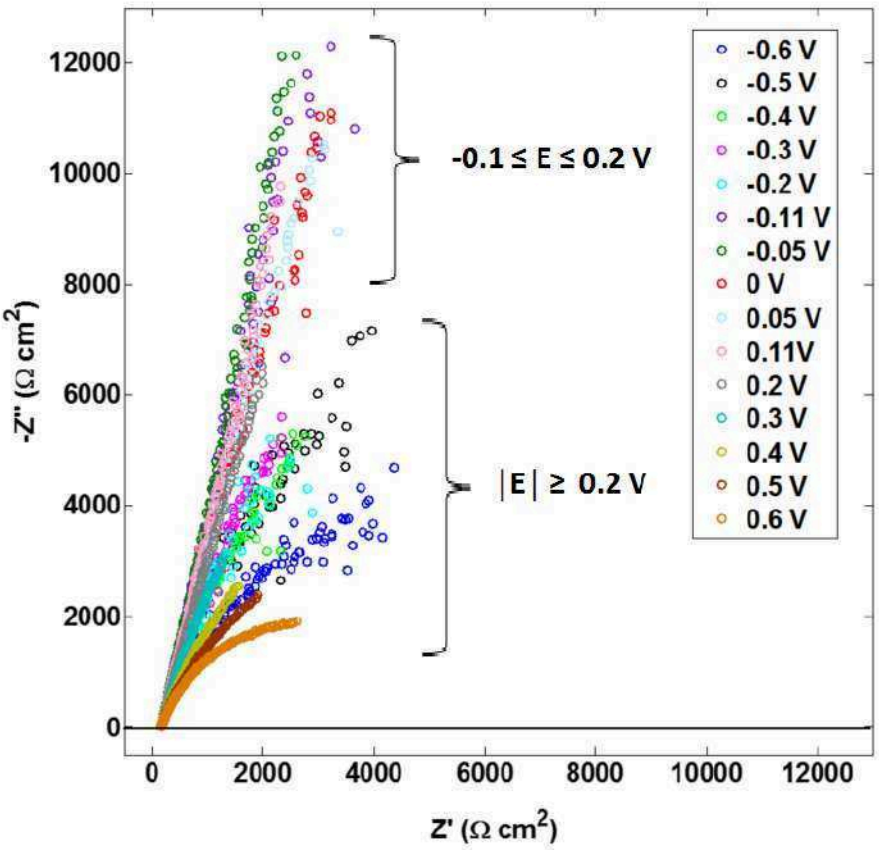


Figure III-17 : Diagrammes de Nyquist d'une électrode de 304L plongée dans une solution NaCl (0.01M) réalisés à différents potentiels.

II.4.2 Reproductibilité et répétabilité

Comme pour la voltammétrie cyclique, une étude de reproductibilité et de répétabilité est aussi nécessaire. La **Figure III-18** montre que l'incertitude sur la répétabilité est de **1 %** témoignant d'une très bonne répétabilité des résultats sur un même échantillon. Quant à la reproductibilité, de manière analogue à la CV, le pourcentage de la reproductibilité obtenu reste élevé de l'ordre de 35%, dû principalement au caractère hétérogène du matériau (alliage, distribution de rugosité).

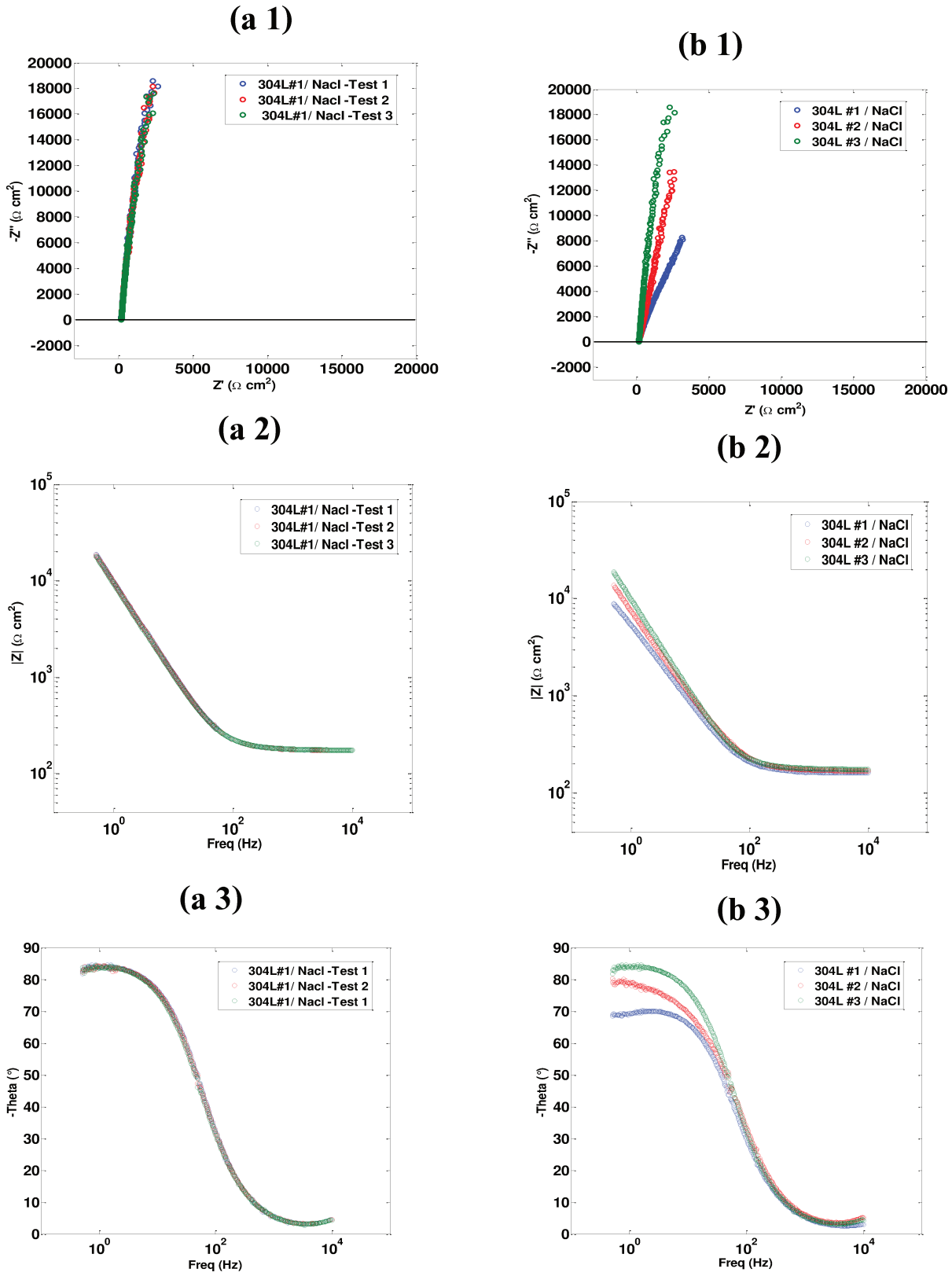


Figure III-18 : Différentes séries de mesures d'impédance sur une électrode de 304L en solution NaCl (0.01M) ; E= 0 V vs Ag/AgCl, **(a 1-3)** Étude de la répétabilité ; **(b 1-3)** Étude de la reproductibilité.

II.4.3 L'élément à phase constant (CPE)

De manière analogue à la CV, un circuit équivalent doit être utilisé pour remonter aux grandeurs caractéristiques de l'interface. Toutefois au regard du caractère non idéal des spectres (droite inclinée et non verticale), un élément appelé en anglais « Constante Phase Element » (CPE) doit être utilisé pour remplacer la capacité effective C_{eff} utilisée en voltammétrie cyclique.

II.4.3.1 Différentes définitions du CPE

L'élément à phase constante (CPE) est un paramètre fréquemment utilisé dans les circuits électriques équivalents pour ajuster les diagrammes expérimentaux d'impédance. Il est décrit comme une dispersion en fréquence des constantes de temps (i.e des capacités, résistances, résistivités...) **[33], [34].** Notons qu'auparavant, les études menées sur l'analyse du comportement CPE ont été réalisées sur des électrodes bloquantes. Ainsi, le comportement CPE a toujours été associé à une distribution de capacités **[35]**. Une étude de la littérature montre qu'il y a de nombreuses définitions décrivant l'impédance d'un CPE, de paramètres α et Q, tous deux indépendants de la fréquence :

- **Brug et al. [36]** suggèrent par exemple cette définition :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{Q}{(j\omega)^{1-\alpha}} \qquad \textbf{(III-34)}$$

Avec j^2= -1 ; ω = 2πf (rad.s^{-1}) ; Q est une constante exprimée en $F^{-1}cm^2s^{\alpha}$ et (1- α) est une valeur empirique sans véritable unité physique reliée à l'angle de déphasage de la droite purement capacitive sur le diagramme de Nyquist.

- **Lasia [37]** a proposé l'équation suivante :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^{\alpha}} \qquad \textbf{(III-35)}$$

où Q est une constante ayant pour unité $F\ cm^{-2}s^{\alpha-1}$ et α ayant la même signification que (1-α) présenté dans l'**équation III-32**.

- Selon Zoltowski [38], pour les systèmes présentant un comportement CPE, l'impédance de cette dernière est fréquemment donnée par les deux équations suivantes :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q_a(j\omega)^{\alpha}} \quad \textbf{(III-36)}$$

Où Q_a est exprimé en F $cm^{-2}s^{\alpha-1}$

Et, $$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{(Q_b j\omega)^{\alpha}} \quad \textbf{(III-37)}$$

Avec Q_b est exprimé en F $cm^{-2/\alpha}s^{\alpha-1}\Omega^{\alpha-1/\alpha}$.

Selon Zoltowski, la définition **(III-37)**, ne devrait jamais être utilisée car Q_b n'est pas proportionnel à la surface active. L'équation **(III-36)** est alors recommandée car Qa est directement proportionnel à la surface active. D'autres expressions issues de la combinaison de ces définitions peuvent être trouvées dans la littérature pour décrire l'impédance d'un CPE **[35]**.

Dans notre étude, nous nous limiterons à l'**équation (III-35),** souvent utilisée dans la littérature, pour décrire l'impédance de la CPE.

Il faut tout d'abord préciser que c'est par l'intermédiaire du coefficient α que l'on rend compte d'un comportement de CPE [35]. Dans la plupart de travaux, ce déphasage α est expliqué par les inhomogénéités de la surface. Ces inhomogénéités sont dues à l'oxydation du métal, à la présence des produits de corrosion et conduisent ainsi à une modification de la surface. A titre d'exemple, dans le cas d'une électrode de mercure, ce comportement CPE n'a pas été observé puisque, tout comme un liquide, celle-ci est parfaitement lisse à l'échelle atomique [39], α est alors égale à 1.

Selon la valeur que prend le coefficient α, toujours compris entre -1 et 1, l'élément à phase constante présente un comportement similaire aux éléments simples classiquement utilisés dans les circuits équivalents **[38]**. En effet, en prenant l'exemple de l'**équation (III-35)**, le CPE représente une résistance si α = 0, a un comportement similaire à une inductance pour α = -1 et à celui d'un condensateur plan pour α = 1. Dans ce dernier cas, Q a l'unité d'une capacité, c.à.d. F cm^{-2} et représente la capacité de l'interface.

II.4.3.2 Origine du comportement CPE

Le CPE correspond à une dispersion en fréquence des constantes de temps (c.à.d. des capacités, résistances...). Selon le système étudié, son origine est à relier à l'existence d'une distribution surfacique et/ou normale des constantes de temps.

II.4.3.2.1 Distribution surfacique

La distribution surfacique traduit une distribution des constantes de temps en deux dimensions (2D), soit sur la surface d'électrode. Cette distribution provient des non uniformités de potentiel et de courant induites par la géométrie de l'électrode **[40], [41]** ainsi que des hétérogénéités de surface **[42].** Pour décrire ce comportement, Brug et al **[36]** ont proposé le modèle schématisé sur la **Figure III-19** représenté par une succession de circuits RC branchés en parallèle. Ainsi, la réponse en admittance de l'électrode inclut des contributions additives de chaque partie de la surface de l'électrode.

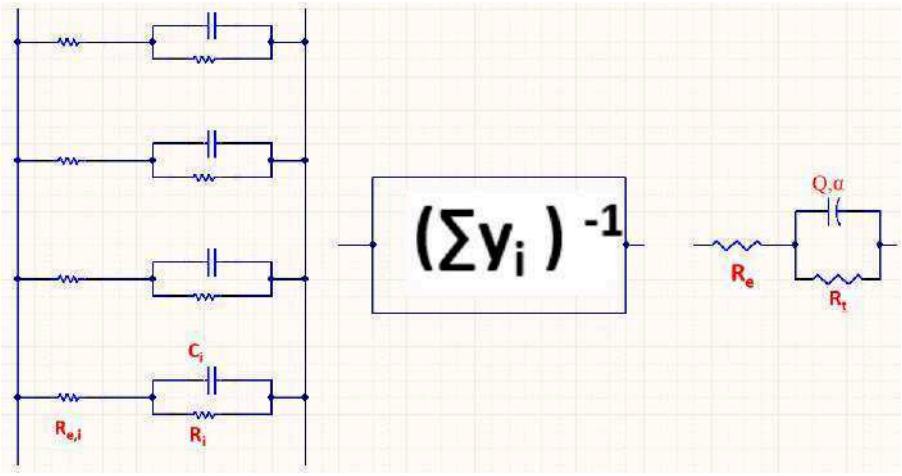


Figure III-19 : Circuit électrique équivalent du comportement CPE lié à une distribution surfacique 2D **[36]**.

Avec

$R_{e,i}$: résistance ohmique locale

R_i et C_i : les propriétés locales de surface.

R_e : résistance ohmique globale

Q,α : paramètre de CPE précédemment définis qui représentent les propriétés globales

R_t, Q, α : représentent les propriétés globales

y_i : admittance locale

$$Z = (\sum_i Y_i)^{-1} \quad \textbf{(III-38)}$$

Et $$Y = \sum_i Y_i = \sum_i (R_{e,i} + \frac{R_i}{1+j\omega R_i C_i})^{-1} \quad \textbf{(III-39)}$$

Z et Y sont respectivement l'impédance et l'admittance totale du système.

II.4.3.2.2 Distribution normale (volumique)

Dans certains cas (notamment les électrodes poreuses), l'utilisation d'une distribution surfacique n'est plus suffisante et s'est donc développé l'utilisation d'une distribution normale volumique, c'est-à-dire une distribution des constantes de temps en trois dimensions (3D), soit aussi le long de l'axe normal à la surface de l'électrode. Ce développement résulte d'une combinaison entre les distributions 2D et les caractéristiques liées à la dimension normale à la surface de l'électrode telles que la rugosité de surface, la porosité **[43], [35]**… Un tel comportement de CPE a été modélisé par Hirschorn et al. **[43]** par des circuits RC branchés cette fois-ci en série **Figure III-20**. Ainsi, la réponse en impédance de l'électrode inclut des contributions additives de chaque couche de la surface de l'électrode.

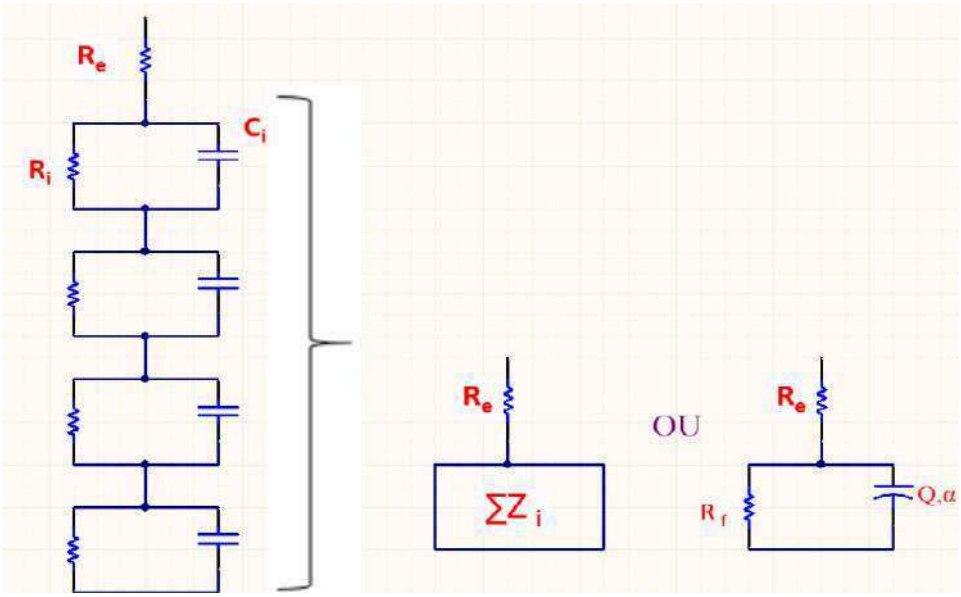


Figure III-20 : Représentation schématique d'une distribution normale de constante de temps **[43].**

Avec

R_e : résistance ohmique

R_i, C_i : les propriétés locales de la couche

R_f : résistance de film

Q, α: les paramètre de CPE

Z_i : impédance locale

$$Z = R_e + \sum_i Z_i = R_e + \sum_i \frac{R_i}{1 + j\omega R_i C_i} \qquad \textbf{(III-40)}$$

Z est l'impédance totale du système.

II.4.3.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique locale.

Pour une meilleure compréhension du comportement CPE, il est intéressant d'avoir recours à une technique plus puissante, qui est la spectroscopie d'impédance électrochimique locale SIEL **(Figure III-21)**. La SIEL permet de faire la distinction entre des systèmes présentant une distribution 3D et ceux présentant une distribution 2D **[44]**. En effet, dans le cas de distribution 2D, la partie z(ω) de l'élément simple de circuit électrique équivalent ne doit pas contenir d'élément CPE **(Figure III-22 (a))**. Par contre, dans le cas de distributions 3D, la partie z(ω) de l'élément simple composant le réseau présente un comportement CPE ou plus complexe **(Figure III-22 (b))**. D'un point de vue pratique, dans le cas d'une distribution 2D, un élément simple ne présentant pas de comportement CPE peut être isolé, si la mesure est suffisamment locale. Par contre, dans le cas de distributions 3D, le comportement CPE devrait toujours être présent, quel que soit le caractère local de la mesure d'impédance **[35]**.

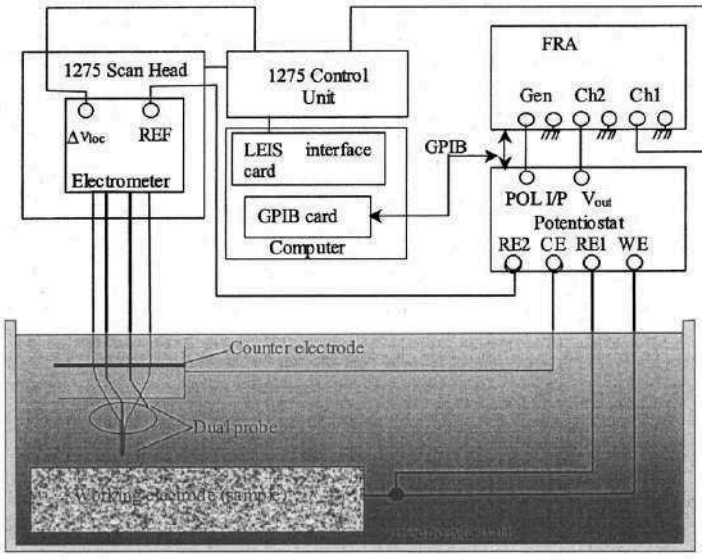


Figure III-21 : Schéma de fonctionnement d'un SVET modifié pour effectuer des mesures de **SIEL.** WE est l'électrode de travail, CE la contre-électrode et RE l'électrode de référence **[45].**

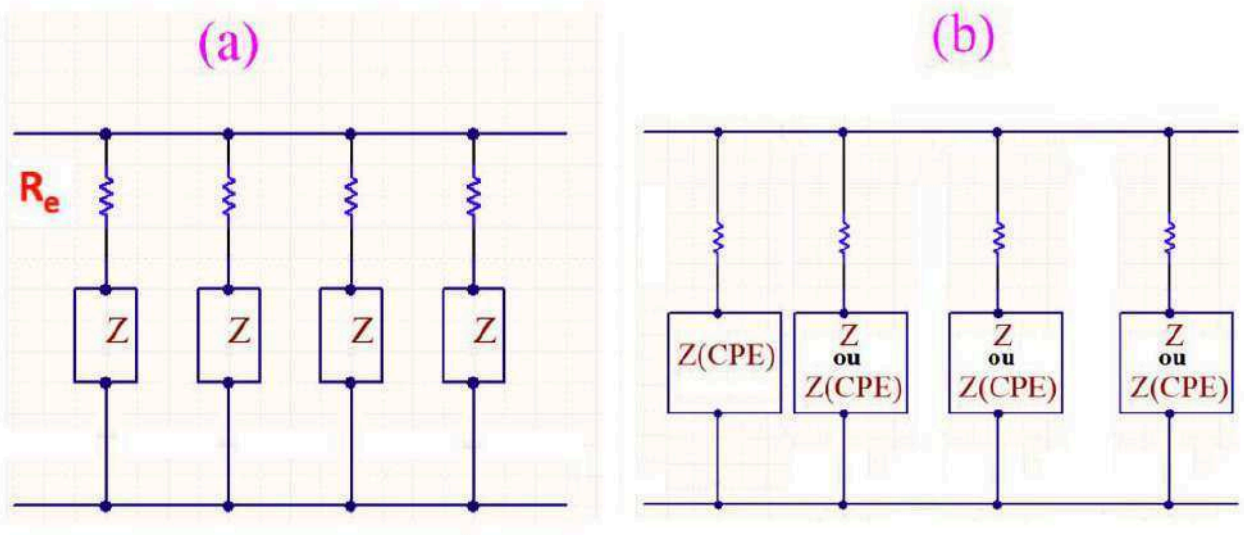


Figure III-22 : Circuits électriques équivalents représentant la distribution d'impédance locale : distribution 2D **(a)** et distribution 3D **(b) [35].**

II.4.3.3 Détermination graphique des paramètres CPE (Q, α)

D'une façon générale, pour déterminer les paramètres CPE, les méthodes graphiques présentées par Orazem et al. **[46]** ont été utilisées. En effet, le coefficient α a été obtenu à partir de **l'équation (III-41)** en traçant le logarithme de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') en fonction du logarithme de la fréquence. La pente de la droite déterminée par régression linéaire, dans le domaine de fréquence associé au comportement CPE, donne -α.

$$\alpha = -\frac{\log(Z'')}{\log(f)} \qquad \textbf{(III-41)}$$

Quant au coefficient Q, il dépend de la valeur de α et peut être directement obtenu en traçant le logarithme de la fonction y(f) en fonction du logarithme de la fréquence (f). Le plateau de la courbe y(f) est égale à Q **(équation (III-42))**.

$$y(f) = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\frac{-1}{Z''(f)(2\pi f)^{\alpha}} \qquad \textbf{(III-42)}$$

L'avantage de la détermination graphique des paramètres CPE (Q, α) est double. D'abord, la valeur est obtenue sans l'utilisation de circuit électrique équivalent. Ensuite,

ces paramètres pourront être fixés lors de l'utilisation des circuits équivalents diminuant le nombre de paramètre à calculer lors de l'ajustement des mesures expérimentales.

II.4.3.4 Différentes approches pour la détermination de la capacité effective (C_{SD}, C_B, C_{H-M} et C_{L-P}) à partir des paramètres CPE

Dans la littérature, plusieurs méthodes sont utilisées pour analyser les données d'impédance et extraire une capacité effective dans le cas d'un comportement CPE.

II.4.3.4.1 Utilisation directe de Q dans le cas d'une distribution simple (SD)

$$C_{SD} = \mathrm{Q} \qquad \textbf{(III-43)}$$

Si la valeur de l'exposant α est proche de 1, C_{SD} peut être approximativement pris égal à Q. Cependant, des études **[40], [47]** ont montré que, même si α est proche de 1, l'approximation de Q à une capacité peut entraîner de grandes erreurs de calcul.

II.4.3.4.2 Formule de Brug (B): fréquence caractéristique de l'admittance [36]

C'est le cas où le comportement CPE est lié à une distribution surfacique des constantes de temps (2D). En fait, c'est une distribution de la capacité de la double couche le long de la surface pour tenir compte de l'inhomogénéité de la surface. La capacité est obtenue par :

$$C_B = Q^{(1/\alpha)} \left(\frac{R_e R_t}{R_e + R_t}\right)^{\frac{(1-\alpha)}{\alpha}} \qquad \textbf{(III-44)}$$

Où R_e est la résistance d'électrolyte, R_t la résistance de transfert de charge, (Q, α) les paramètres de CPE précédemment définis

Lorsque Rt >>> Re, l'**équation III-44** devient donc :

$$C_B = Q^{(1/\alpha)} \; R_e^{\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)} \qquad \textbf{(III-45)}$$

II.4.3.4.3 Distribution normale : Formule de Hsu et Mansfeld (H-M)) et fréquence caractéristique de l'impédance [48]

Selon Hsu et Mansfeld, si le comportement CPE est dû à une distribution normale des propriétés (distribution 3D), la capacité est donnée par l'équation suivante :

$$C_{HM} = Q^{(1/\alpha)} R_{eff}^{(\frac{1-\alpha}{\alpha})} \quad \textbf{(III-46)}$$

Avec (Q, α) : les paramètres de CPE précédemment définis

R_{eff} (Ω) : C'est la résistance totale entre l'électrolyte et le métal. Pour ces auteurs, il s'agit uniquement de la résistance du film passif d'oxyde : $R_{eff} = R_f$.

La résistance du film d'oxyde est exprimée dans les travaux de Fajardo et al. par [49]:

$$R_f = \frac{\rho\, \delta_f}{A} \quad \textbf{(III-47)}$$

Où ρ : résistivité électrique du film ; δ_f : l'épaisseur de film ; A : section transversale

II.4.3.4.4 Distribution normale : Modèle loi puissance (L-P)

Le modèle de Hirschorn et al **[43], [50], [51]** suit aussi la distribution normale, mais est également valide si la résistivité varie le long de l'épaisseur du film. Il est valable pour une certaine gamme de fréquence compris entre f_0 et f_δ [f_0 ; f_δ] où seule la réponse du film est observée. En supposant que la constante diélectrique relative du film passif d'oxyde (ε_{rf}) est connue et constante dans toute l'épaisseur du film, ces auteurs ont attribué l'origine du comportement CPE à une distribution normale de la résistivité suivant une loi de puissance :

$$\frac{\rho}{\rho_\delta} = \left(\frac{\rho_\delta}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_\delta}{\rho_0}\right)\xi^\gamma\right)^{-1} \quad \textbf{(III-48)}$$

Avec ρ_0 est la valeur limite de la résistivité du film à l'interface métal/film ; ρ_δ est la valeur limite de la résistivité du film à l'interface film/électrolyte ; δ : l'épaisseur de film ; $\xi = \frac{x}{\delta}$ représente la position adimensionnelle et γ est un paramètre dépendant de α.

En effet, pour :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\, \varepsilon_{rf}\varepsilon_0\, \rho_0} < f < f_\delta = \frac{1}{2\pi\, \varepsilon_{rf}\varepsilon_0\, \rho_\delta} \quad \textbf{(III-49)}$$

On a $$Z_f(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad \textbf{(III-50)}$$

Où ε_{rf} la constante diélectrique relative du film ; f_0 est la fréquence caractéristique à l'interface métal/film passif correspondant à la valeur maximale de la partie imaginaire. Elle peut être obtenue graphiquement en traçant le logarithme de la partie imaginaire de

l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. Quant à f_δ , elle est la fréquence dépendante de ρ_δ et ε. Notons que la détermination de ces fréquences caractéristiques à partir des diagrammes expérimentaux n'est pas toujours possible.

$$Q = \frac{(\varepsilon_{rf}\varepsilon_0)^\alpha}{g\delta\rho_\delta^{1-\alpha}} \quad \textbf{(III-51)}$$

$$\alpha = \frac{\gamma-1}{\gamma} \quad \textbf{(III-52)}$$

Et g étant une fonction de γ, proche de 1, définie par :

$$g = 1+2.88\gamma^{-2.375} \quad \textbf{(III-53)}$$

Dans ce cas la capacité équivalente est égale à :

$$C_{L-P} = g\ Q\ (\rho_\delta\varepsilon_{rf}\varepsilon_0)^{1-\alpha} \quad \textbf{(III-54)}$$

II.4.4 Circuit électrique équivalent proposé pour analyser les données d'impédance à l'interface 304L (film passif) / NaCl

Afin de déterminer les caractéristiques de la distribution de charge et du film passif associés à l'interface 304L/NaCl, des mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées entre 0.5 et 10^4 Hz à 0 V vs. Ag/AgCl, c.à.d. à un potentiel où le comportement de l'interface est principalement capacitif, avec seulement la présence de réactions secondaires faradiques (et non primaires) provenant des impuretés de l'électrode et de l'électrolyte. Les diagrammes expérimentaux obtenus sont présentés sur la **Figure III-23**. Ils présentent une allure semblable à celles reportées dans la littérature pour des électrodes d'aciers inoxydables plongées dans une solution électrolytique à faible concentration **[49], [52]**. Ces spectres sont caractérisés par une seule constante de temps (plus de détail sur les constantes de temps sur **Figure III-24**). En effet, sur le plan de Nyquist, une droite quasiment verticale correspondant à un comportement majoritairement capacitif est obtenue. En augmentant la fréquence, l'interface bascule d'un comportement capacitif vers un comportement résistif caractérisé par une phase nulle et un module d'impédance constant. L'évolution de l'angle de phase de Z en fonction de log (f), montre que les phases sont inférieures à 90°, dans tous les spectres d'impédance. Un tel comportement peut être interprété comme un écart par rapport à un comportement d'une électrode bloquante ce qui justifie l'utilisation d'un CPE dans le modèle proposé dans notre cas d'étude**.** Il faut noter qu'à des fréquences très élevées (10^4-10^5 Hz), le diagramme de Nyquist a montré des valeurs négatives de la partie réelle de l'impédance. Ceci est probablement dû à l'effet

inductif associé aux fils reliant la cellule électrochimique et le potentiostat. A fréquence plus faible que 0.5 Hz (0.001 à 0.49Hz) le bruit de l'appareillage était trop élevé. Ces artefacts présents dans les données expérimentales ont donc été rejetés de l'analyse.

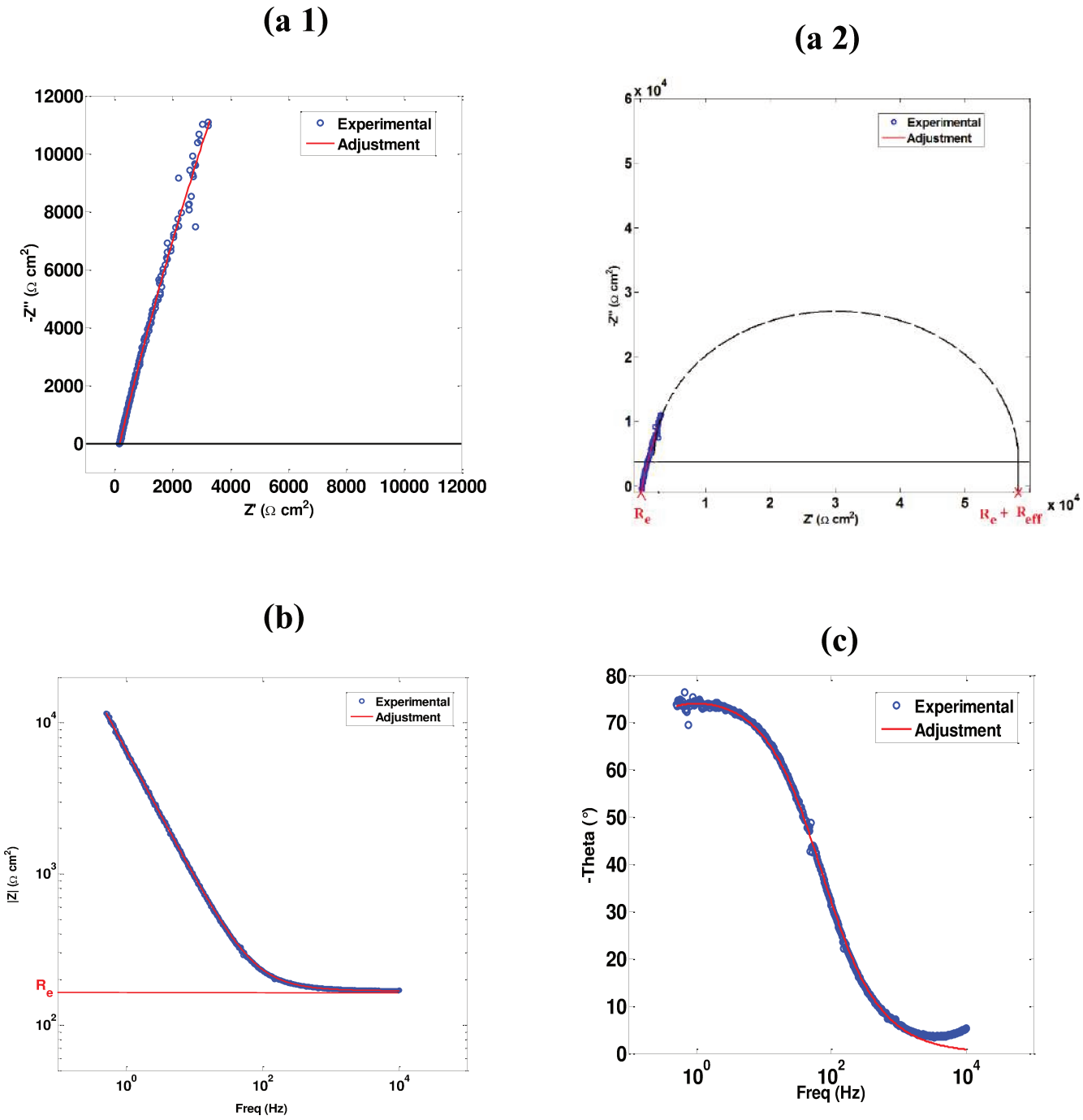


Figure III-23 : Diagrammes d'impédance expérimental obtenus pour l'électrode 304L plongée dans une solution NaCl (0.01M), E =0 V vs Ag/ AgCl $0.5 \leq f \leq 10^4$ Hz **(a)** Nyquist ; Bode **(b)** en module et **(c)** en phase. Les courbes continues rouges représentent les ajustements des données expérimentales obtenues en utilisant un circuit électrique équivalent à une constante de temps.

Dans la littérature, plusieurs circuits équivalents sont proposés pour décrire le comportement des aciers inoxydables en milieu électrolytique. La **Figure III-24** présente les différents circuits équivalents fréquemment rencontrés.

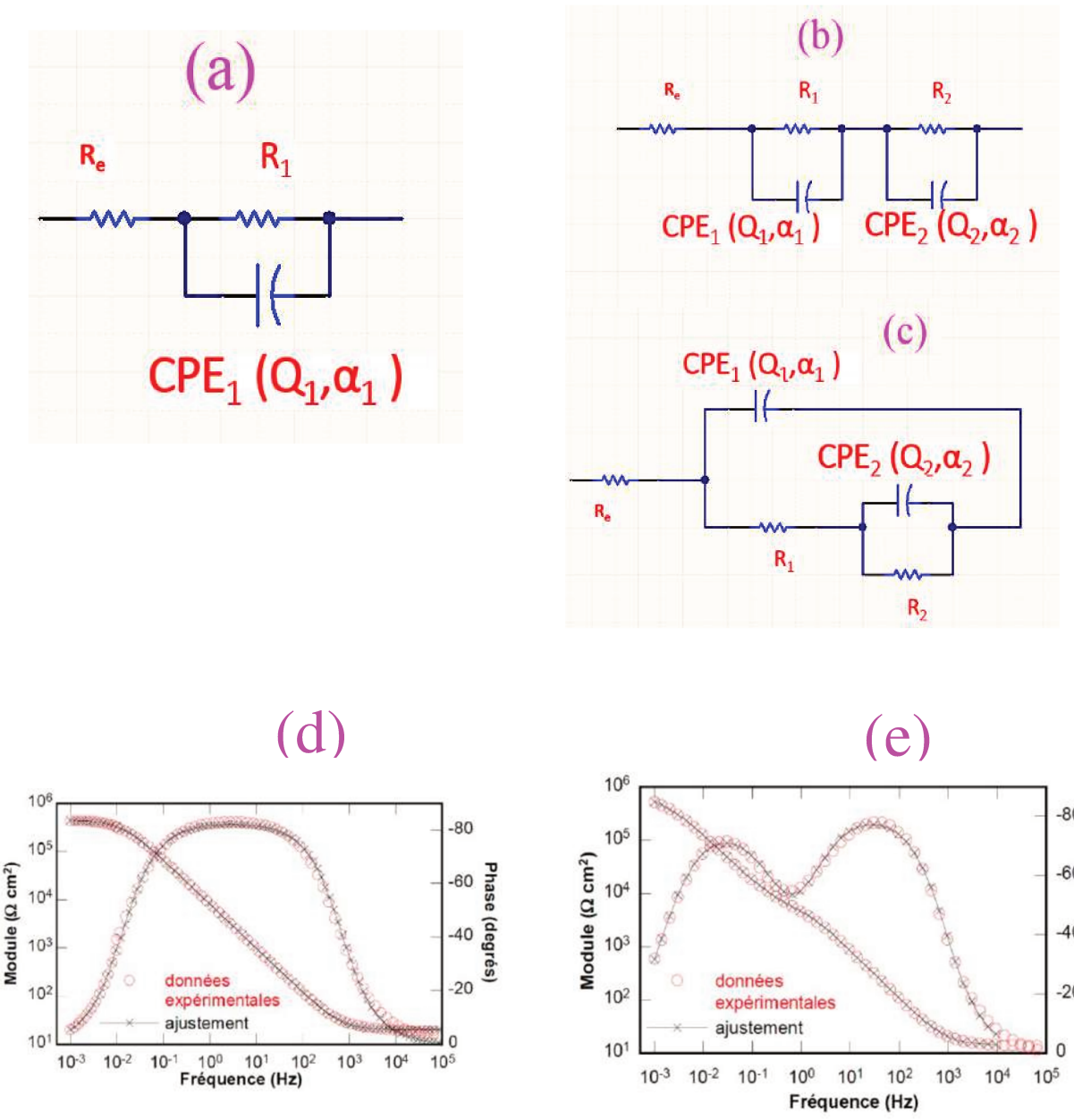


Figure III-24 : Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés pour décrire le comportement des aciers inoxydables **(a)** une seule constante de temps **[49], [53], [54], [55]**; **(b)** deux constantes de temps **[56]** ; **(c)** deux constantes de temps **[54], [2] [55] ; Exemple de** simulation des données expérimentales avec un circuit électriques équivalents **(d)** à une seule constante de temps **[55] (e)** à deux constante de temps **[55].**

Ces circuits sont composés d'une résistance d'électrolyte R_e branchée en série avec des CPE (Q, α) et des résistances connectées en parallèle (R-CPE). Un circuit avec une seule R-CPE en parallèle présente une seule constante de temps **(modèle (a))** ; avec deux circuits R-CPE en parallèle, il y a deux constantes de temps **(modèles (b) et (c))**. Cependant, les auteurs divergent sur l'attribution des constantes de temps. Elles peuvent être associées aux processus de transfert de charges à l'interface film passif – électrolyte (DCE), aux propriétés barrière du film et/ou aux processus se déroulant à l'interface métal/film passif **[53], [2], [57] [58], [59]**.

Dans le cadre de ce travail, une seule constante de temps a été observée dans la gamme de fréquence mesurable. Le circuit équivalent rendant compte des phénomènes capacitifs et faradiques est alors le circuit **(a) (Figure III-25)**. Celui-ci est constitué d'une résistance R_e en série avec une combinaison en parallèle d'un CPE **(Q_{eff}, α_{eff})** et d'une seconde résistance R_{eff} **(Figure III-25)**. Ce dernier a été choisi car il a fourni un bon ajustement des résultats expérimentaux et a permis une bonne description du système électrochimique tout en gardant minimum le nombre des éléments utilisés. De plus, α_{eff}, Q_{eff} et R_e ont été fixés grâce à l'exploitation graphique présentée ci-dessous, limitant ainsi le nombre de paramètres ajustables à la résistance effective R_{eff}.

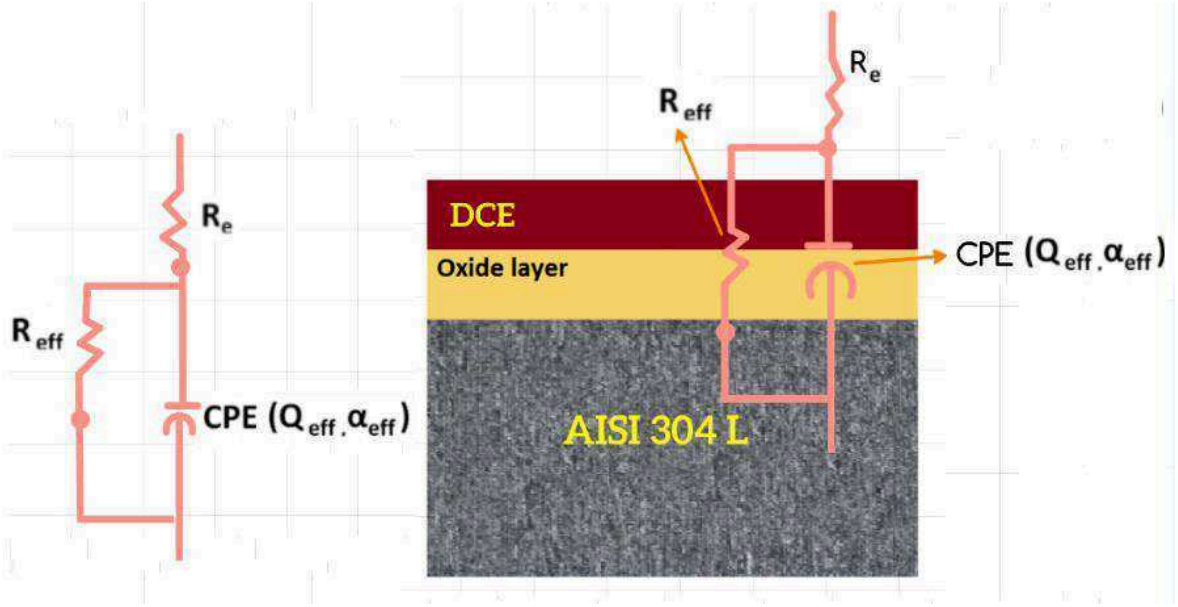


Figure III-25 : **(a)** Circuit électrique équivalent, avec une seule constante de temps, utilisé pour modéliser les données d'impédance **(b)** interprétation physique des éléments de circuit électrique équivalent.

Dans ce circuit équivalent, les grandeurs électriques peuvent être associées aux grandeurs physiques de la façon suivante :

i. $\boldsymbol{R_e}$: elle représente la résistance de l'électrolyte. Elle est obtenue à l'intersection, sur le diagramme de Nyquist, de – Z'' = f(Z) avec l'axe des réels **Figure III-23 (a 1)**, aux plus hautes fréquences de mesure. Cette valeur peut être également lue directement sur le diagramme de Bode comme présenté sur la **Figure III-23 (b)**.

La constante de temps attribuée à la réponse globale de l'interface entre le métal et l'électrolyte (film +DCE) est représentée par :

ii. $\boldsymbol{R_{eff}}$: elle englobe la résistance du film passif d'oxyde et la résistance de transfert de charge à l'interface film passif/ NaCl. Elle est déterminée à partir des limites à basses fréquences sur les diagrammes de Nyquist, par extrapolation des coordonnées **Z '→ (R_e + R_{eff}) et Z''→ 0 Figure III-23 (a 2)**. Elle doit être supérieures aux valeurs maximales mesurées de Z '.

iii. $\boldsymbol{\alpha_{eff}}$ et $\boldsymbol{Q_{eff}}$, paramètre caractéristique de l'élément à phase constante CPE. Ils sont obtenus par la méthode graphique présentée dans le **paragraphe II.4.3.3.**

Un exemple de détermination graphique de déphasage α= α_{eff} et de Q = Q_{eff} pour l'acier 304L dans une solution de NaCl 0,01 M au potentiel 0 V est présenté sur **la Figure III-26**. Une pente de -0,8647 et un plateau de 3.2 10^{-5} F.cm^{-2}.s$^{\alpha-1}$ ont été obtenus pour les fréquences comprises entre 0.5 Hz et 10^3 Hz. Ceci indique un exposant α et un Q égal respectivement à 0,8647 et 3.2 10^{-5} F.cm^{-2}.s$^{\alpha-1}$ dans le domaine de fréquence associé au comportement CPE [0.5 Hz ; 10^3 Hz].

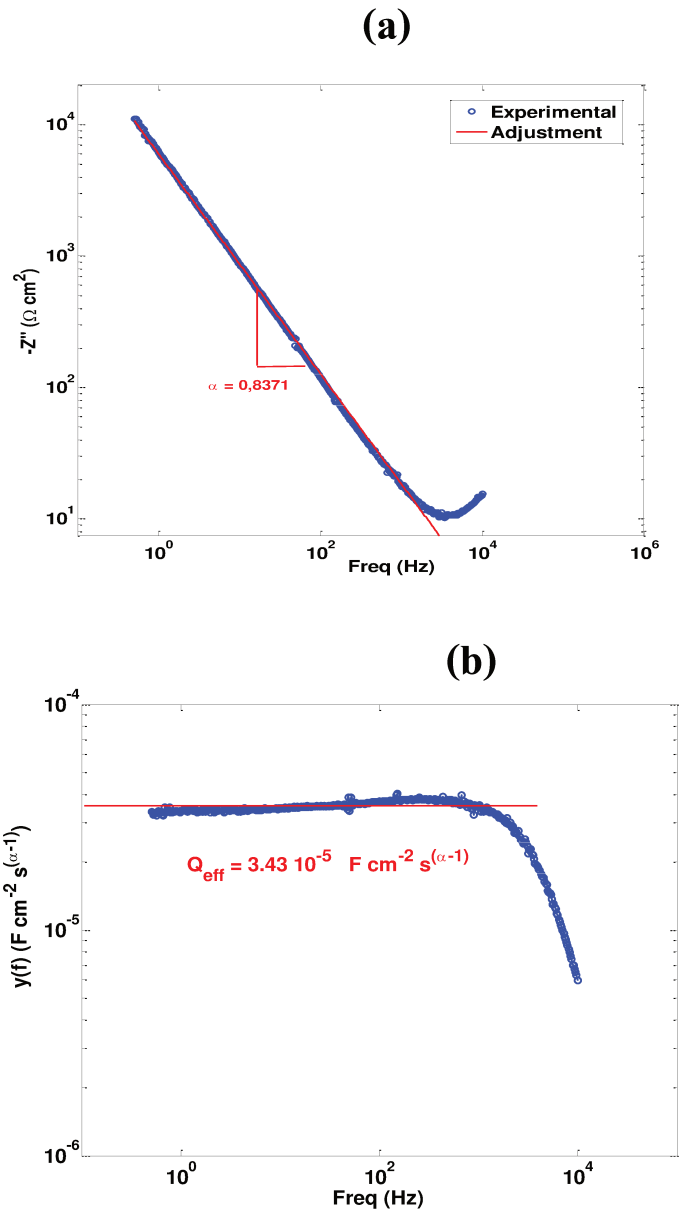


Figure III-26 : Exemple de détermination graphique des paramètres CPE **(a)** $\boldsymbol{\alpha_{eff}}$ et **(b)** $\boldsymbol{Q_{eff}}$ de l'interface 304L (film passif)/NaCl (0.01M) ; 0 V.

Les paramètres α_{eff}, Q_{eff}, Re et R_{eff} obtenus graphiquement et/ou par ajustement de la modélisation aux résultats expérimentaux d'impédance par le circuit électrique équivalent **Figure III-25 (a)** sont reportés dans le **Tableau III-5.**

Tableau III-5 : Paramètres d'ajustement des courbes d'impédance associées à l'interface 304L /NaCl (0.01M) obtenus graphiquement et par simulation en utilisant le circuit électrique équivalent de la **Figure III-25 (a)**, réalisées à E= 0 V et f [0.5-10^4] Hz. Les paramètres sont normalisés par unité de surface en utilisant la surface géométrique (0.196 cm^2) des électrodes.

E (V)	**0**
$Q_{eff,graph}$ **(F $s^{(\alpha-1)}$ cm^{-2})**	$3.43*10^{(-5)}$ $\pm 0.02*10^{(-5)}$
$\alpha_{eff,graph}$	0.840 ±0.001
R_e**(Ω cm^2)**	168.00 ±0.22
R_{eff} **(Ω cm^2)**	250000 ±23000

Un exemple d'ajustement des diagrammes d'impédance pour l'acier 304L en milieu NaCl est reporté dans la **Figure III-23**.

Les expressions des différentes impédances associées aux différents éléments du circuit sont définies dans **Tableau III-6**. L'impédance totale du modèle proposé est exprimée par la fonction de transfert suivante (**équation III-52**) :

$$Z = R_e + \frac{R_{eff}}{1 + Q_{eff}R_{eff}(j\omega)^{\alpha_{eff}}} \qquad \textbf{(III-55)}$$

Tableau III-6 : Expressions des impédances pour les différents éléments constituant le circuit équivalent de **Figure III-25 (a)** et grandeurs associées. ***ω*** est la pulsation (rad.s^{-1}) et j est l'unité imaginaire.

Elément	Impédance	Grandeurs associées
$\boldsymbol{R_e}$	R_e	R_e ($\Omega\ cm^2$)
$\boldsymbol{CPE}$	$\frac{1}{Q_{eff}\,(j\omega)^{\alpha_{eff}}}$	Q_{eff} (F cm^{-2}s$^{\alpha-1}$)
		α_{eff}
$\boldsymbol{R_{eff}}$	R_{eff}	R_{eff} ($\Omega\ cm^2$)

II.4.5 Détermination de la capacité effective par les différentes approches précédemment définies

Dans notre cas d'étude, la capacité effective inclut les contributions de la capacité de la double couche électrique à l'interface film passif/ NaCl (0.01M) et de la capacité de charge d'espace à l'intérieur de film passif. Elle est déterminée à partir des différentes modélisations de la CPE précédemment définies (**paragraphe II.4.3.4**) avec Q=Q_{eff} et α=α_{eff} :

En utilisant directement Q (SD) (III-43), la capacité effective est exprimée par :

$$C_{eff} = Q_{eff} \qquad \textbf{(III-56)}$$

À partir du modèle de Brug (B) (Rt >>> Re) (III-45), la capacité effective est donnée par :

$$C_{eff} = {Q_{eff}}^{(1/\alpha_{eff})}\ {R_e}^{(\frac{1-\alpha_{eff}}{\alpha_{eff}})} \qquad \textbf{(III-57)}$$

Selon Hsu et Mansfeld (H-M) (III-46), la capacité effective est déterminée par :

$$C_{eff} = {Q_{eff}}^{(1/\alpha_{eff})}\ {R_{eff}}^{(\frac{1-\alpha_{eff}}{\alpha_{eff}})} \qquad \textbf{(III-58)}$$

Les valeurs Q_{eff}, α_{eff} et R_e sont déterminées précédemment **(Tableau III-5)**.

A l'aide du modèle loi puissance (L-P) (III-54),

Comme il a été mentionné dans le **paragraphe II.4.3.4.4,** le modèle en loi de puissance est valable dans l'intervalle de fréquence [f_0 ; f_δ] où seule la réponse du film est observée. Dans notre cas d'étude, $\boldsymbol{f_0}$ ne peut pas être obtenue car les deux constantes de temps (film passif et DCE) sont mal séparées à cause du problème de la sensibilité de mesure à basse fréquence. Concernant $\boldsymbol{f}_\delta$, elle est obtenue en utilisant l'équation **(III-49)**. Les valeurs de ρ_δ et ε_{rf}, sont tirée de la littérature pour le film formé à la surface d'un acier inoxydable 304L : ρ_δ = 500 Ω.cm **[54]** et ε_{rf} = 15.6 **[49], [60]**. Ainsi le modèle en loi de puissance est valable dans l'intervalle de fréquence [x ; 2.3 10^8 Hz]. La capacité effective est obtenue par l'équation **(III-54)** avec Q = Q_{eff} et α = α_{eff} :

$$C_{eff} = g\, Q_{eff}\, (\rho_\delta \varepsilon_{rf} \varepsilon_0)^{1-\alpha_{eff}} \qquad \textbf{(III-59)}$$

Les valeurs de la capacité effective évaluées pour les différentes modèles (SD, B, H-M et L-P) sont présentées dans le **Tableau III-7** pour le système 304L/NaCl dans le cas où le potentiel appliqué est égal à 0 V.

Tableau III-7 : Calcul des capacités effectives (incluant les contributions de la capacité de la double couche électrique à l'interface film passif/ NaCl (0.01M) et de la capacité de charge d'espace à l'intérieur du film passif) à l'aide des différents modèles exploitant les mesures SIE réalisées à **E=0 V vs Ag/AgCl - Fréquence 0.5-10^4 Hz.**

Approches	$\boldsymbol{C_{eff}}$ **(µF.cm^{-2})**
Distribution simple (SD)	34 ±12
Brug (B) (R_t >>> Re)	12.6 ±4.4
Hsu et Mansfeld (H-M)	52 ±18
Loi de puissance (L-P)- Hirschorn et al	1.2 ±0.4

On peut remarquer des valeurs disparates pour les différents modèles. Ces valeurs sont toutefois de l'ordre de 1 à 50 µF.cm^{-2}. Les capacités effectives calculées par la simple distribution, le modèle H-M et le modèle de Brug sont considérablement plus élevées que

celles calculées par le modèle L-P. Ces valeurs seront comparées à la littérature et à la voltammétrie cyclique dans le **paragraphe II.5.**

II.4.6 Validation du modèle de la CPE par comparaison de l'épaisseur du film passif

Afin de comprendre l'origine du comportement CPE dans le circuit électrique équivalent proposé pour l'interface film passif/NaCl (0.01M) et de lui donner ainsi un sens physique, l'épaisseur d'un film passif équivalent effectif a été calculée à partir des capacités effectives déterminées par les différents modèles **(SD, B, H-M et L-P)**. Pour les C_{eff} calculées avec les méthodes SD, B et H-M, la réponse interfaciale globale (DCE (ε_{rL} : Constante diélectrique relative du liquide) + film (ε_{rf} : Constante diélectrique relative du film)) va être incarnée dans la réponse d'un seul film « effectif » de permittivité relative ε_{rf} **(Figure III-** 27). Pour la C_{eff} évaluée avec le modèle L-P, si on est entre [f_0 ; f_δ], seule la réponse du film est observée donc $C_{eff} = C_f$.

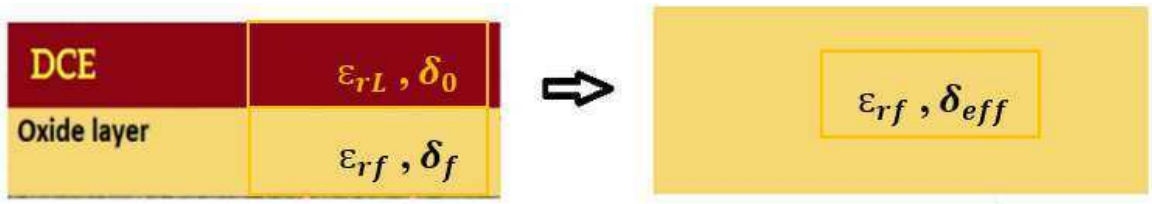


Figure III- 27 : Schémation de l'interface selon SD, B, H-M.

D'une façon générale, la capacité effective dépend de l'épaisseur effective du film et de sa constante diélectrique **(III-60) [43]**.

$$C_{eff} = \varepsilon_{rf}\varepsilon_0 \frac{A}{\delta_{eff}} \qquad \textbf{(III-60)}$$

Ainsi

$$\delta_{eff} = \varepsilon_{rf}\varepsilon_0 \frac{A}{C_{eff}} \qquad \textbf{(III-61)}$$

Avec

- ε_{rf} : Constante diélectrique relative du film effectif
- ε_0 : Permittivité du vide (8.854 10^{-14} F.cm^{-1})
- δ_{eff} : épaisseur du film effectif

- C_{eff} : capacité effective (F)
- A : surface effective

La combinaison de l'équation **(III-61)** avec les équations **(III-56**), **(III-57**), **(III-58**) et **(III-59**) qui donnent la capacité effective en fonction des paramètres R_e, Q_{eff}, α_{eff} et R_{eff}, permet de remonter à l'épaisseur du film effectif pour les différents modèles (SD, B, H-M et L-P) (équations **(III-62**), **(III-63**), **(III-64**) et **(III-65**)). Par la suite, elle sera comparée à la valeur moyenne de l'épaisseur obtenue par XPS.

<u>En utilisant directement Q (SD)</u>, l'épaisseur du film effectif est exprimée par :

$$\delta_{eff} = \frac{\varepsilon_{rf}\varepsilon_0}{Q_{eff}} \qquad \textbf{(III-62)}$$

<u>À partir du modèle de Brug (B)</u>, l'épaisseur est donnée par :

$$\delta_{eff} = \frac{\varepsilon_{rf}\varepsilon_0}{{Q_{eff}}^{(1/\alpha_{eff})}\ {R_e}^{(\frac{1-\alpha_{eff}}{\alpha_{eff}})}} \qquad \textbf{(III-63)}$$

<u>Selon Hsu et Mansfeld (H-M)</u>, l'épaisseur est déterminée par :

$$\delta_{eff} = \frac{\varepsilon_{rf}\varepsilon_0}{{Q_{eff}}^{(1/\alpha_{eff})}\ {R_{eff}}^{\frac{(1-\alpha_{eff})}{\alpha_{eff}}}} \qquad \textbf{(III-64)}$$

<u>A l'aide du modèle loi puissance (L-P),</u> l'épaisseur du film d'oxyde est obtenue par :

$$\delta_{eff} = \delta_f = \frac{(\varepsilon_{rf}\varepsilon_0)^{\alpha_{eff}}}{g\ Q_{eff}\ {\rho_\delta}^{(1-\alpha_{eff})}} \qquad \textbf{(III-65)}$$

Le **Tableau III-8** reprend à titre comparatif les capacités effectives et les épaisseurs du film effectif correspondantes calculées à partir des différentes modélisations de la CPE ainsi que l'épaisseur moyenne déterminée par XPS, pour le système 304L/NaCl dans le cas où le potentiel appliqué est égale à 0 V.

Tableau III-8 : Épaisseurs déduites des films effectifs obtenues à l'aide des différents modèles à partir des mesures de SIE réalisées à E=0 V-Fréquence 0.5-10^4 Hz. Comparaison avec la valeur d'épaisseur du film passif δ_{XPS}obtenue par XPS.

Approches	$\boldsymbol{\delta_{eff}}$ **(nm)**
Distribution simple (SD)	0.40 ± 0.14
Brug (B) (Rt >>> Re)	1.1 ± 0.4
Hsu et Mansfeld (H-M)	0.3 ± 0.1
Loi de puissance (L-P)- Hirschorn et al	12 ± 4
δ_{XPS}	3±1

Pour une meilleure lisibilité, les valeurs de l'épaisseur de film estimé par XPS ainsi que les épaisseurs effectives calculées en utilisant les différentes approches (SD, B, HM et L-P) sont tracées sur la **Figure III-28 (a)**. A titre comparatif, les épaisseurs de film passif formé sur le 304L déterminées par Mohammadi et al **[54]** avec ces différents modèles sont reportées sur la même figure **(b)**.

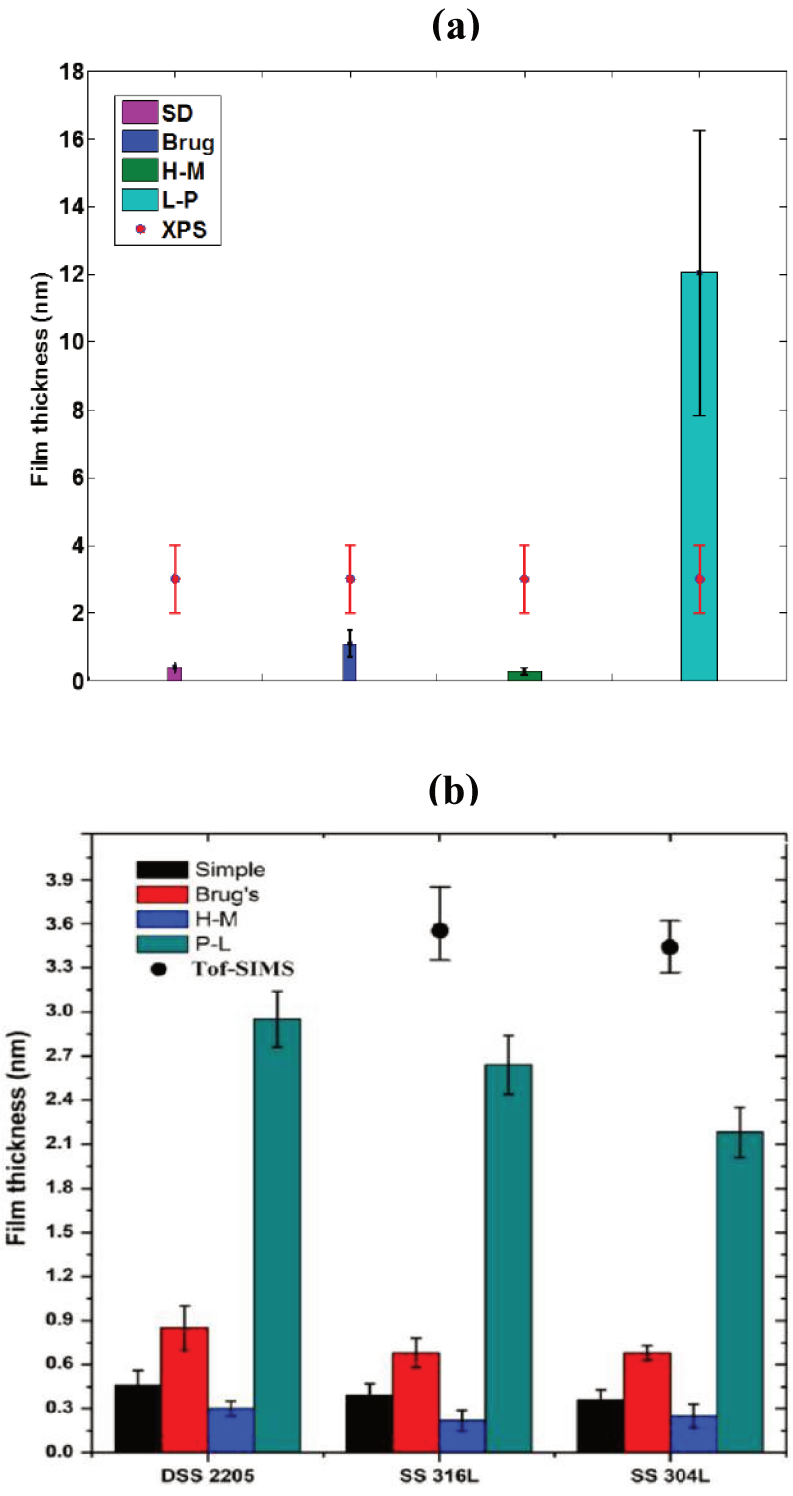


Figure III-28 : Épaisseur des films passifs formés sur **(a)** l'acier 304L dans la solution NaCl (0.01M) calculées en utilisant les différents modèles électrochimiques et celle mesurée par XPS **(b)** l'acier 304L dans une solution de de thiosulfate d'argent (SIMS : spectrométrie de masse à ionisation secondaire, technique utilisée pour évaluer l'épaisseur du film passif) **[54]**.

En comparant ces résultats **(Figure III-28 (a))**, on constate que, pour l'interface 304L plongée dans une solution NaCl 0.01M, l'utilisation directe de Q comme une valeur de capacité (modèle DS) donne une valeur d'épaisseur effective bien plus petite que celle du film d'oxyde obtenue par XPS (8 fois plus petite que l'épaisseur obtenue par XPS). Ce type de résultat a été déjà obtenue par différents auteurs **[61], [43]**. Il faut préciser alors qu'il n'est pas généralement raisonnable d'assimiler la capacité effective à une simple distribution de Q. Le modèle de Brug qui suppose une distribution surfacique des constantes de temps conduit aussi à une épaisseur effective bien inférieure (3 fois) à celle obtenue par XPS. Il en est de même pour l'épaisseur du film effectif calculée par le modèle H-M (11 fois plus petite que l'épaisseur obtenue par XPS). Cette très faible valeur est liée à la globalisation de toute l'interface (DCE + film passif) en un seul film équivalent effectif. L'épaisseur de film déterminée par le modèle L-P, au contraire surestime d'un facteur 4 l'épaisseur du film. Cette surestimation peut être liée aux valeurs utilisées de ρ_δ et ε_{rf}.

Selon Mohammedi et al **[54]** (**Figure III-28 (b)**), les épaisseurs déterminées par une simple distribution de Q, le modèle de Brug et le modèle de H-M sont plus petites que celle déterminées par XPS. Elles sont respectivement 8 fois, 4 fois et 16 fois plus petites. L'épaisseur déterminée par le modèle L-P est 1.5 fois plus petite. Il a conclu que le modèle L-P permet de prévoir plus précisément l'épaisseur du film passif. La différence des valeurs de l'épaisseur du film par le modèle L-P entre Mohammedi et notre travail vient du fait que ses mesures ont été réalisées après 120h d'immersion contre 1h dans le cadre de ce travail. En effet, de par la mesure de l'OCP présenté précédemment et les résultats qui seront présentés **Chapitre IV**, il est vérifié que le temps d'immersion est un paramètre très influant.

Même si, dans notre cas d'étude, le modèle L-P surestime l'épaisseur du film, il a été choisi pour déterminer la capacité du film passif à partir de la CPE. En effet, ce modèle traduit d'une façon plus fine les phénomènes physiques du film passif en prenant en compte la variation de la résistivité de celui-ci. Quant à la capacité effective globale (DCE+film), elle a été déterminée par la voltammétrie cyclique.

II.5 Étude comparative des capacités effectives obtenues par la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique

Une étude comparative des capacités effectives obtenues par CV et SIE est présentée sur la **Figure III-29**. La capacité effective C_{eff} évaluée à l'aide d'une simple distribution SD pour la SIE **équation (III-56**), avec les approches Brug **équation (III-57)** et **H-M équation (III-58)** et l'équation **(III-25)** pour la CV sont comparables.

Les valeurs de C_{eff} calculée avec l'approche L-P **équation (III-59)** est différentes de celle déterminée par la CV et les autres approches (SD, B, H-M).

Il est à noter également que la capacité de la DCE à l'interface mercure-solution, typiquement de l'ordre de 10 à 40 µF.cm^{-2} selon Bard **[19]**, est de même ordre de grandeur que celle obtenue pour la CV, SD, B et H-M (entre 10 et 55 µF.cm^{-2}). En effet, pour le mercure, il n y a pas de film d'oxyde. Ainsi la capacité interfaciale est celle de la DCE. Les modèles CV, SD, B et H-M utilisés pour évaluer la capacité interfaciale englobent la réponse du film et de la DCE. Vu que la capacité de la DCE est plus grande que celle du film passif, les capacités évaluées par CV, SD, B et H-M sont ainsi de même ordre de grandeur que la capacité interfaciale obtenue sur le mercure. A l'inverse le modèle L-P sépare la contribution de la DCE de celle du film et quantifie la seule contribution du film. La capacité obtenue est alors beaucoup plus faible (≈1 µF.cm^{-2}).

Pour aller plus loin dans la compréhension des propriétés à l'interface 304L (film passif)/NaCl et séparer la contribution de film et de la DCE, l'amélioration du modèle utilisé doit être poursuivie en l'élargissant avec des mesures à deux constantes de temps à plus basses fréquences.

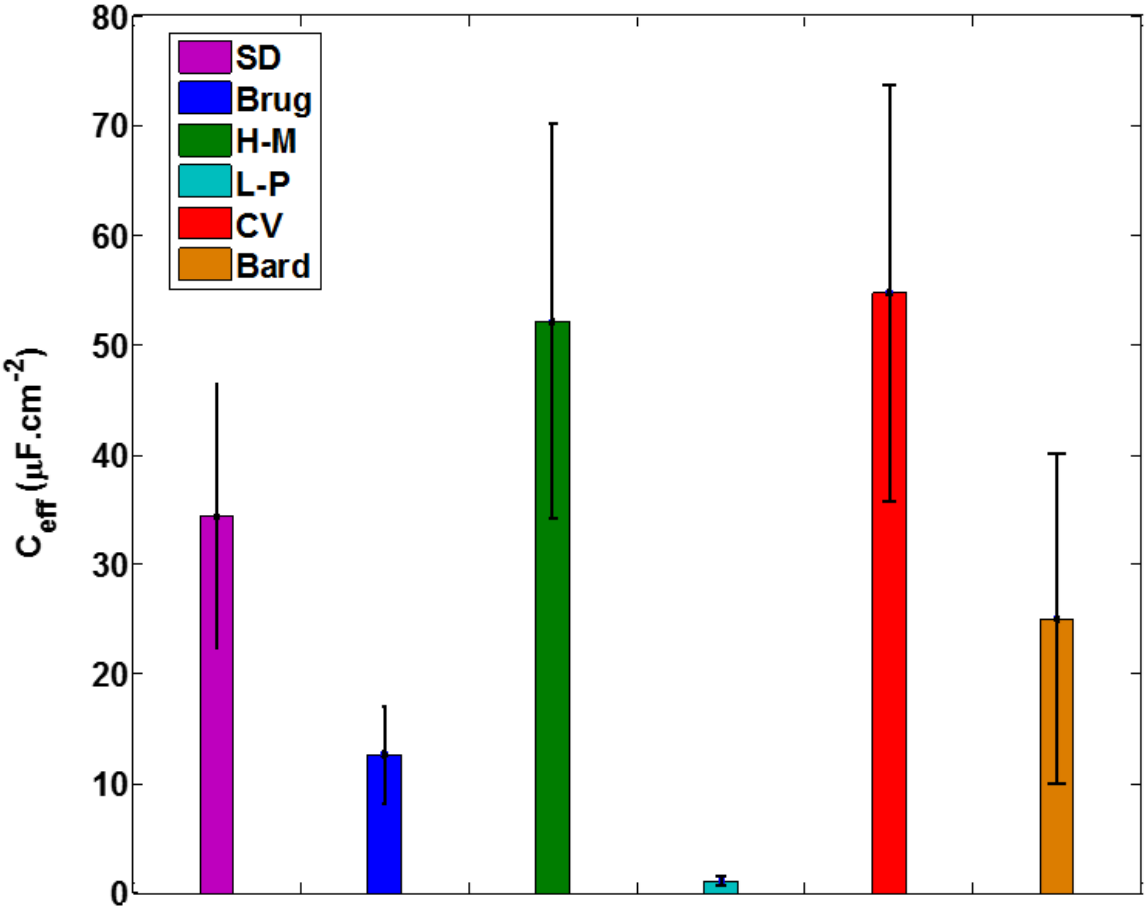


Figure III-29 : Superposition des capacités effectives de l'interface 304L / électrolyte obtenues par les deux méthodes : SIE et CV et celle de l'interface mercure-solution (Bard).

III. Conclusion

Dans un premier temps, la morphologie et la composition chimique de l'acier inoxydable 304L ont été étudiées à l'aide des techniques d'analyse physico-chimique de surface MEB, AFM, WLI et XPS. La valeur moyenne de la rugosité (RMS) du matériau déterminée par WLI est de 25 ± 10 nm. L'épaisseur de la couche passive évaluée par XPS est égale à environ 3 ± 1 nm.

Dans un second temps, une méthodologie de caractérisation électrochimique de l'interface « de référence » 304L (film passif) / NaCl (0.01M) à l'aide de techniques SIE et CV a été mise au point. Il a été déterminé que le domaine de potentiel pour lequel le comportement de l'interface est majoritairement capacitif se trouve entre -0.1 V et 0.1 V vs Ag/AgCl pour la CV. Cette conclusion a été confirmée par la suite par les mesures d'impédance. Avec toutes les précautions, nous sommes arrivés à obtenir un pourcentage

de la répétabilité de 1 % et de la reproductibilité de 35 % maximum pour les deux méthodes, la CV et la SIE.

Pour extraire les propriétés caractéristiques de l'interface de référence par la CV et la SIE, différents circuits équivalents ont été utilisés. Concernant la CV, la capacité effective et la densité surfacique de charge ont été évaluées à partir d'un modèle avec une seule constante de temps **(cf. Figure III-10)**, attribuée à la somme de la contribution du film passif et de la double couche électrique. Ce dernier tient compte de la présence des réactions faradiques parasites provenant des impuretés de l'électrode et de l'électrolyte. Cependant, l'influence des réactions faradiques parasites est faible. Les résultats de CV peuvent être ainsi interprétés en utilisant le modèle simple RC **(cf. Figure III-9)**.

Concernant la SIE, pour un temps d'immersion court, une seule constante de temps a été observée sur les diagrammes d'impédances électrochimiques exploitées sur l'intervalle de fréquence 0,5 à 10^4 Hz. Un modèle avec une seule constante de temps a été alors utilisée **(cf. Figure III-25 (a)).** Contrairement à la CV, les diagrammes d'impédance électrochimique sont caractérisés par une dispersion en fréquence, modélisée électriquement par un élément à phase constante (CPE) à hautes fréquences**.** Une démarche est alors nécessaire pour extraire la capacité effective à partir des paramètres CPE obtenus alpha et Q. Cette démarche a été effectuée à l'aide des différents modèles existant dans la littérature **(cf. équation III-56, III-57, III-58 et III-59).** Une divergence entre ces différents modèles a été observée. Le modèle en loi de puissance (L-P) attribue la capacité effective mesurée à celle du film passif dans la gamme de fréquence étudiée. Le modèle SD est erroné car trop simpliste pour expliquer les différents phénomènes. Le modèle H-M quant à lui, n'est pas adéquat car il ne prend en compte que le film passif seul sans l'influence du substrat. Finalement, le modèle de Brug ne tenant pas compte de la présence du film passif, n'est pas applicable à notre cas d'étude. Il est ainsi nécessaire d'améliorer ces modèles pour pouvoir séparer la contribution du film et de la DCE.

IV. Références bibliographiques

[1] S. Chollet, Étude des modifications microstructurales de superalliages à base nickel induites par nitruration assistée plasma, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2014.

[2] L. Freire, M. J. Carmezim, M. G. S. Ferreira, M. F. Montemor, The electrochemical behaviour of stainless steel AISI 304 in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides, Electrochimica Acta, vol. 56, n° 14, p. 5280‑5289, 2011.

[3] L. Veleva, M. A. Alpuche-Aviles, M. K. Graves-Brook, D. O. Wipf, Comparative cyclic voltammetry and surface analysis of passive films grown on stainless steel 316 in concrete pore model solutions, J. Electroanal. Chem., vol. 537, n° 1, p. 85‑93, 2002.

[4] S. Tang, O.J. Kwon, N. Lu, et H.S. Choi, Surface characteristics of AISI 304L stainless steel after an atmospheric pressure plasma treatment, Surf. Coat. Technol., vol. 195, n° 2, p. 298‑306, 2005.

[5] M. C. Kim, D.K. Song, H.S. Shin, S.-H. Baeg, G.S. Kim, J. H. Boo, J.G. Han, S.H. Yang, Surface modification for hydrophilic property of stainless steel treated by atmospheric-pressure plasma jet, Surf. Coat. Technol., vol. 171, n° 1, p. 312‑316, 2003.

[6] K. Brunelli, S. Gottardello, E. Napolitani, B. Dal Bianco, R. Bertocello, M. Magrini, M. Dabalà, The effect of surface treatment with atmospheric pressure plasma jet, generated by air, on corrosion properties of AISI 304L stainless steel, Mater. Chem. Phys., vol. 136, n° 2, p. 1073‑1080, 2012.

[7] M. H. Lechasseur, Développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse (MnO_2) pour application dans une supercapacité électrochimique, Thèse de Doctorat, Université de Québec à Montréal, 2010.

[8] J. P. Zheng, C. M. Pettit, P. C. Goonetilleke, G. M. Zenger, D. Roy, D.C. voltammetry of ionic liquid-based capacitors: Effects of Faradaic reactions, electrolyte resistance and voltage scan speed investigated using an electrode of carbon nanotubes in EMIM-EtSO4 », Talanta, vol. 78, n° 3, p. 1056‑1062, 2009.

[9] J. Come, Caractérisation électrochimique de matériaux à insertion de Li pour supercondensateurs hybrides à haute densité d'énergie, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2012.

[10] I. Milošev, Effect of complexing agents on the electrochemical behaviour of orthopaedic stainless steel in physiological solution, J. Appl. Electrochem., vol. 32, n° 3, p. 311‑320, 2002.

[11] A. Kocijan, D. K. Merl, M. Jenko, The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride », Corros. Sci., vol. 53, n° 2, p. 776‑783, 2011.

[12] B. Le Gorrec, Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale, Livre, 2005

[13] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, Principes d'analyse instrumentale, Livre, 2003.

[14] F. Scholz, Electrochemistry in a Divided World: Innovations in Eastern Europe in the 20th Century, Livre, 2015.

[15] C. Friedli, Chimie générale pour ingénieur. PPUR presses polytechniques, 2002.

[16] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, Électrochimie - 3e édition: Des concepts aux applications - Cours et exercices corrigés, Livre, 2014.

[17] J. Geringer, L. Navarro, B. Forest, Influence de la teneur en protéines de solutions physiologiques sur le comportement électrochimique du Ti-6Al-4V : reproductibilité et représentation temps-fréquence, Matér. Tech., vol. 98, nº 1, p. 59‑68, 2010.

[18] H. H. Girault, Electrochimie physique et analytique. PPUR presses polytechniques, 2007.

[19] A. J. Bard, L. R. Faulkne, Electrochemical methods: Fundamentals and Applications, Livre. 1983.

[20] C. M. Sulyma, P. C. Goonetilleke, D. Roy, Analysis of current transients for voltage pulse-modulated surface processing: Application to anodic electro-dissolution of copper for electrochemical mechanical planarization, J. Mater. Process. Technol., vol. 209, nº 3, p. 1189‑1198, 2009.

[21] C. E. Banks, A. Crossley, C. Salter, S. J. Wilkins, R. G. Compton, « Carbon Nanotubes Contain Metal Impurities Which Are Responsible for the "Electrocatalysis" Seen at Some Nanotube-Modified Electrodes, Angew. Chem. Int. Ed., vol. 45, nº 16, p. 2533‑2537, 2006.

[22] N. Alexeyeva, K. Tammeveski, « Electrochemical Reduction of Oxygen on Multiwalled Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrodes in Acid Media, Electrochem. Solid-State Lett., vol. 10, nº 5, p. F18‑F21, 2007.

[23] J. P. Zheng, P. C. Goonetilleke, C. M. Pettit, D. Roy, « Probing the electrochemical double layer of an ionic liquid using voltammetry and impedance spectroscopy: A comparative study of carbon nanotube and glassy carbon electrodes in [EMIM]+[EtSO4]− », Talanta, vol. 81, nº 3, p. 1045‑1055, 2010.

[24] S. Uppugalla, U. Male, P. Srinivasan, Design and synthesis of heteroatoms doped carbon/polyaniline hybrid material for high performance electrode in supercapacitor application, Electrochimica Acta, vol. 146, p. 242‑248, 2014.

[25] E. Frackowiak, Supercapacitors based on carbon materials and ionic liquids, J. Braz. Chem. Soc., vol. 17, nº 6, p. 1074‑1082, 2006.

[26] J. H. Chen, W. Z. Li, D. Z. Wang, S. X. Yang, J. G. Wen, Z. F. Ren, Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors, Carbon, vol. 40, nº 8, p. 1193‑1197, 2002.

[27] C. M. Bandaranayake, W. a. D. S. S. Weerasinghe, K. P. Vidanapathirana, K. S. Perera, A Cyclic Voltammetry study of a gel polymer electrolyte based redox-capacitor, Sri Lankan J. Phys., vol. 16, nº 1, 2016.

[28] T. Audichon, E. Mayousse, T. W. Napporn, C. Morais, C. Comminges, K. B. Kokoh, Elaboration and characterization of ruthenium nano-oxides for the oxygen evolution reaction in a Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer supplied by a solar profile, Electrochimica Acta, vol. 132, p. 284‑291, 2014.

[29] M. F. Shukur, R. Ithnin, M. F. Z. Kadir, Electrical characterization of corn starch-LiOAc electrolytes and application in electrochemical double layer capacitor, Electrochimica Acta, vol. 136, p. 204‑216, 2014.

[30] S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti, "Inner" and "outer" active surface of RuO2 electrodes, Electrochimica Acta, vol. 35, nº 1, p. 263‑267, 1990.

[31] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse de Doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.

[32] H. Ohno, Electrochemical Aspects of Ionic Liquids. Livre, 2005.

[33] J. Newman, Frequency Dispersion in Capacity Measurements at a Disk Electrode, J. Electrochem. Soc., vol. 117, n° 2, p. 198‑203, 1970.

[34] K. Nisancioğlu, J. Newman, The Short-Time Response of a Disk Electrode, J. Electrochem. Soc., vol. 121, n° 4, p. 523‑527, 1974.

[35] J. B. Jorcin, Spectroscopie d'impédance electrochimique locale : caracterisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu, Thèse de Doctorat, Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, Toulouse, 2007.

[36] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., vol. 176, n° 1, p. 275‑295, 1984.

[37] A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, in Modern Aspects of Electrochemistry, Springer, Boston, MA, p. 143‑248, 2002.

[38] P. Zoltowski, On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour, J. Electroanal. Chem., vol. 443, n° 1, p. 149‑154, 1998.

[39] K. Es-Salah, M. Keddam, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu□30Ni alloy in 3% NACl in presence of ammoniac, Electrochimica Acta, vol. 49, n° 17, p. 2771‑2778, 2004.

[40] V. M. W. Huang, V. Vivier, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of a Disk Electrode with Faradaic Reactions A Global and Local Impedance Analysis, J. Electrochem. Soc., vol. 154, n° 2, p. C99‑C107, 2007.

[41] V. M. W. Huang, V. Vivier, M. E. Orazem, N. Pébère, et B. Tribollet, The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of an Ideally Polarized Blocking Electrode A Global and Local Impedance Analysis », J. Electrochem. Soc., vol. 154, n° 2, p. C81‑C88. 2007.

[42] Z. Kerner, T. Pajkossy, Impedance of rough capacitive electrodes: the role of surface disorder », J. Electroanal. Chem., vol. 448, n° 1, p. 139‑142, 1998.

[43] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, Electrochimica Acta, vol. 55, n° 21, p. 6218‑6227, 2010.

[44] J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, et B. Tribollet, CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, Electrochimica Acta, vol. 51, n° 8, p. 1473‑1479, 2006.

[45] L. V. S. Philippe, G. W. Walter, S. B. Lyon, Investigating Localized Degradation of Organic Coatings Comparison of Electrochemical Impedance Spectroscopy with Local Electrochemical Impedance Spectroscopy, J. Electrochem. Soc., vol. 150, n° 4, p. B111‑B119, 2003.

[46] M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data, J. Electrochem. Soc., vol. 153, nº 4, p. B129‑B136, 2006.

[47] S. P. Harrington, T. M. Devine, Analysis of Electrodes Displaying Frequency Dispersion in Mott-Schottky Tests, J. Electrochem. Soc., vol. 155, nº 8, p. C381‑C386, 2008.

[48] C. H. Hsu, F. Mansfeld, Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y0 into a Capacitance, CORROSION, vol. 57, nº 9, p. 747‑748, 2001.

[49] S. Fajardo, D. M. Bastidas, M. Criado, J. M. Bastidas, Electrochemical study on the corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel in carbonated alkaline solution in the presence of chlorides, Electrochimica Acta, vol. 129, p. 160‑170, 2014.

[50] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films I. Theory, J. Electrochem. Soc., vol. 157, nº 12, p. C452‑C457, 2010.

[51] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films II. Applications, J. Electrochem. Soc., vol. 157, nº 12, p. C458‑C463, 2010.

[52] A. Calmet, A. Ringuede, V. Lair, S. Griveau, M. Sancy, J. Zagal, M. Cassir, F. Bedioui, article de conférence, 26ème forum sur les impédances électrochimiques, Paris, 2016

[53] S. S. El-egamy, W. A. Badaway, Passivity and passivity breakdown of 304 stainless steel in alkaline sodium sulphate solutions, J. Appl. Electrochem., vol. 34, nº 11, p. 1153‑1158, 2004.

[54] M. Mohammadi, L. Choudhary, I. M. Gadala, A. Alfantazi, Electrochemical and Passive Layer Characterizations of 304L, 316L, and Duplex 2205 Stainless Steels in Thiosulfate Gold Leaching Solutions, J. Electrochem. Soc., vol. 163, nº 14, p. C883‑C894, 2016.

[55] S. Joly Marcelin, Etude de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable martensitique : utilisation d'une cellule à couche mince, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2012.

[56] G. Blanco, A. Bautista, H. Takenouti, EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions, Cem. Concr. Compos., vol. 28, nº 3, p. 212‑219, 2006.

[57] J. J. Santana, F. J. Santana, J. E. González, R. M. Souto, S. González, J. Morales, Electrochemical Analysis of the Microbiologically Influenced Corrosion of AISI 304 Stainless Steel by Sulphate Reducing Bacteria Associated with Bacillus Cereus, International journal of electrochemical science 7(1), 711-724, 2012.

[58] L. Freire, M. J. Carmezim, M. al Ferreira, M. F. Montemor,The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study, Electrochimica Acta, vol. 55, nº 21, p. 6174–6181, 2010.

[59] C. Andrade, M. Keddam, X. R. Nóvoa, M. C. Pérez, C. M. Rangel, H. Takenouti, Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry, Electrochimica Acta, vol. 46, nº 24, p. 3905‑3912, 2001.

[60] N. B. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. Da Cunha Belo, The electronic structure of passive films formed on stainless steels, Corros. Sci., vol. 37, nº 11, p. 1809‑1822, 1995.

[61] F. Mohammadi, T. Nickchi, M. M. Attar, A. Alfantazi, EIS study of potentiostatically formed passive film on 304 stainless steel, Electrochimica Acta, vol. 56, nº 24, p. 8727‑8733, 2011.

Chapitre IV : Étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur l'interface solide/liquide

[Pas de patience, pas de science-Jean-Pierre Jarroux]

Sommaire

I. Influence du potentiel appliqué 145

I.1 Étude par CV et SIE 145

I.1.1 Variation de α_{eff} et Q_{eff} en fonction du potentiel 148

I.1.2 Variation de R_{eff} en fonction du potentiel 149

I.1.3 Variation de la capacité en fonction du potentiel 150

I.2 Analyse complémentaire par les techniques de caractérisation physique 151

I.3 Conclusion sur l'influence du potentiel 158

II. Influence de la concentration en NaCl 158

II.1 Étude par CV et SIE 158

II.2 Analyse complémentaire par les techniques de caractérisation physique 164

II.3 Conclusion sur l'influence de la concentration en NaCl de l'électrolyte 169

III. Influence du temps d'immersion 169

III.1 Analyse par SIE et CV 169

III.2 Analyse complémentaire par les techniques de caractérisation physique 172

III.3 Conclusion sur l'influence du temps d'immersion 177

IV. Influence d'une modification morphologique de l'état de surface 177

IV.1 Préparation et caractérisations physiques de différents états de surface 177

IV.2 Analyse par SIE et CV 182

IV.3 Conclusion et ouverture sur l'influence de la modification morphologique de l'état de surface 186

V. Conclusion 186

VI. Références bibliographiques 187

Ce chapitre a pour but d'étudier l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur les caractéristiques de l'interface 304L/solution de NaCl, notamment sur le film passif et la répartition des charges se développant à l'interface film passif/électrolyte. Le potentiel électrique, la concentration de l'électrolyte, le temps d'immersion et la rugosité ont été modifiés. Des mesures d'impédance et de voltammétrie cyclique ont été réalisées dans ces différentes conditions expérimentales. Pour caractériser l'état final du film passif après immersion dans la solution électrolytique, la surface de l'acier a été analysée par MEB, AFM, WLI et XPS puis comparée au film passif formé initialement à l'air.

I. Influence du potentiel appliqué

I.1 Étude par CV et SIE

Une étude comparative des mesures par spectroscopie et par voltammétrie cyclique a été poursuivie pour étudier la dépendance de la séparation de charges à l'interface en fonction du potentiel appliqué. Les diagrammes expérimentaux, déjà présentés au **chapitre III–Figure III-17**, ont été analysés suivant les circuits équivalents présentés au **chapitre III–Figure III-10** pour la CV et au **chapitre III–Figure III-23 (a)** pour la SIE. Pour chaque technique de mesure, le même modèle respectif est utilisé à tous les potentiels.

La **Figure IV-1** présente un bon accord entre les courbes d'ajustement et les données expérimentales d'impédance et de voltammétrie cyclique pour différentes valeurs de potentiels. Pour des soucis de clarté, il a été choisi de ne représenter l'ajustement du modèle aux spectres d'impédance uniquement pour 5 potentiels **(Figure IV-1(a 1-3))** en SIE et pour 4 gammes de potentiels pour les voltamogrammes **(Figure IV-1(b)).**

On observe **Figure IV-1(a 1),** de manière similaire au **chapitre III,** un arc capacitif de plus en plus faible dans le plan de Nyquist lorsque le potentiel appliqué évolue suivant cet ordre : 0V, 0.2V, -0.2V, -0.6V et 0.6V. Pour rappel, un arc capacitif de plus en plus faible est relié à la diminution de plus en plus forte de la résistance du transfert de charges (existence de réactions faradiques).

Concernant les voltammogrammes, **Figure IV-1(b)**, ils présentent tous une forme rectangulaire légèrement « penchée », signe de la présence d'un faible courant faradique i_r, mais restant toutefois minoritaire par rapport au courant capacitif i_c. Une augmentation d'un facteur d'environ 2 de la densité de courant est mesurée entre les gammes [-0.1V ; x] (x=0. 05V, 0.1V, 0.15V) et la gamme [-0.2V ; 0.2V].

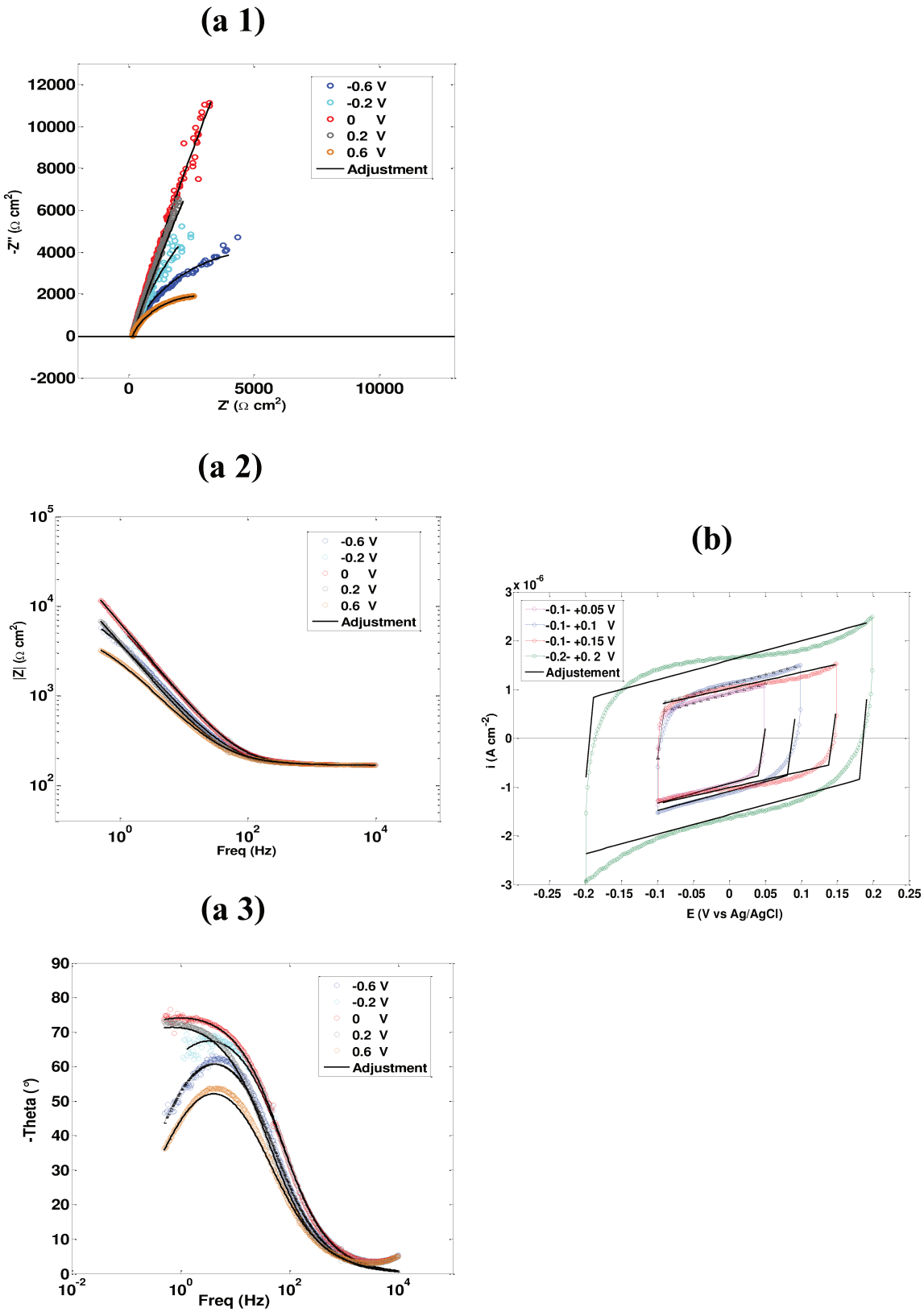


Figure IV-1 : Mesures par SIE **(a)** et par voltammétrie cyclique **(b)** obtenues à différentes valeurs de potentiel. Les courbes continues noires représentent les ajustements des données expérimentales obtenues en utilisant respectivement les circuits électriques équivalents de la **Figure III-23 (a)** et **Figure III-10.**

Les paramètres des circuits équivalents associés aux spectres d'impédance et aux voltammogrammes cycliques en fonction de la tension appliquée sont résumés dans le **Tableau IV-1**. Pour la SIE, la capacité effective $C_{eff} = C_f$ est calculée à l'aide du modèle L-P, modèle choisi au **chapitre III**. Ce dernier donne une information sur la couche passive d'oxyde seule. Concernant la CV, la capacité effective C_{eff} tient compte à la fois de la contribution de film et de la DCE se développant à l'interface film passif/ NaCl.

Tableau IV-1: Evolution des paramètres de la modélisation théorique des données d'impédance et par voltammétrie cyclique en fonction du potentiel appliqué.

E (V vs Ag/AgCl) (SIE)	**-0.6**	**-0.2**	**0**	**+0.2**	**+0.6**
R_e (Ω cm^2)	168.0 ±0.4	167.0 ±0.3	168.0 ±0.2	167.0 ±0.2	167.0 ±0.3
R_{eff} (Ω cm^2)	10800 ±200	30000 ±1400	250000 ±23000	150000 ±15000	5500 ±55
α_{eff}	0.820 ±0.002	0.840 ±0.002	0.8600 ±0.0008	0.8300 ±0.0007	0.770 ±0.002
Q_{eff} (F s$^{(\alpha-1)}$ cm^{-2})	5.18 $10^{(-5)}$ ±4 $10^{(-7)}$	3.49 $10^{(-5)}$ ± 3 $10^{(-7)}$	3.2 $10^{(-5)}$ ±1 $10^{(-7)}$	5.63 $10^{(-5)}$ ±2 $10^{(-7)}$	8.70 $10^{(-5)}$ ± 5 $10^{(-7)}$
C_f (µF cm^{-2})	1.3 ±0.4	1.2 ±0.4	1.6 ±0.5	1.8 ±0.6	0.7 ±0.3

E (V vs Ag/AgCl) (CV)	**[-0.1 ; +0.05]**	**[-0.1 ; +0.1]**	**[-0.1 ; +0.15]**	**[-0.2 ; +0.2]**
R_e (Ω cm^2)	168	168	168	168
R_{eff} (Ω cm^2)	250000	250000	220000	150000
C_{eff} (µF cm^{-2})	47±16	55±19	51±18	80±28

Pour les différents potentiels appliqués, la même valeur de la résistance de l'électrolyte a été obtenue **(167 ±1 Ω cm^2)**. Par conséquent, cette dernière se trouve bien indépendante de la tension appliquée **[1], [2].**

I.1.1 Variation de α_{eff} et Q_{eff} en fonction du potentiel

La **Figure IV-2** montre la variation des paramètres de la CPE α_{eff} et Q_{eff} en fonction du potentiel appliqué en SIE.

On peut tout d'abord remarquer que les valeurs de α_{eff} sont inférieures à 1 quel que soit la valeur du potentiel ce qui confirme l'utilisation d'un élément CPE provient des hétérogénéités de surface et de l'évolution de la résistivité dans le film passif. Les valeurs de α_{eff} varient entre 0.77 et 0.87. Cette variation est en accord avec les travaux de Zheng et al. **[1]** sur les nanotubes de carbones. On peut constater qu'entre [-0.5V et 0.1V] la valeur de α_{eff} reste quasi-stable autour de 0.85±0.01. Une diminution quasi-linéaire de α_{eff} de 0.85 à 0.77 est obtenue pour les potentiels > 0.1V et < -0.5V.

Selon les travaux de Zheng et al. **[1]** et ceux de Brug et al. **[2],** cette variation de α peut caractériser une modification de la morphologie de la surface de l'électrode, entrainant une hétérogénéité de la surface d'étude (Distribution 2D)**.**

Comme pour le paramètre α_{eff}, le paramètre Q_{eff} varie lui aussi avec le potentiel. Q_{eff} est compris entre 0.3 10^{-4} et 1.2 10^{-4} F.s$^{\alpha-1}$cm^{-2}. Une quasi stabilisation autour de 0.35 10^{-4} F.s$^{\alpha-1}$cm^{-2} est constatée entre [-0.5V et 0.1V]. Une augmentation jusqu'à un maximum de 1.2 10^{-4} F.s$^{\alpha-1}$cm^{-2} est obtenue pour les potentiels > 0.1V et < -0.5V. Zheng et al. **[1]** attribuent la variation du paramètre Q_{eff} en fonction du potentiel à la variation de la résistance du transfert de charge qui, dans notre cas, est prédominante au-delà de [-0.1V, 0.2V] vs Ag/AgCl. La présence des réactions faradiques notables peut influer l'évolution du film notamment ses propriétés (sa résistivité) et impacte donc la distribution de charge.

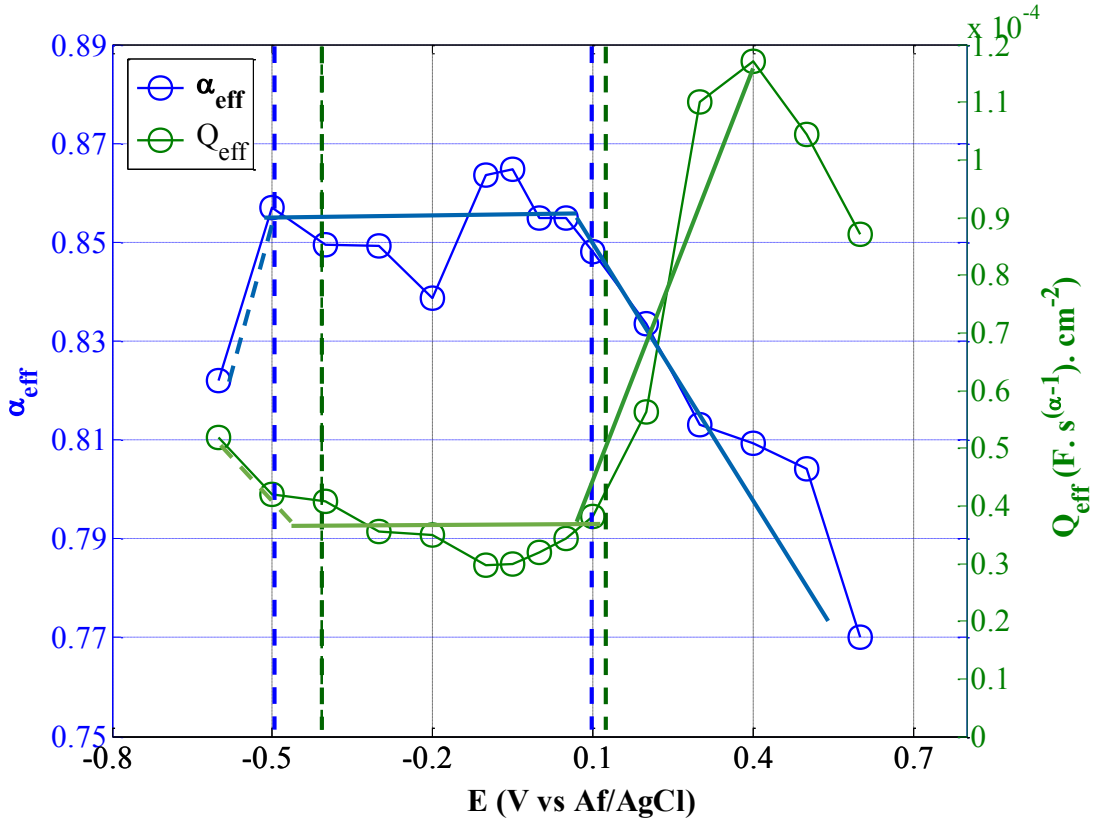


Figure IV-2 : L'évolution des paramètres de la CPE : $\boldsymbol{\alpha_{eff}}$ et $\mathbf{Q_{eff}}$ obtenus à partir de l'ajustement des mesures d'impédance par le CEE de la **Figure III-23 (a)**. Les lignes pointillés verticaux bleu et vert correspondent au domaine de stabilisation respectivement de α et Q.

I.1.2 Variation de R_{eff} en fonction du potentiel

La **Figure IV-3 (a)** et **Figure IV-3 (b)** présente la variation de R_{eff} en fonction du potentiel appliqué obtenu par SIE et CV, respectivement. Dans la gamme de potentiel compris entre [-0.1 et 0.1 V] pour la SIE et entre [-0.1 et 0.25 V] pour la CV, où les effets capacitifs dominent, on remarque une valeur similaire et assez stable autour de 2 10^5 Ω.cm^2. Hors de cette gamme, on note une diminution de R_{eff}, ce qui est caractéristique de réactions faradiques importantes qui peuvent influencer l'évolution du film.

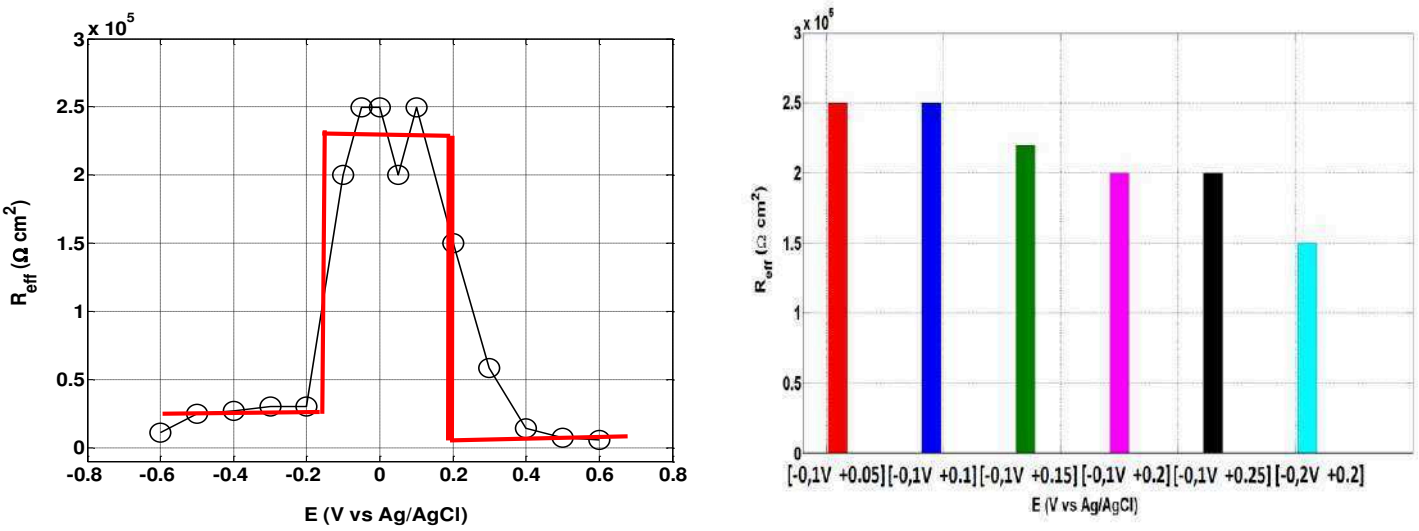


Figure IV-3 : Variations, avec le potentiel appliqué, de la résistance effective à l'interface fil passif / NaCl (0.01M), déterminée par ajustement des courbes expérimentales d'impédance **(a)** SIE, **(b)** CV.

I.1.3 Variation de la capacité en fonction du potentiel

La **Figure IV-4** illustre l'évolution avec le potentiel de la capacité effective obtenue par SIE (calculé avec le modèle L-P) qui correspond à C_{eff} du film seule (C_f) et la capacité effective globale C_{eff} (DCE+ film passif) issu de la CV (obtenue par l'ajustement du voltamogramme en utilisant **l'équation III-29 et III-30**).

On observe **Figure IV-4 (a)** que les valeurs de C_f sont très peu distribué autour d'une valeur de 1.7 µF.cm-² entre -0.1 et 0.1V vs Ag/AgCl où le comportement capacitif prédomine sur le processus de transfert de charge. C_f est aussi peu distribué entre [-0.5V 0.1V] malgré la présence des réactions faradiques. Pour des valeurs de potentiels > 0.2 V et E< -0.5V, où la contribution faradique est importante, une diminution de C_f a été observé. La variation de la capacité du film passif pourrait être due à la modification de la composition chimique du film qui peut influencer la distribution de charge et donc la DCE.

Des capacités effectives C_{eff} (film passif + DCE) peu distribuées ont aussi été observées par voltammétrie cyclique (**Figure IV-4 (b)**) entre les gammes [-0.1V, x] (x=0.05V, 0.1V, 0.15V, 0.2V, 0.25V) avec une valeur de C_{eff} = 5.0±0.5 10^{-5} F.cm^{-2}. Freire et al. **[3]** observe également ce plateau dans le cas d'un acier 316 en milieu alcalin. Pour la gamme [-0.2V, 0.2 V], on observe **Figure IV-4 (b)** que C_{eff} augmente jusqu'à une valeur de 8 10^{-5} F.cm^{-2}.

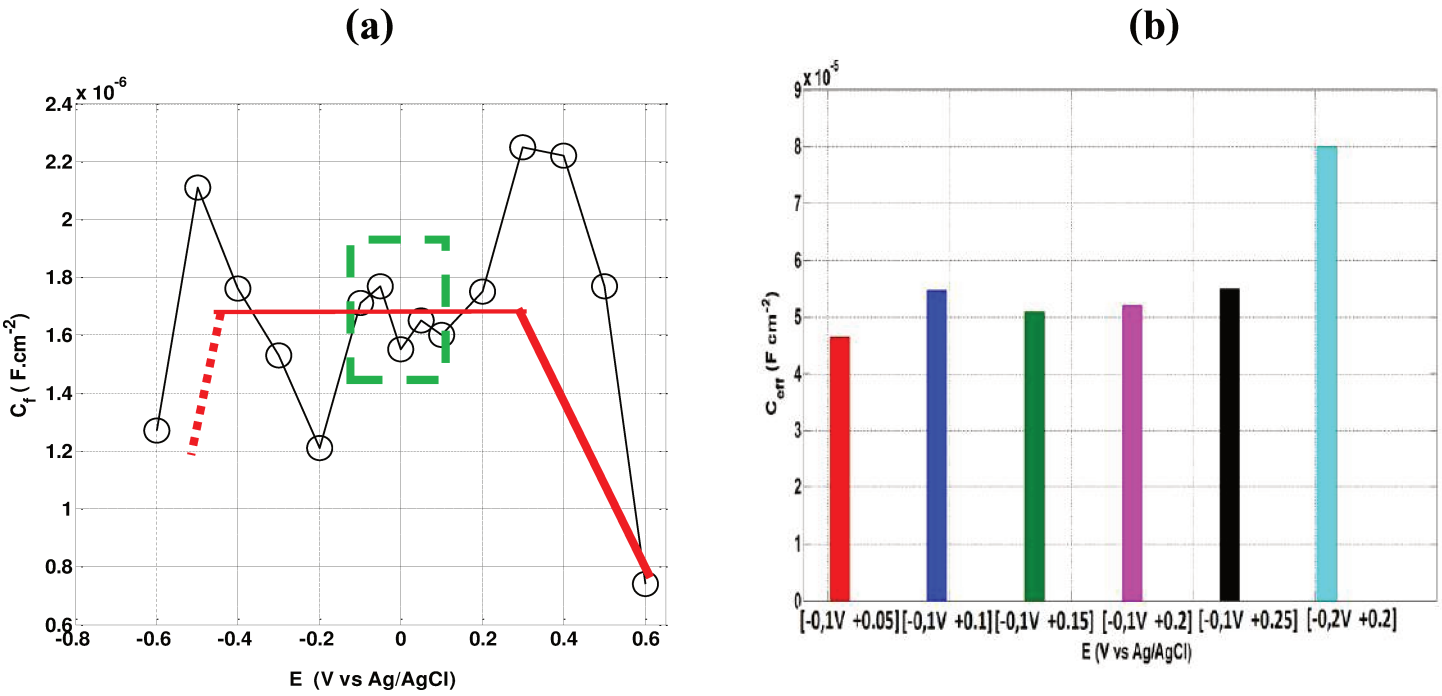


Figure IV-4 : Évolution avec les potentiels appliqués de la capacité effective **(a)** du film seul obtenue par SIE et **(b)** globale (DCE + film passif) obtenue par CV.

I.2 Analyse complémentaire par les techniques de caractérisation physique

Dans le but d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des méthodes électrochimiques, des techniques de caractérisation de surface (MEB, AFM, WLI) et de détermination de la composition chimique (XPS) ont été mises en œuvre.

La surface de l'électrode 304L, après séjour dans la solution de NaCl (0.01M) et polarisée à 0 V vs Ag/AgCl **(Figure IV-5 (a))** et +0.6 V (**Figure IV-5 (b)**) vs Ag/AgCl, montre une morphologie presque similaire à la morphologie de la surface de 304L avant immersion **(cf. Chapitre III)**. Les caractérisations ont été réalisées, à l'issue des mesures électrochimiques aux différents potentiels, après un simple rinçage à l'eau déminéralisée et un séchage à l'azote. La différence avec le 304L initial réside dans la présence de précipités nanométriques en contraste clair, répartis en densité variable sur certaines zones de la surface. Ils semblent plus nombreux sur l'échantillon étudié au potentiel de +0,6V. Ces particules peuvent être des oxydes formés lors de l'immersion et des tests électrochimiques. Ceci confirme alors la variation de la composition chimique du film passif après une polarisation à 0.6 V.

Une étude sur un acier inoxydable 316L immergé dans une solution tampon de borate et polarisé à différents potentiels (compris entre -0.66 et 0.35 V vs Ag/Agcl) proposé par Quintin et al. **[4],** met en évidence la présence de particules similaires à la surface. Selon les auteurs, ce sont des nano-cristallites uniformément réparties sur la couche d'oxyde continue dont la taille varie avec le potentiel appliqué. Cependant, il est difficile d'exclure ici qu'il s'agisse d'impuretés initialement présentes sur le matériau, liées aux produits de polissage (nettoyage initial imparfait : chaque échantillon n'a pas fait individuellement l'objet d'une étude au MEB préalablement aux tests électrochimiques), d'impuretés venant de l'électrolyte ou encore de poussière fixées lors de la manipulation à l'air après les tests électrochimiques.

La rugosité du 304L après polarisation à +0.6 V vs Ag/AgCl a été quantifiée par WLI. Elle est de l'ordre de 34 ±13 nm. Elle est donc similaire à celle obtenue dans le cas du 304L avant immersion (25 ±10 nm) ou encore à celle de l'acier polarisé à 0 V vs Ag/AgCl (48 ±21 nm). Par conséquent dans la limite de nos protocoles de préparation et d'observation, la rugosité de la surface n'a pas été significativement modifiée par la présence des particules observées du fait de leurs faibles tailles et du pouvoir de résolution limité du WLI.

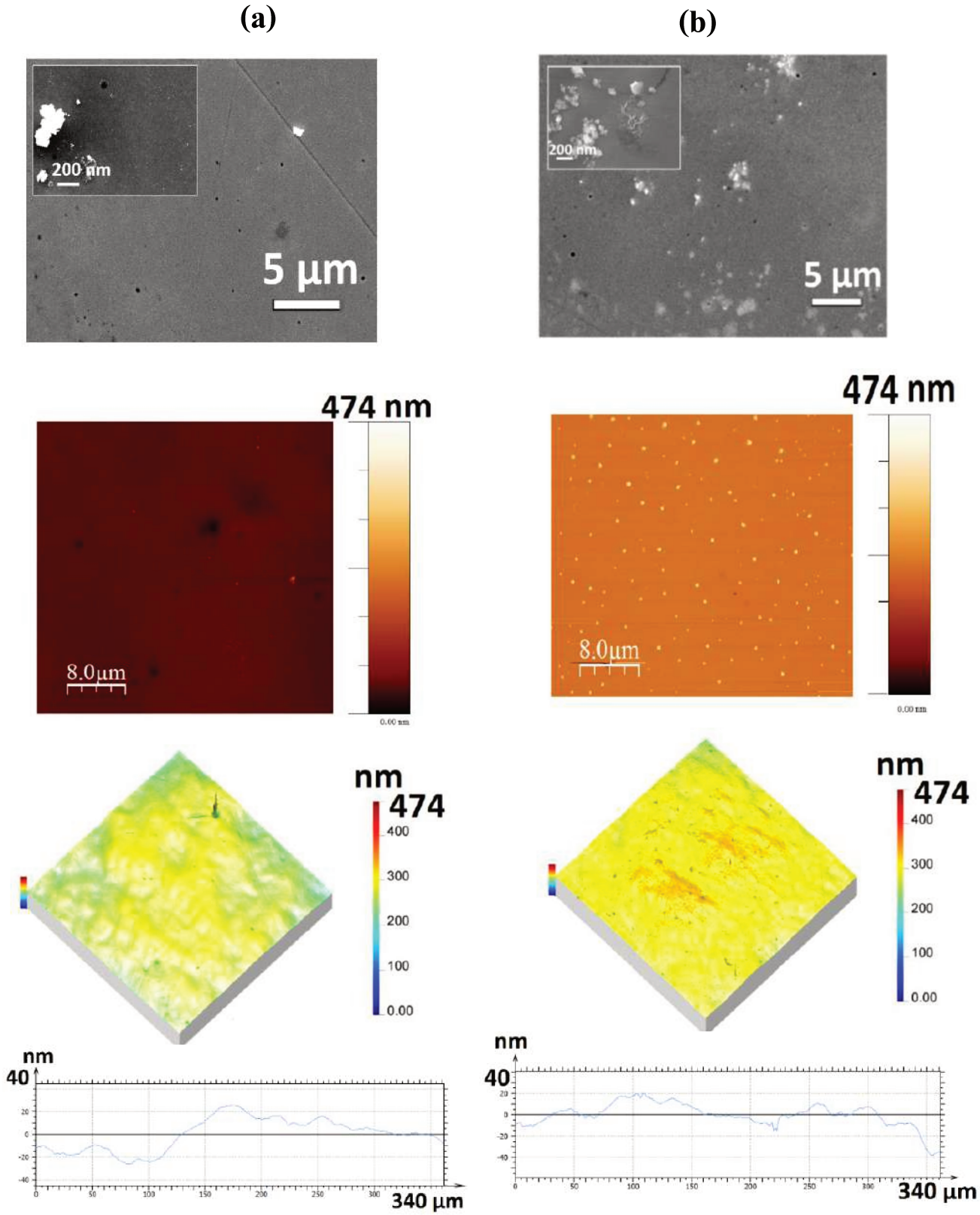


Figure IV-5 : Morphologie de surface du 304L observée par MEB, AFM et par WLI **(a)** E=0 V vs Ag/AgCl et **(b)** E=+0.6 V vs Ag/AgCl.

Les spectres XPS normalisés obtenus sur les aciers testés aux polarisations 0 V et +0,6 V vs Ag/AgCl sont présentés sur la **Figure IV-6**. Comme pour l'acier après polissage, seuls les pics relatifs aux éléments Fe, Cr, O et C sont exploitables.

On peut par contre distinguer une différence significative, par rapport au 304L initial, des spectres Fe $2p_{3/2}$ obtenus après immersion, et ce quelle que soit la polarisation appliquée. La contribution à 705,5 eV (relative au fer métallique Fe^0) est significativement diminuée par rapport aux autres contributions (oxyde et hydroxyde de fer). Enfin le signal pour l'échantillon polarisé à +0.6 V est plus faible par rapport au 304L avant immersion pour les forts déplacements chimiques (autour de 709-711 eV). Ce qui recentre alors le pic principal sur la contribution de l'oxyde FeO au dépend de l'hydroxyde FeOOH.

Concernant le pic du Cr $2p_{3/2}$, le pic est aussi décalé autour de 575 eV après immersion pour les deux potentiels 0 V et +0.6 V. Cela peut s'interpréter par une modification de la proportion oxyde/ hydroxyde de chrome au profit de l'oxyde. La contribution métallique (Cr^0) autour de 573,6 eV ne semble pas avoir beaucoup évolué après immersion au potentiel 0 V. Elle semble par contre être légèrement plus faible après immersion au potentiel +0.6V.

Ces observations qualitatives sur les pics du fer et du chrome montrent qu'il n y a pas de différence significative entre le matériau polarisé à 0 V et +0.6 V et que, après immersion, l'oxydation de la couche d'oxyde est plus complète (ou sur une épaisseur plus grande).

Les mêmes contributions (que celles utilisées pour l'acier initial) ont été utilisées pour simuler les spectres XPS obtenus sur les aciers immergés sous polarisation de 0 V et +0.6 V. Les concentrations atomiques déduites sont regroupées dans le **Tableau IV-2**.

Pour le film formé à l'air et après immersion et polarisation à 0 V vs Ag/AgCl, les ratios Fe-total/Cr-total sont du même ordre de grandeur, autour de 0.45, indiquant que la composition en éléments métalliques (Fe, Cr) n'a pas été significativement modifiée. Le ratio Fe^{II}, Fe^{III} /Fe-total a augmenté (de 0.57 à 0.65), indiquant une oxydation notable du fer.

Après immersion à un potentiel de +0.6 V vs Ag/AgCl, on note une légère augmentation du ratio Fe-total /Cr-total (0.65). Ceci peut s'expliquer par la dissolution importante par oxydation de Cr^{III} à +0.6 V et donc la modification chimique du film passif. Selon Quintin et al **[4]**, pour E > 0.345 V vs Ag/AgCl, la dissolution du chrome est de plus en plus importante, facilitée par un film plus poreux à ces potentiels, ce qui conduit à un film enrichi en fer, principalement sous forme d'oxyde.

Le calcul de l'épaisseur à partir des analyses XPS **(cf. chapitre II-Equation (II-2))** n'a pas permis de montrer une différence significative d'épaisseur entre les deux films formé après immersion (0 V ou +0.6V). Par contre, bien que la variation entre avant et après immersion restent dans l'incertitude, la forte baisse de la contribution Fe^0 du spectre Fe 2p3/2 après immersion se retrouve dans une valeur supérieure de 25 à 37 % pour le film d'oxyde. Il faut rappeler aussi que cette valeur est issue d'un calcul nécessitant diverses données sur l'oxyde (notamment sa masse volumique).

En XPS, la déconvolution des pics n'est pas unique. Dans la littérature, on pourra trouver différents types de déconvolution ce qui peut influencer les résultats et les interprétations. Il est à noter également que dans notre cas d'étude les positions des pics lié à la décomposition sont faiblement changés ce qui peut éventuellement impacter les résultats trouvés.

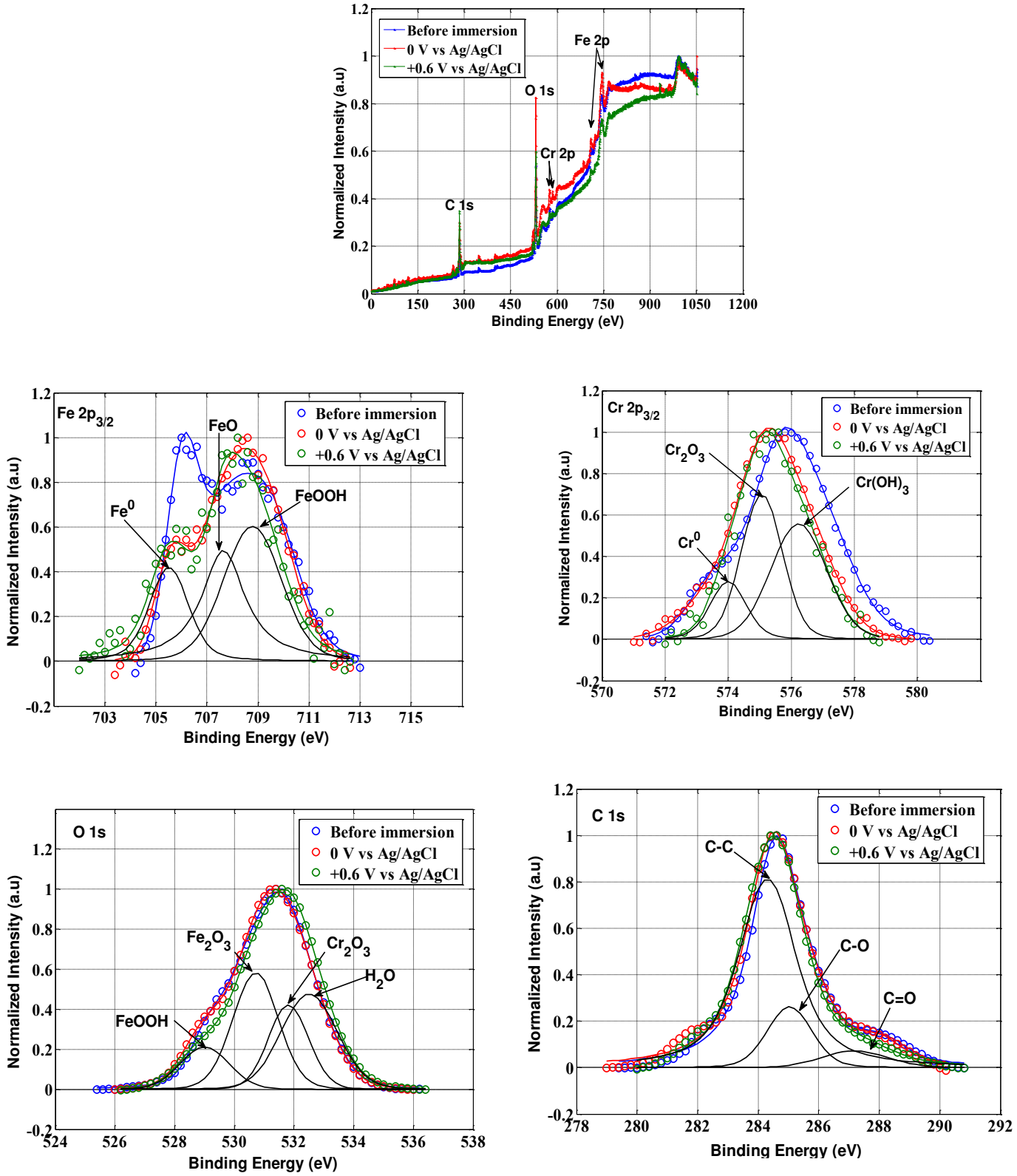


Figure IV-6 : Spectres survey et spectres XPS (C 1s, O 1s, Fe 2p3/2 et Cr 2p3/2) obtenus à la surface de l'acier 304L avant immersion (**bleu**) et après immersion et polarisation à 0 V vs Ag/AgCl (**rouge**) et +0.6 V vs Ag/AgCl (**vert**). La déconvolution des spectres (**traits continus noirs**) correspond au spectre de l'acier 304L après immersion et polarisation à +0.6 V vs Ag/AgCl.

Tableau IV-2 : Paramètres utilisés pour la déconvolution des spectres XPS, pourcentages atomiques des espèces présentes dans les films et ratios Fe/Cr obtenus pour l'échantillon 304L au contact de l'air, après immersion et polarisation à 0 V vs Ag/AgCl et +0.6 V vs Ag/AgCl.

		304L-p0.25µ au contact de l'air			**304L-p0.25µ après immersion dans la solution de NaCl 0.01M et polarisation (0V vs Ag/AgCl)**					**304L-p0.25µ après immersion dans la solution de NaCl 0.01M et polarisation (+0.6V vs Ag/AgCl)**				
Eléments	**Espèces détectées**	**Energie de liaison (eV)**	**(%)****	**Total (%)**	**Energie de liaison (eV)**	**GP-FWHM* (eV)**	**LP-FWHM* (eV)**	**(%)****	**Total (%)**	**Energie de liaison (eV)**	**GP-FWHM* (eV)**	**LP-FWHM* (eV)**	**(%)****	**Total (%)**
Fe 2p$_{3/2}$	Fe^0 (métal)	706.1	0.73	1.69	705.6	1.37	0.1	0.28	1.08	705.5	1.48	0.59	0.23	0.66
	FeO	707.6	0.38		707.6	2.57	0.1	0.37		707.7	0.2	2.02	0.2	
	FeOOH	709.4	0.58		709.3	2.60	0.1	0.43		708.8	2.47	0.38	0.23	
Cr 2p$_{3/2}$	Cr^0 (métal)	573.6	0.56	3.78	573.9	2.64	0.1	0.55	2.27	574	1.19	0.29	0.15	1.01
	Cr_2O_3	575.6	1.72		575.1	1.72	0.1	0.8		575.1	1.45	0.10	0.42	
	$Cr(OH)_3$	577	1.5		576.4	2.24	0.11	0.92		576.3	2.02	0.10	0.44	
O 1s	FeOOH	529.1	4.94	52.25	529	1.62	0.24	8.14	54.92	529	1.89	0.1	5.09	41.04
	Fe_2O_3	530.5	20.95		530.6	1.76	0.22	14.68		530.7	1.72	0.10	13.47	
	Cr_2O_3	531.7	17.2		531.5	1.93	0.17	20.41		531.8	1.54	0.10	8.74	
	H_2O	532.7	9.16		532.5	2.08	0.1	11.69		532.5	2.12	0.13	13.74	
C 1s	C-C	284.5	31.34	42.28	284.4	0.69	1.84	31.44	41.72	284.3	1.33998	1.42346	44.31	57.28
	C-O	285.4	8.54		285.2	1.94	0.68	8.67		285.1	1.62794	0.24123	9.37	
	C=O	288.1	2.4		288	1.58	0.1	1.61		287.2	2.53469	0.1	3.6	
ratio Fe-total/Cr-total		0.45			0.48					0.65				
Epaisseur de film passif (δ_f) (nm)		**3 (±1)**			**3.7 (±1)**					**4 (±1)**				

I.3 Conclusion sur l'influence du potentiel

L'analyse électrochimique montre que la capacité effective globale (DCE + film passif) C_{eff} (CV) et celle du film passif seul (SIE) sont très peu distribuées dans la gamme de potentiel compris entre [-0.1, +0.25] V vs Ag/AgCl pour la CV et [-0.1, +0.2] V vs Ag/AgCl pour la SIE, où le comportement capacitif domine le processus de transfert de charge. Entre [-0.5V 0.1V], la capacité du film passif C_f est également peu distribuée malgré la présence des réactions faradiques. On note aussi une diminution de C_f pour des valeurs de potentiels supérieures à 0.2 V ou inférieures à -0.5V.

L'analyse par MEB, AFM, WLI des surfaces des électrodes 304L, préalablement polies immergées dans la solution de NaCl (0.01M) et polarisées à 0 V ou +0.6 vs Ag/AgCl, montre une quasi similitude entre les différents états de surface et une rugosité presque identique. À +0.6 V vs Ag/AgCl, des cristallites d'oxydes ou éventuellement des impuretés de taille nanométrique ont pu être observées en surface.

Concernant l'analyse chimique de la surface par XPS, les mêmes espèces ont été détectées pour les films formés à l'air et en milieu aqueux après une polarisation à 0 V et +0.6 V. Dans les deux cas (0 V et +0.6 V), le film est enrichi en oxyde et hydroxyde de fer indiquant au final une oxydation plus complète (ou sur une épaisseur plus épaisse) de la couche passive d'oxyde. Le même ordre de grandeur du ratio Fe-total/Cr-total (autour de 0.45) a été obtenu pour le film formé à l'air ou après immersion à 0 V vs Ag/AgCl. À +0.6 V vs Ag/AgCl, on note une faible augmentation du ratio Fe-total /Cr-total (0.65). Une différence quasi-imperceptible entre les épaisseurs des différents films formés après polarisation à 0 V et +0.6 V a été constatée.

II. Influence de la concentration en NaCl

II.1 Étude par CV et SIE

Dans ce paragraphe nous nous intéressons à l'influence de la concentration en ions chlorure sur l'interface Solide/Liquide. Différentes concentrations ont été testées (0.01M, 0.1M, 1M, 3M). Dans un premier temps, nous avons déterminé la résistance de l'électrolyte R_e pour les différentes concentrations. Les conductivités électriques associées, calculées à partir de R_e, à l'aide de l'**équation (IV-1) [5]** adaptée à la configuration géométrique de notre étude (une électrode tournante à disque plan) ainsi que celles mesurées directement par

conductimètre ont été regroupées dans le **Tableau IV-3**. Comme attendu, la résistance (la conductivité) de l'électrolyte diminue (augmente) lorsque la concentration croît.

$$\sigma = \frac{1}{4 * R_e * r} \qquad \textbf{(IV-1)}$$

Avec σ : conductivité électrique en S cm^{-1} ; R_e : la résistance de l'électrolyte en Ω ; r : rayon de l'électrode de travail en cm (0.25 cm).

Rappelons que les mesures électrochimiques sont faites à une température constante égale à 17,0 ± 0,2°C. La conductivité mesurée varie en fonction de la température. Par souci de comparaison, les conductivités présentées dans le tableau sont corrigées à 25°C.

Tableau IV-3 : Valeurs pour différentes concentrations de la résistance d'électrolyte et de sa conductivité électrique associée calculée à partir de **l'équation (IV-1** ou mesurée par conductimètre.

NaCl (mol l^{-1})	$\boldsymbol{R_e}$ (Ω cm^2)	$\boldsymbol{R_e}$ (Ω)	σ_{Re} (S $\boldsymbol{m^{-1}}$) à T=25°C	$\sigma_{mesurée}$ (S $\boldsymbol{m^{-1}}$) à T=25°C
0.01	153	780.6	0.153	0.13±0.01
0.1	18	92	1.294	1.1±0.1
1	2.81	14.34	8.303	9.0±0.8
3	2.02	10.31	11.55	19.0±0.6

Les diagrammes d'impédance et les voltammogrammes cycliques obtenus pour les différentes concentrations de NaCl sont illustrés respectivement sur la **Figure IV-7 (a 1-3) et (b)**. Les mesures d'impédance ont été effectuées à E=0 V vs Ag/AgCl et celles de voltammétrie entre [-0.1, 0.1] V vs Ag/AgCl.

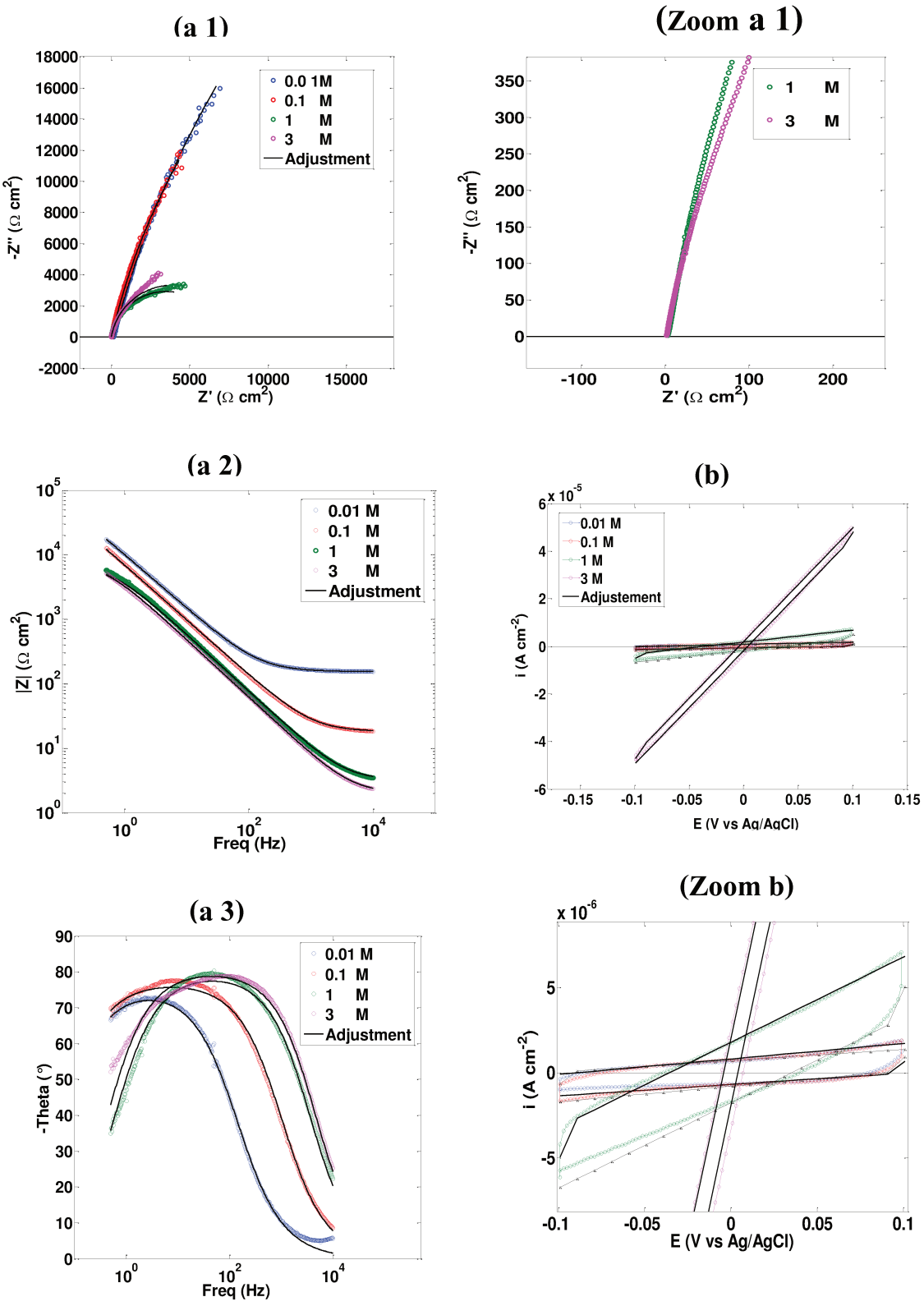


Figure IV-7 : Mesures d'impédance par SIE à E=0 V vs Ag/AgCl **(a 1-3)** et par voltammétrie cyclique à E = [-0.1, 0.1] V vs Ag/AgCl **(b)** obtenues sur l'acier inoxydable 304L, dans des solutions contenant différentes concentrations en NaCl. Les courbes continues sont les ajustements des valeurs expérimentales obtenues en utilisant les circuits équivalents, **Figure III-23 (a)** (SIE) et **Figure III-10** (CV).

Dans le plan de Nyquist **Figure IV-7 (a1)**, on constate que l'impédance globale diminue avec l'augmentation de la concentration. En effet, les tailles des boucles capacitives décroissent avec une concentration croissante en NaCl. Ce type de comportement peut être interprété par l'augmentation de la viscosité avec la concentration. En effet, à plus forte concentration, la viscosité augmente plus vite que le gain en conductivité. Ce résultat est aussi confirmé par la CV. En effet, la **Figure IV-7 (b)** met en lumière des voltamogrammes penchés à 1M et de façon très importante à 3M. Ce comportement peut aussi être expliqué par l'accroissement du mécanisme de transfert de charge à l'interface film passif/électrolyte avec la concentration ce qui peut influencer l'évolution du film **[6].**

Dans le domaine des basses fréquences, inférieures à 100 Hz, les variations du module de Z sont légèrement affectées par la variation de la concentration **Figure IV-7 (a2)**. On y observe une diminution de |Z| avec l'augmentation de la concentration. Les pentes restent proches de -1, elles sont comprises entre -0,82 et -0,87 Ω cm^2 s, ce qui implique que le même circuit équivalent peut être utilisé pour les différentes concentrations. Le domaine des hautes fréquences confirme, comme décrit précédemment, que la résistance de l'électrolyte décroît en fonction de la concentration. Ces résultats sont en accord avec les travaux de l'équipe de Bediou **[7]**.

L'évolution de l'angle de phase de Z (défini par $\varphi = \arctan(Z''/Z')$) en fonction de log (f), montre **Figure IV-7 (a3)** un élargissement de la phase avec la concentration, un déplacement des diagrammes vers les hautes fréquences et également un accroissement de la phase pour une fréquence supérieure à 10 Hz. Plusieurs auteurs attribuent aux variations de la résistance de l'électrolyte ce déplacement et cet élargissement d'angle de phase **[8], [7]**. Étant donné que R_e est contenue dans la partie réelle de l'impédance, une influence de ce paramètre sur le diagramme de phase est alors attendue. Prenons le cas simple d'un système électrochimique contrôlé par un seul processus de relaxation (c.à.d. R en série avec (CPE // R)), ce qui est le cas dans notre étude. Lorsque R_e diminue, la partie réelle de l'impédance devient à haute fréquence plus basse. Cela augmente la phase et déplace les diagrammes vers des valeurs de fréquences supérieures, étendant ainsi la région capacitive **(cf. chapitre III-Equation (III-54))** (la phase est proche de 90° sur une plus grande plage de fréquences). Une asymétrie de la phase a été observée dans la gamme des basses fréquences (f < 10 Hz) lorsque la concentration croît, ce qui suggère la présence d'une deuxième constante de temps avec l'augmentation de la concentration de NaCl **[8].**

Différents circuits électriques équivalents avec l'association de deux constantes de temps en parallèle ou en série **[9], [10]** ont été testés**.** Cependant, ces modèles à deux constantes de temps n'ont pas apporté d'amélioration significative à la simulation. Les modèles utilisés pour ajuster les courbes expérimentales en SIE et CV resteront donc les mêmes que précédemment, avec une seule constante de temps. La **Figure IV-7** montre en effet le bon ajustement des spectres, ce qui confirme le choix du circuit électrique équivalent (cf. **chapitre III – Figure III-10** (CV) et (cf. **chapitre III – Figure III-25 (a)** (SIE)).

Les données d'ajustement, la capacité effective globale C_{eff} (DCE+film passif) ainsi que celle du film passif C_f, évaluées respectivement à l'aide des **équations III-29 et III-30 (cf. chapitre III)** pour la CV et le modèle L-P pour la SIE (cf. **chapitre III – Équation (III-59))** sont présentées dans le **Tableau IV-4**.

Tableau IV-4 : Paramètres obtenus lors des modélisations des diagrammes expérimentaux d'impédance (E=0 V vs Ag/AgCl) et les voltammogrammes cycliques (E = [-0.1, 0.1] V vs Ag/AgCl) à différents concentrations.

C_{NaCl} (M) (SIE)	0.01	0.1	1	3
R_e (Ω cm^2)	153.0 ±0.2	18.0 ±0.1	3.20 ±0.03	2.02 ±0.01
R_{eff} (Ω cm^2)	120000 ±3400	85000 ±3800	7000 ±80	7854 ±70
α_{eff}	0.8436 ±0.0007	0.8583 ±0.0007	0.8864 ±0.001	0.8946 ±0.0006
Q_{eff} (F s$^{(\alpha-1)}$ cm^{-2})	(2.090±0.006) $10^{(-5)}$	2.95 $10^{(-5)}$ ±1 $10^{(-7)}$	4.34 $10^{(-5)}$ ±3 $10^{(-7)}$	5.10 $10^{(-5)}$ ±2 $10^{(-7)}$
C_f (µF cm^{-2})	0.8 ±0.3	1.5 ±0.5	4.0 ±1.4	6 ±2
(CV)				
R_e (Ω cm^2)	150	18	3	2
R_{eff} (Ω cm^2)	150000	110000	20000	2100
C_{eff} (µF cm^{-2})	35 ±13	40 ±14	90 ±32	99 ±35
q = C_{eff} * (E_2-E_1) (µC cm-2)	7	8	18	19.8

Les deux capacités, la capacité du film passif C_f, déterminée par le modèle L-P en SIE, et la capacité effective global C_{eff} (DCE + film passif) évaluée par CV, augmentent de manière similaire avec la concentration en chlorure de sodium **(Figure IV-8).** La capacité du film passif C_f obtenue par SIE est plus faible (1 à 5 µF cm^{-2}) que la capacité C_{eff} (30 à 100 µF cm^{-2}) obtenue par CV, celle-ci englobant le film et la DCE.

Concernant l'augmentation de la capacité du film passif avec la concentration, elle peut être liée à l'évolution du film passif. Freire et al. **[11]** suggèrent dans leurs travaux sur l'acier 304 plongé dans un milieu NaOH + KOH en solution, que l'ajout d'ions Cl^- entraine une diminution de l'épaisseur de la couche passive présentant plus de défauts et donc moins protectrice. Par conséquent, sa capacité augmente et sa résistance à la corrosion est plus faible. L'épaisseur de la couche d'oxyde joue en effet un rôle important dans la résistance à la corrosion du 304L : une couche plus épaisse procure une barrière plus efficace contre les agents corrosifs.

L'augmentation de la concentration augmente bien évidement la densité surfacique de charge stockée à l'interface englobant les charges de la DCE et celles du film passif (de 7 à 20 µC cm^{-2}) **(Figure IV-9)**.

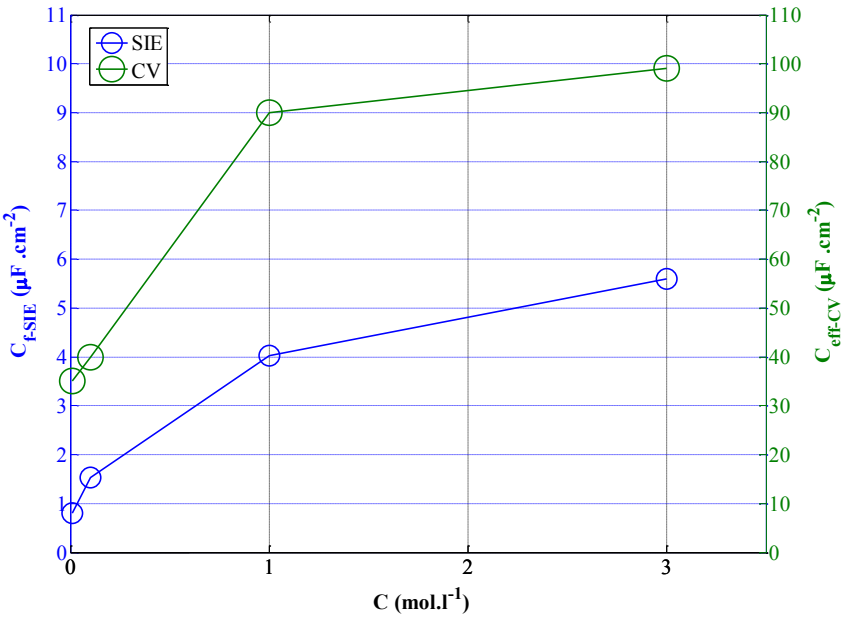


Figure IV-8 : Étude comparative de l'évolution de la capacité effective globale C_{eff} et celle du film passif seule C_f en fonction de la concentration respectivement par les deux méthodes : CV et SIE.

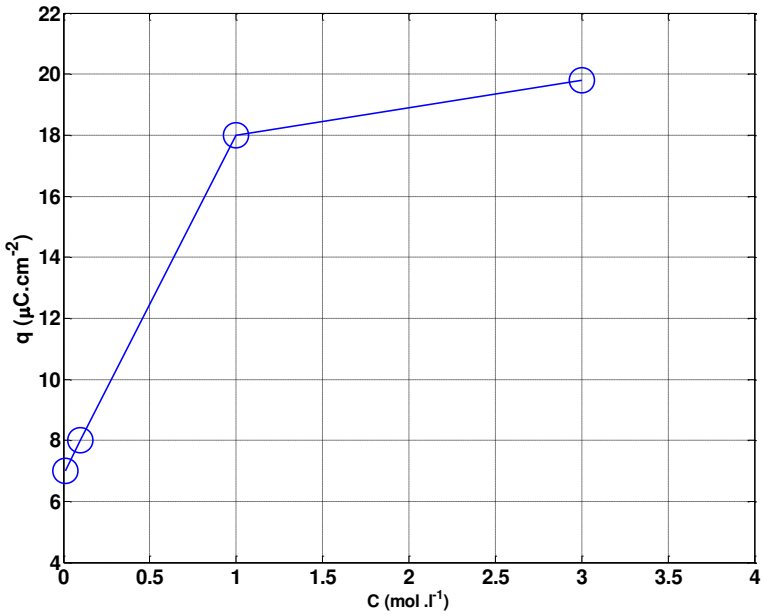


Figure IV-9 : Évolution de la densité de charge en fonction de la concentration.

II.2 Analyse complémentaire par les techniques de caractérisation physique

La morphologie des surfaces des aciers ayant subi des mesures électrochimiques à 0 V, plongés dans une solution électrolytique de concentration molaire 0.01 et 3M, est présentée est respectivement **Figure IV-10 (a) Figure IV-10 (b)**. On peut noter qu'il n'y a pas à cette échelle d'observation, de différence significative entre les morphologies des deux surfaces observées. La rugosité mesurée de la surface de 304L exposé à une solution de NaCl de concentration 3 M est égale à 29 ±5 nm. Elle est de même ordre de grandeur que celle obtenue pour une surface plongée dans une solution électrolytique de concentration molaire égale à 0.01M (48 ±21 nm). Les caractérisations par MEB et AFM n'ont pas pu être réalisées.

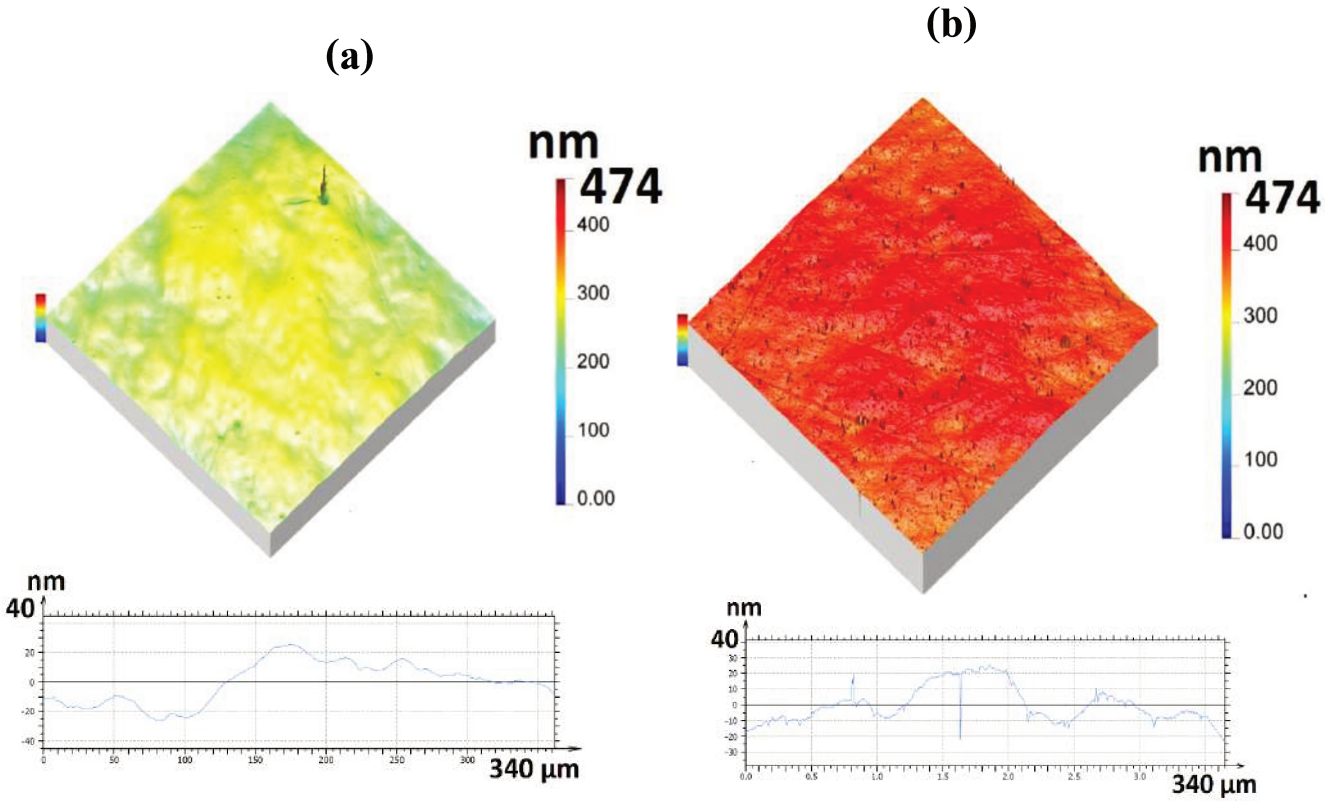


Figure IV-10 : Image de la morphologie de la surface de l'acier 304L obtenue par WLI après exposition à une solution électrolytique de NaCl **(a)** 0.01M et **(b)** 3 M.

Des analyses XPS ont été également réalisées **(Figure IV-11).** Les concentrations atomiques déduites de la simulation des spectres sont regroupées dans le **Tableau IV-5.** Comme précédemment, seules les contributions des éléments Fe, Cr, O, N et C sont exploitables sur le spectre Survey.

Qualitativement, le spectre du Fe 2p3/2 de l'acier immergé dans la solution à 3M de NaCl présente les mêmes caractéristiques que celui déjà décrit pour l'acier en contact avec la solution à 0,01M : une baisse significative de la contribution Fe^0 (à ~706 eV) au profit de celle relative au fer oxydé.

Pour le spectre du Cr2p3/2 de l'acier immergé dans la solution à 3M, on ne retrouve pas le léger décalage du maximum du pic (de 576 eV vers 575 eV) observé avec la solution à 0,01M (ce décalage correspond à la modification du ratio hydroxydes / oxydes de Cr). Il est ainsi difficile de conclure sur la réalité de ce décalage de pic : est-il systématique ou pas ? Des mesures sur plusieurs échantillons préparés de façon identique auraient été nécessaires.

Quantitativement, le ratio Fe-total /Cr-total reste quasi-constant pour les trois cas. Il n'y a donc pas de modification notable de la composition du film en éléments métalliques (fer, chrome) avec la concentration en NaCl dans les conditions de tests électrochimiques utilisées (polarisation à 0 V vs Ag/AgCl).

Il est à noter également qu'il n'y a pas de variations notables en épaisseur entre les films formés après immersion, quelle que soit la concentration en NaCl.

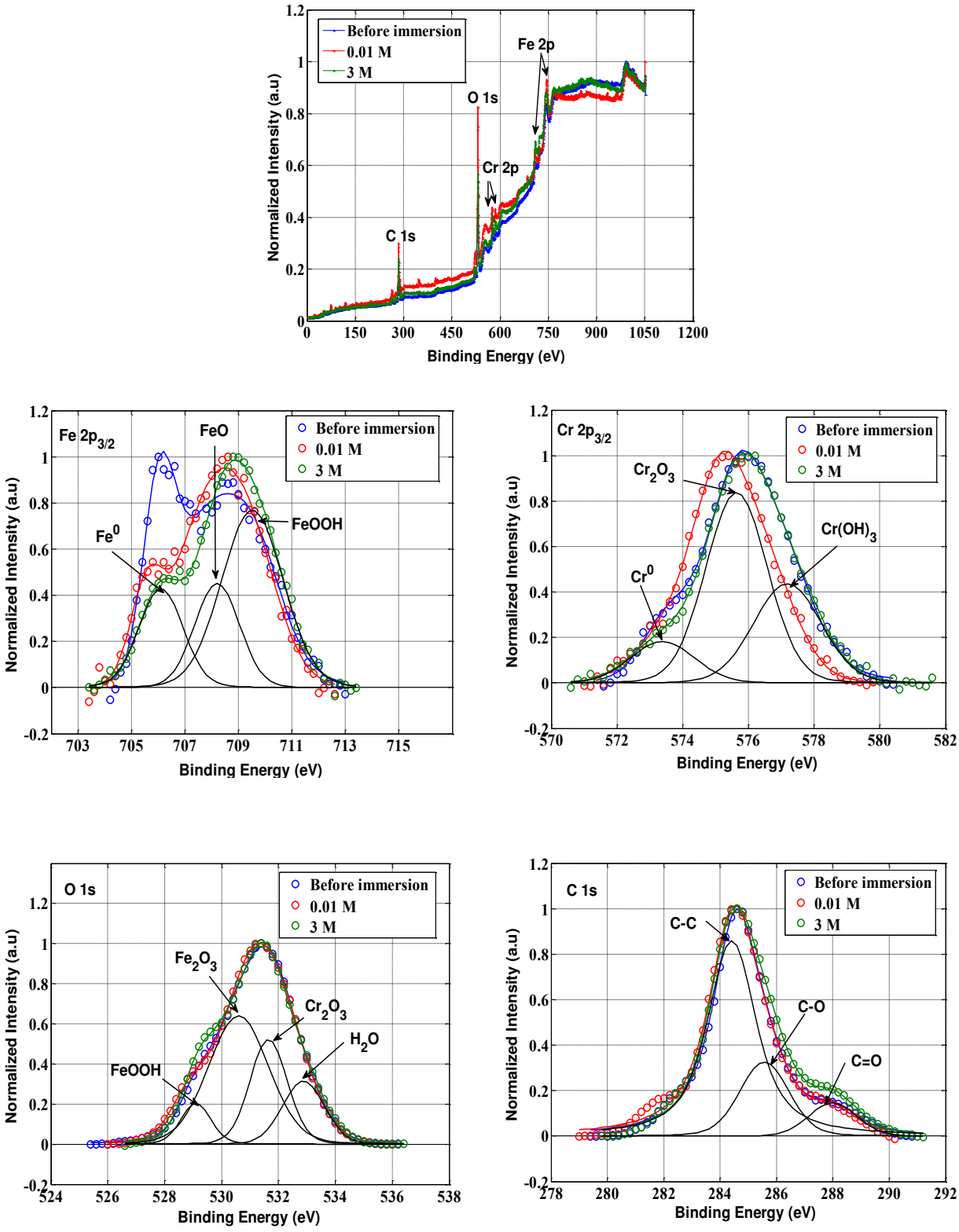


Figure IV-11 : Superposition des spectres XPS (O 1s, Fe 2p3/2 et Cr2 p3/2) obtenus à la surface de l'acier : films formés naturellement à l'air, après immersion dans la solution de NaCl de concentration 0.01M et 3M (polarisation à 0 V vs Ag/AgCl).

Tableau IV-5 : Paramètres utilisés pour la déconvolution des spectres XPS, pourcentages atomiques des espèces présentes dans les films et ratios Fe/Cr obtenus pour l'échantillon 304L au contact de l'air, après immersion dans la solution de NaCl de concentration 0.01M et 3M (polarisation à 0 V vs Ag/AgCl).

		304L-p0.25µ au contact de l'air			**304L-p0.25µ après immersion dans la solution de NaCl (0.01M)**			**304L-p0.25µ après immersion dans la solution de NaCl (3 M)**				
Eléments	**Espèces détectées**	**Energie de liaison (eV)**	**(%)****	**Total (%)**	**Energie de liaison (eV)**	**(%)****	**Total (%)**	**Energie de liaison (eV)**	**GP-FWHM* (eV)**	**LP-FWHM* (eV)**	**(%)****	**Total (%)**
	Fe^0 (métal)	706.1	0.73	1.69	705.6	0.28	1.08	706.1	1.85877	0.1	0.7	1.94
	FeO	707.6	0.38		707.6	0.37		708.2	1.94053	0.1	0.37	
Fe $2p_{3/2}$	FeOOH	709.4	0.58		709.3	0.43		709.5	2.62011	0.1	0.87	
	Cr^0 (métal)	573.6	0.56	3.78	573.9	0.55	2.27	573.4	2.25665	0.1	0.51	4.11
	Cr_2O_3	575.6	1.72		575.1	0.8		575.7	2.13724	0.1	2.3	
Cr $2p_{3/2}$	$Cr(OH)_3$	577	1.5		576.4	0.92		577.2	2.36576	0.12201	1.3	
	FeOOH	529.1	4.94	52.25	529	8.14	54.92	529.1	1.14698	0.1	3.66	46.52
	Fe_2O_3	530.5	20.95		530.6	14.68		530.6	2.3612	0.27307	22.99	
O 1s	Cr_2O_3	531.7	17.2		531.5	20.41		531.7	1.47721	0.1	11.93	
	H_2O	532.7	9.16		532.5	11.69		532.9	1.6352	0.1	7.94	
	C-C	284.5	31.34	42.28	284.4	31.44	41.72	284.4	1.03844	1.46632	32.81	47.42
C 1s	C-O	285.4	8.54		285.2	8.67		285.6	1.85606	0.33715	10.29	
	C=O	288.1	2.4		288	1.61		288	1.97454	0.1	4.32	
ratio Fe-total/Cr-total		0.45			0.48			0.47				
Epaisseur de film passif (δ_f) (nm)		**3 (±1)**			**3.7 (±1)**			**4.3 (±1)**				

II.3 Conclusion sur l'influence de la concentration en NaCl de l'électrolyte

L'augmentation de C_{eff} (CV) est en relation avec l'évolution de la DCE et du film passif en fonction de la concentration. Ce phénomène s'explique par l'augmentation de la quantité surfacique de charge à l'interface avec l'augmentation de la concentration. L'augmentation de C_f (SIE) avec la concentration peut s'expliquer, d'après la littérature par une diminution de l'épaisseur du film passif et donc de son caractère protecteur à la corrosion. Toutefois dans notre étude, une faible variation du film a été constatée entre les différentes concentrations. Elle peut être due au faible temps d'immersion et aux conditions faiblement corrosives utilisées.

L'analyse par WLI des surfaces des électrodes 304L, préalablement polies immergées dans la solution de NaCl de concentration molaire 0.01 M et 3M montre une rugosité presque identique entre les différentes états de surface.

Pour l'XPS, les mêmes espèces ont été détectées pour les films formés dans la solution électrolytique de NaCl de concentration 0.01M et 3M. Le ratio Fe-total /Cr-total reste quasi-constant ce qui indique que la composition en éléments métalliques (Fe, Cr) n'a pas été modifiée. Dans les deux cas (0.01M et 3M), le film est enrichi en oxyde et hydroxyde de fer par rapport à la surface avant immersion. Cela indique au final une oxydation plus complète (ou sur épaisseur plus grande) de la couche passive d'oxyde. Une différence peu significative entre les épaisseurs des différents films a été également observée en fonction des concentrations. Les films formés après immersion ont les mêmes caractéristiques quel que soit la concentration. Ceci laisse à penser que le modèle L-P est sensible à la distribution de charge.

III. Influence du temps d'immersion

III.1 Analyse par SIE et CV

Le temps d'immersion est connu comme un paramètre très influent sur les propriétés de l'interface. Ceci nous amène à aborder l'influence de ce paramètre. Des mesures d'impédance et de voltammétrie cyclique ont été réalisées sur l'électrode 304L plongée dans une solution de NaCl de concentration 0.01M et polarisée respectivement à 0 et à [-0.1, 0.1] V vs Ag/AgCl, à deux temps d'immersion différents, t=0 et t= 2 mois **(Figure IV-12)**.

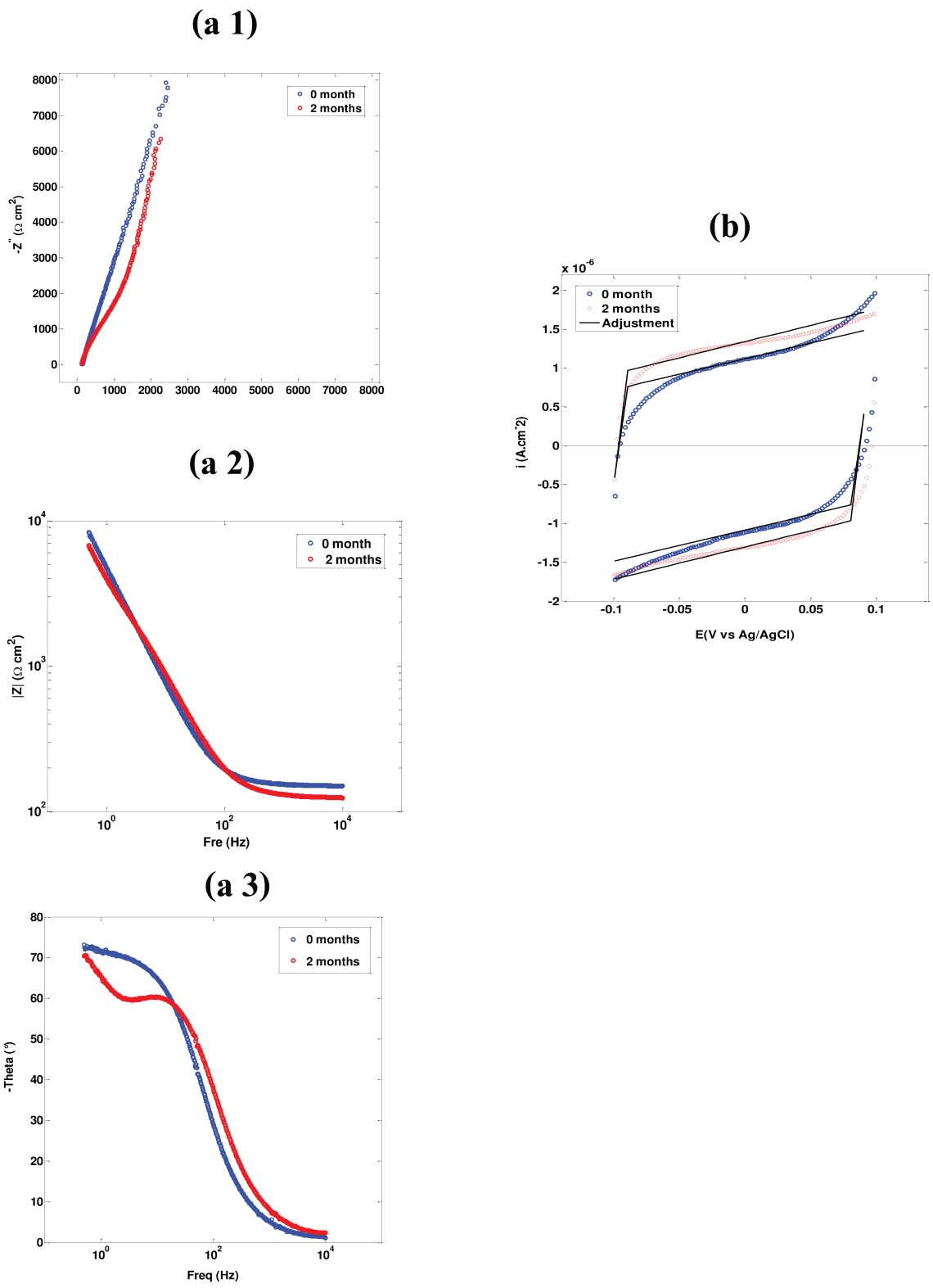


Figure IV-12 : Diagrammes d'impédance électrochimique **(a 1-3)** et mesure par voltammétrie cyclique **(b)** obtenue avec l'acier inoxydable 304L à E= 0 V vs Ag/AgCl après deux différents temps d'immersion, t=0 et t= 2 mois, dans la solution de NaCl (0.01M).

Sur la **Figure IV-12 (a 3)**, on observe que la constante de temps située à plus basses fréquences est déplacée vers les fréquences plus élevées et qu'une deuxième constante τ_2 de temps apparait à basse fréquence lorsque le temps d'immersion augmente de 0 à 2 mois.

Cette dernière peut être liée au film passif. Ainsi, on note une évolution du film en fonction du temps d'immersion. τ_2 peut également être attribuée au transfert de charges lié à la DCE se développant à l'interface film passif / NaCl.

Sur le diagramme de Nyquist **Figure IV-12 (a 1)**, on peut visualiser une légère diminution de l'impédance avec le temps d'immersion. Cela peut traduire la diminution de la résistance aux phénomènes rapides tels que le transfert des charges. Une plus faible valeur de l'impédance peut également refléter une baisse de la résistance de la couche passive d'oxyde.

Des travaux de Ntienoue et al **[12]** sur l'acier inoxydable 254 SMO en présence d'un biofilm immergé en milieux aqueux naturels amazoniens (Larivot) montrent une augmentation de l'impédance après 2 mois d'immersion. Selon ces auteurs, le biofilm semble donc contribuer à une meilleure résistance du matériau dans les milieux étudiés, dans les intervalles de [0, 60 jours].

Pour mieux comprendre l'influence du temps d'immersion sur les phénomènes interfaciaux film passif / NaCl, l'ajustement des diagrammes d'impédance par un circuit électrique équivalent est primordial. Un circuit électrique équivalent, composé de deux éléments R//CPE branchés en parallèle **(cf chapitre III Figure III-24 (c))** a été testé. Les valeurs de α et Q déterminés graphiquement et par ajustement présentent de grandes différences, principalement dû à la faible résolution en basse fréquence de la seconde boucle. Dans ces conditions il n'a malheureusement pas été possible d'ajuster les spectres d'impédance avec un circuit équivalent. Pour une meilleure visibilité de la deuxième constante de temps, des mesures d'impédance à plus basses fréquences (<0.5Hz) sont nécessaires.

Concernant la voltammétrie cyclique **Figure IV-12 (b)**, les voltammogrammes conservent, même après deux mois, la forme rectangulaire typique caractéristique de la dominance des phénomènes capacitifs. On observe toutefois une augmentation légère de l'aire du voltammogramme après 2 mois d'immersion. Les résultats issus de l'ajustement des voltamogrammes par le même circuit électrique équivalent précédemment utilisé **chapitre III–Figure III-10** est présenté sur le **Tableau IV-6**.

Tableau IV-6 : Calcul de la capacité effective globale (DCE + film passif) pour les deux temps d'immersion, t = 0 et t= 2 mois.

	t = 0	**t = 2 mois**
C_{eff} (µF cm^{-2})	51±18	62±22
q (µC cm^{-2})	10.14	12.46

On observe **Tableau IV-6** une légère augmentation de la capacité C_{eff} de 51 à 62 µF.cm^{-2} et de la quantité de charge de 10.14 à 12.46 µF.cm^{-2}.

III.2 Analyse complémentaire par les techniques de caractérisation physique

Les résultats, présentés sur la **Figure IV-13**, révèlent une évolution de la morphologie de la surface de 304L préalablement polie et immergée pendant deux mois dans la solution électrolytique de chlorure de sodium (0.01M). Des modifications apparaissent clairement sur les micrographies obtenues par MEB. En certains endroits, la densité surfacique et la taille des « tâches sombres » déjà observées sur l'échantillon avant immersion augmentent. Autour de ces tâches sombres, des zones avec des contrastes sombres intermédiaires se sont aussi développées. La croissance des inclusions riches en Mn, Mo et/ou S peuvent être à l'origine de cette augmentation des tâches sombres et de l'apparition de nouvelles tâches plus grandes en contraste plus clair. Il n'est pas exclu que ces modifications soient en lien avec l'apparition de piqures de corrosion. Ceci confirme l'évolution du film passif après un long temps d'immersion. En effet, ces changements peuvent affecter le comportement électrochimique et la résistance à la corrosion du film passif conduisant à une rupture totale ou partielle de ce dernier. Malgré cette modification visible de la morphologie de la surface, la rugosité mesurée de la surface de 304L exposée à une solution de NaCl pendant deux mois n'a pas été changé. Elle est de l'ordre de 25 ±5 nm.

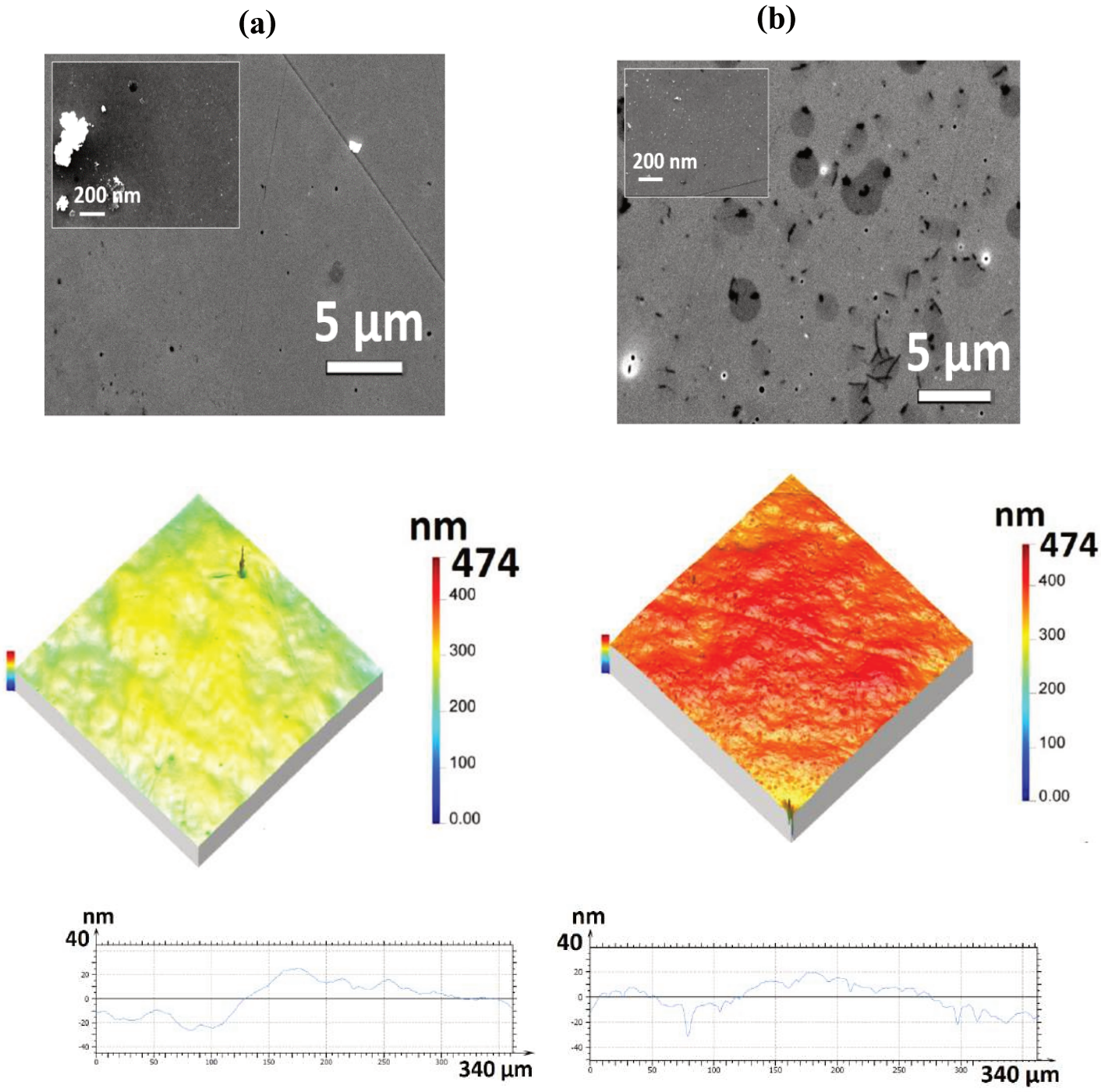


Figure IV-13 : Micrographie (MEB, WLI) du 304L **(a)** à t=0 ; **(b)** après deux mois d'immersion dans la solution électrolytique.

Les résultats de l'étude par XPS sont présentés sur la **Figure IV-14** et dans le **Tableau IV-7**. On constate d'abord que les mêmes espèces ont été détectées pour les trois films formés à l'air, après immersion dans une solution de NaCl (0.01M) et polarisation à 0 V vs Ag/AgCl à t=0 ou t= 2 mois.

Qualitativement, pour l'acier immergé 2 mois, le pic de Fe 2p3/2 présente une contribution en Fe^0, intermédiaire entre celle obtenue avant immersion et celle obtenue après une immersion courte. Concernant le chrome, pour les trois surfaces, on note une nette prédominance du Cr^{III}. Une différence notable (non visible sur les courbes normalisées) est la forte diminution du ratio Fe-total/Cr-total (0.16 contre 0.45 à 0.48). Ainsi le film est significativement appauvri en fer, probablement par un phénomène de dissolution des hydroxydes de fer. Comme précédemment l'épaisseur du film passif que l'on peut déduire des mesures d'XPS ne montre pas de modifications significatives avec le temps d'immersion. (Elle est peut être légèrement plus épaisse après 2 mois).

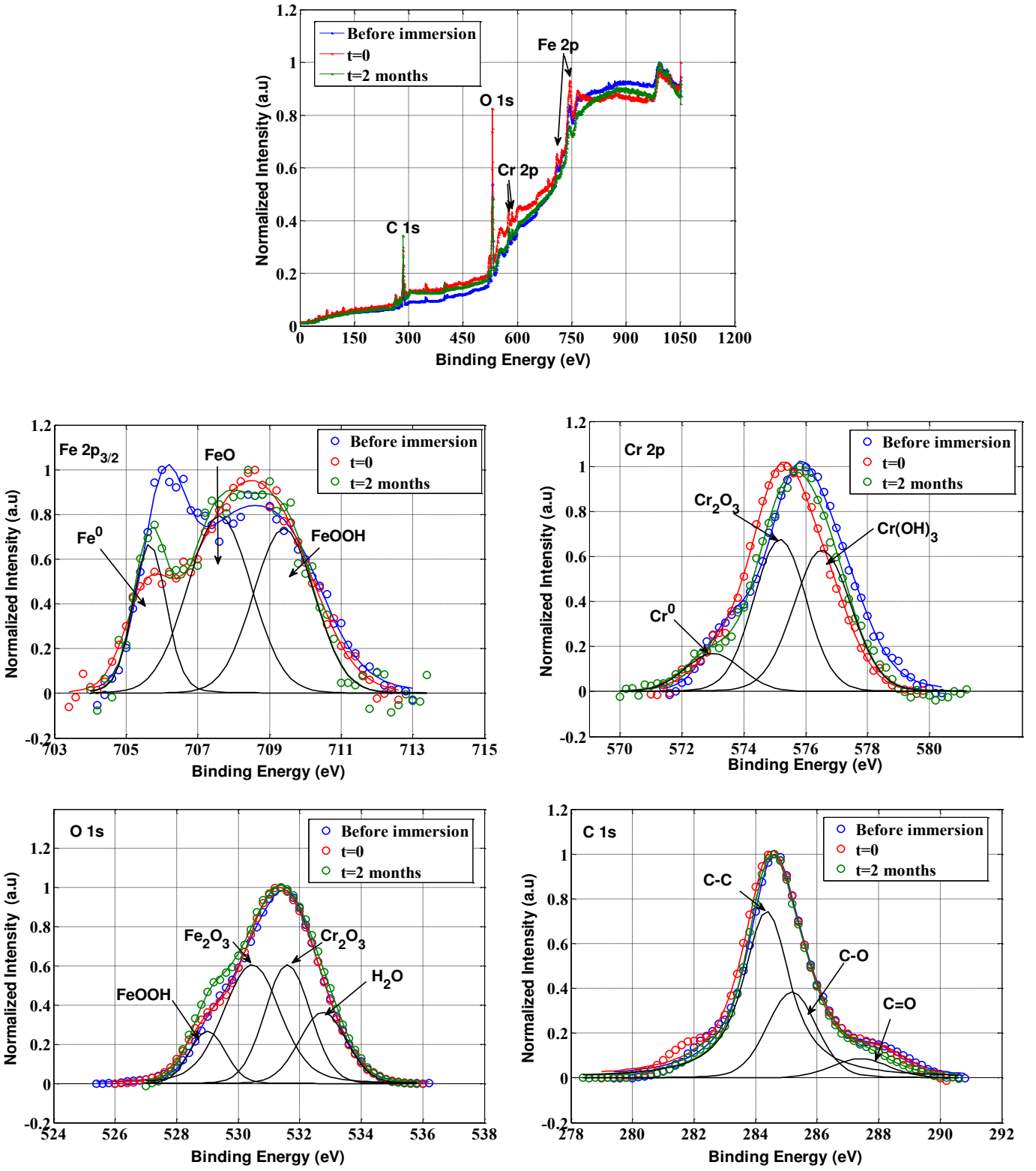


Figure IV-14 : Superposition des spectres XPS (O 1s, Fe 2p3/2 et Cr2 p3/2) obtenus à la surface de l'acier : films formés naturellement à l'air, après immersion dans la solution de NaCl de concentration 0.01M et polarisation à 0 V vs Ag/AgCl à t=0 et t=2 mois.

Tableau IV-7 : Paramètres utilisés pour la déconvolution des spectres XPS, pourcentages atomiques des espèces présentes dans les films et ratios Fe/Cr obtenus pour l'échantillon 304L au contact de l'air, après immersion dans la solution de NaCl de concentration 0.01M et polarisation à 0 V vs Ag/AgCl à t=0 et t= 2 mois.

		304L-p0.25µ au contact de l'air			**304L-p0.25µ après immersion dans la solution de NaCl 0.01M (t=0)**			**304L-p0.25µ après immersion dans la solution de NaCl 0.01M (t=2 mois)**				
Eléments	**Espèces détectées**	**Energie de liaison (eV)**	**(%)****	**Total (%)**	**Energie de liaison (eV)**	**(%)****	**Total (%)**	**Energie de liaison (eV)**	**GP-FWHM* (eV)**	**LP-FWHM* (eV)**	**(%)****	**Total (%)**
Fe 2p3/2	Fe^0 (métal)	706.1	0.73	1.69	705.6	0.28	1.08	705.7	1.00	0.1	0.16	0.5
	FeO	707.6	0.38		707.6	0.37		707.6	2.05	0.1	0.18	
	FeOOH	709.4	0.58		709.3	0.43		709.4	1.96	0.1	0.16	
Cr 2p3/2	Cr^0 (métal)	573.6	0.56	3.78	573.9	0.55	2.27	573.02	2.09	0.1	0.35	3.06
	Cr_2O_3	575.6	1.72		575.1	0.8		575.2	1.93	0.1	1.33	
	$Cr(OH)_3$	577	1.5		576.4	0.92		576.5	2.12	0.1	1.38	
O 1s	FeOOH	529.1	4.94	52.25			54.92	529	1.34	0.1	3.6	34.54
	Fe_2O_3	530.5	20.95		530.6	14.68		530.4	1.89	0.52	13.95	
	Cr_2O_3	531.7	17.2		531.5	20.41		531.6	1.70	0.1	10.36	
	H_2O	532.7	9.16		532.5	11.69		532.7	1.72	0.1	6.63	
C 1s	C-C	284.5	31.34	42.28	284.4	31.44	41.72	284.4	0.71	1.49	40.59	61.9
	C-O	285.4	8.54		285.2	8.67		285.2	1.76	0.26	17.11	
	C=O	288.1	2.4		288	1.61		287.4	2.15	0.1	4.2	
ratio Fe-total/Cr-total		0.45			0.48			0.16				
Epaisseur de film passif (δ_f) (nm)		**3 (±1)**			**3.7 (±1)**			**4.13 (±1)**				

III.3 Conclusion sur l'influence du temps d'immersion

L'analyse électrochimique par SIE met en lumière l'apparition d'une deuxième constante de temps à basse fréquence (inférieure à 10 Hz). Une étude poussée de cette seconde constante de temps est à développer notamment avec des mesures non bruitées dans le domaine des très basses fréquences (<0.1Hz) pour permettre de la caractériser de façon fine. Cette dernière peut être liée au film passif, mais peut également être attribuée au transfert de charges lié à la DCE se développant à l'interface film passif / NaCl. La voltammétrie cyclique montre une légère augmentation de la capacité effective et de la quantité de charge après 2 mois d'immersion.

Une modification significative de la morphologie de la surface après 2 mois d'immersion a été observée par MEB mais il n'y a pas de changement significatif de la rugosité (elle est de l'ordre de 25 ±5 nm). L'analyse XPS montre que la couche passive est enrichie en chrome (principalement sous forme d'oxydes ou hydroxydes) aux dépends du fer ce qui confirme l'évolution du film passif après deux mois d'immersion. Ceci modifie naturellement ses propriétés électriques et donc la capacité du film.

IV. Influence d'une modification morphologique de l'état de surface

IV.1 Préparation et caractérisations physiques de différents états de surface

L'influence de l'état de surface sur la DCE en régime dynamique (i.e. avec rotation de l'ET) a été étudié dans le but d'un développement ultérieur vers l'étude hydrodynamique de l'écoulement dans une conduite afin d'atteindre trois principaux objectifs :

i) Déterminer si la morphologie de surface influe sur les caractéristiques de l'interface en dynamique (capacité, densité de charge).

ii) Comprendre comment la morphologie de surface peut modifier la micro-fluidique et par conséquent le déplacement des charges et la rupture de l'équilibre statique.

iii) Déterminer l'échelle exacte à laquelle la rugosité entraîne des modifications sur les caractéristiques de la DCE.

Pour cela, nous avons simplement préparé 3 états de surface différents de l'acier inoxydable 304L en modifiant le protocole de polissage :

1) surface polie mécaniquement jusqu'à 1/4 µm à l'aide de pâtes de diamant, état nommé p0.25µ (il s'agit de l'état dit « de référence » étudié dans toutes les parties précédentes)

2) surface polie mécaniquement jusqu'à un papier SiC de grade 800, état nommé p800

3) surface polie mécaniquement jusqu'à un papier SiC de grade 240, état nommé p240.

Les images obtenues par MO, MEB, AFM et WLI **Figure IV-15** montrent l'irrégularité et l'évolution des tailles des rayures avec le grade du dernier stade de polissage utilisé. La rugosité (quadratique RMS) de ces différents états de surface a été calculée à partir des observations par WLI : elle est de 25 ± 10 nm pour le p0.25µ, de 120 ± 30 nm pour le p800, et de 450 ± 100 nm pour le p240.

Les spectres XPS de l'échantillon p800 sont présentés dans la **Figure IV-16** et les concentrations atomiques déduites sont regroupées dans le **Tableau IV-8.** L'analyse XPS de p240 n'a pu être exploitée, la mesure en XPS n'étant pas adaptée à des rugosités de surface si importantes.

Pour le p800, il apparaît que la contribution en Fe^0 est significativement plus faible que celle obtenue pour la préparation de référence p0.25µ. Le pic est aussi globalement recentré sur 709 eV, soit une proportion plutôt forte en hydroxyde de fer FeOOH et faible en oxyde FeO.

Concernant le chrome, le spectre Cr $2p_{3/2}$ est pratiquement identique entre les deux préparations, avec une contribution légèrement plus faible en Cr^0 pour la préparation p800. Enfin on peut noter que le ratio Fe/Cr est fortement augmenté pour la préparation p800, indiquant une couche bien plus riche en fer et donc une modification du film passif.

Ces modifications observées en XPS sont cependant à prendre avec précaution, l'état de surface étant un paramètre de l'acquisition du signal en XPS. Cependant, la baisse de la contribution métallique en Fe et Cr pour le p800 est cohérente avec une surface « malmenée » dont les défauts n'ont pas été éliminés par un polissage de plus en plus affiné. En effet, un polissage grossier génère de multiples modifications des couches superficielles du matériau (introduction de défauts structuraux, de fortes déformations plastiques, de contraintes résiduelles, oxydation, diffusion préférentielle sous contrainte des éléments…) du fait des sollicitations locales mécaniques, chimiques et/ou thermiques induites par l'abrasion par les

grains de polissage. Un polissage de plus en plus fin permet en effet d'éliminer petit à petit la couche écrouie et modifiée par les étapes de polissage précédentes.

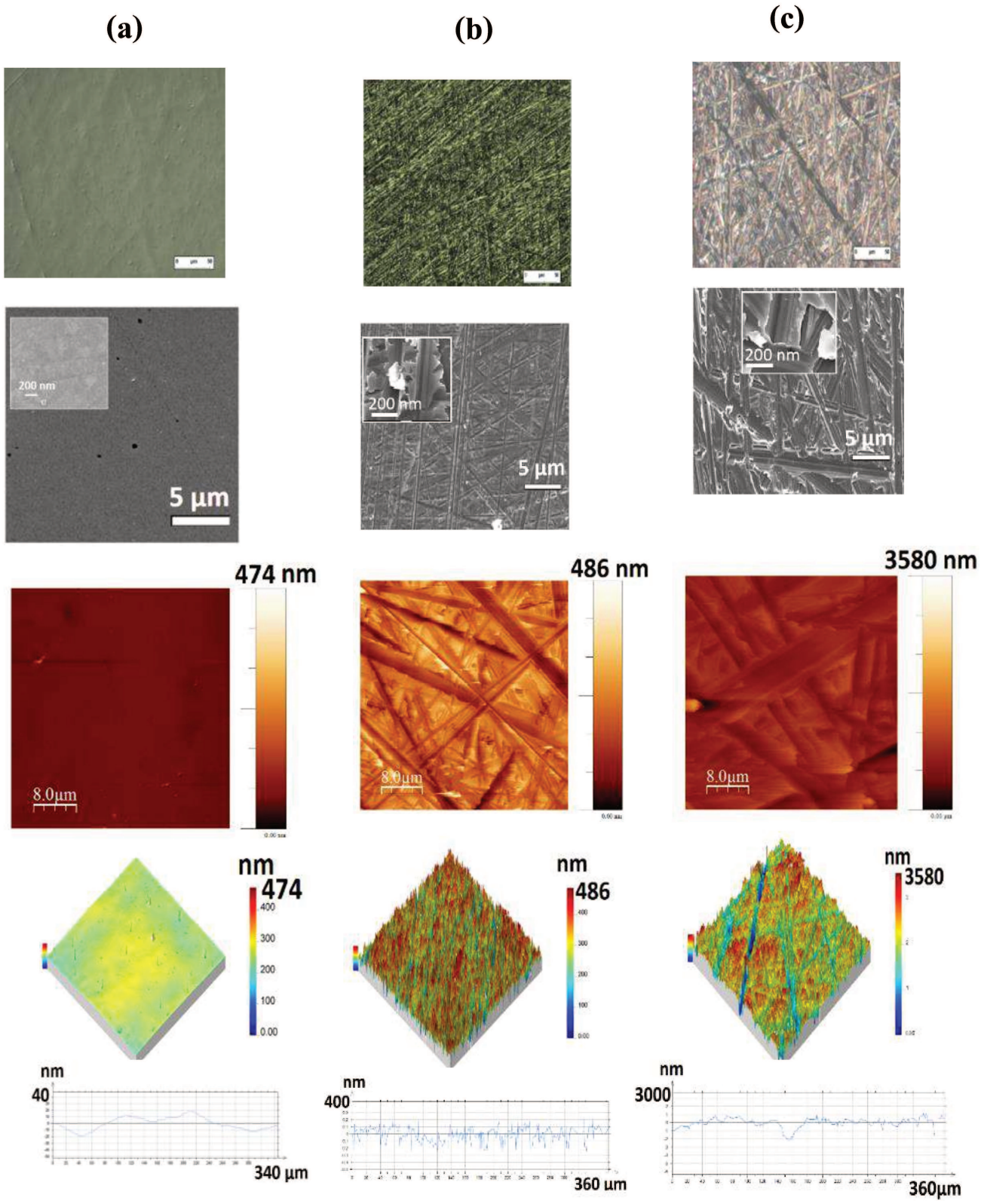


Figure IV-15 : Micrographies optiques (MO, MEB, AFM (et WLI) de la surface de l'acier 304L à différentes étapes de polissage **(a)** p0.25 µ **(b)** p800 et **(c)** p240.

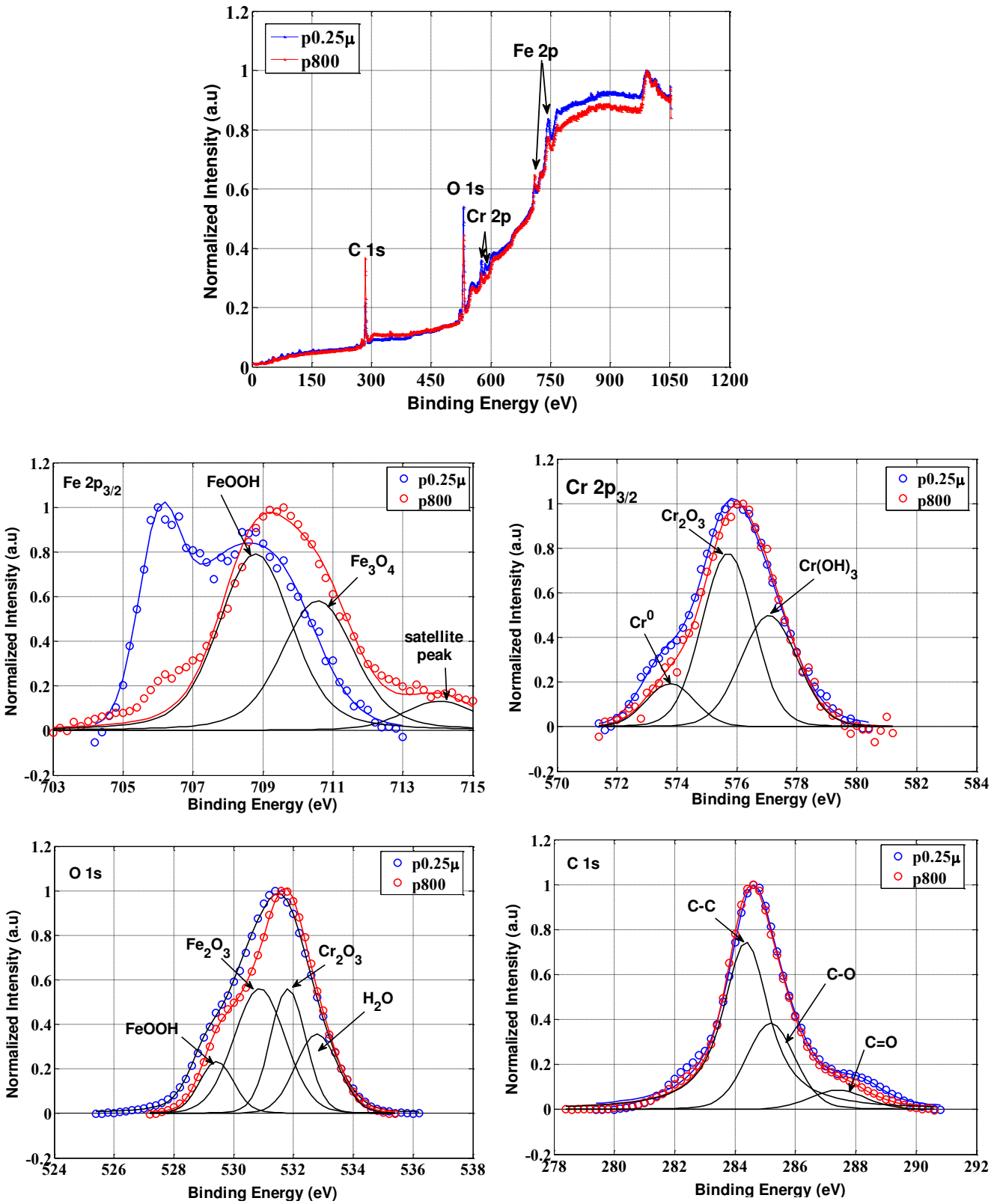


Figure IV-16 : Superposition des spectres XPS (O 1s, Fe 2p3/2 et Cr2 p3/2) obtenus à la surface de l'acier au contact de l'air : p0.25 µ et p800.

Tableau IV-8 : Paramètres utilisés pour la déconvolution des spectres XPS, pourcentages atomiques des espèces présentes dans les films et ratios Fe/Cr obtenus pour l'échantillon 304L au contact de l'air : p0.25 µ et p800.

	304L-p0.25µ au contact de l'air						**304L-p800 au contact de l'air**					
Eléments	**Espèces détectées**	**Energie de liaison (eV)**	**GP-FWHM* (eV)**	**LP-FWHM* (eV)**	**(%)****	**Total (%)**	**Espèces détectées**	**Energie de liaison (eV)**	**GP-FWHM* (eV)**	**LP-FWHM* (eV)**	**(%)****	**Total (%)**
Fe 2p$_{3/2}$	Fe^0 (métal)	706.1	1.4	0.1	0.73	1.69	FeOOH	708.8	2	0.8	1.17	2.23
	FeO	707.6	2.3	0.1	0.38		Fe_3O_4	710.6	2	0.8	0.86	
	FeOOH	709.4	2.4	0.6	0.58		Pic satellite	714.1	2	0.8	0.2	
Cr 2p$_{3/2}$	Cr^0 (métal)	573.6	1.8	0.1	0.56	3.78	Cr^0 (métal)	573.8	1.85	0.1	0.21	1.8
	Cr_2O_3	575.6	1.97	0.1	1.72		Cr_2O_3	575.7	1.95	0.1	0.93	
	$Cr(OH)_3$	577	1.95	0.7	1.5		$Cr(OH)_3$	577.1	2.15	0.1	0.66	
O 1s	Fe_2O_3	530.5	1.05	0.52	20.95	52.25	Fe_2O_3	530.9	1.95	0.13	12.89	32.06
	Cr_2O_3	531.7	1.75	0.51	17.2		Cr_2O_3	531.9	1.34	0.1	8.81	
	H_2O	532.7	1.61	0.1	9.16		H_2O	532.8	1.63	0.1	6.79	
	FeOOH	529.1	1.83	0.1	4.94		FeOOH	529.5	1.25	0.15	3.57	
C 1s	C-C	284.5	0.67	1.69	31.34	42.28	C-C	284.6	1.28	0.95	50.07	63.9
	C-O	285.4	1.70	0.75	8.54		C-O	285.1	1.45	0.76	11.77	
	C=O	288.1	1.85	0.10	2.4		C=O	288.5	1.66	0.1	2.06	
ratio Fe-total/Cr-total		0.45						1.24				

IV.2 Analyse par SIE et CV

Les mesures électrochimiques d'impédance et de voltammétrie cycliques sont présentées sur la **Figure IV-17.** Même si, la valeur de la surface réelle pour les différents états de surface, obtenue à partir des mesures en WLI reste proche de la surface projetée macroscopique **(Tableau IV-9),** la surface réelle a été prise en compte dans ce paragraphe. En effet, l'augmentation de la rugosité implique une augmentation de la surface réellement en contact avec le fluide.

Pour analyser ces résultats, les diagrammes d'impédance et de voltammétrie cyclique sont ajustés par les mêmes circuits électriques équivalents précédemment utilisés **(Tableau IV-9)**. La densité surfacique de charge est évaluée par la simple formule (q = E*$C_{eff,CV}$; E=0.2V) **(Tableau IV-9)**.

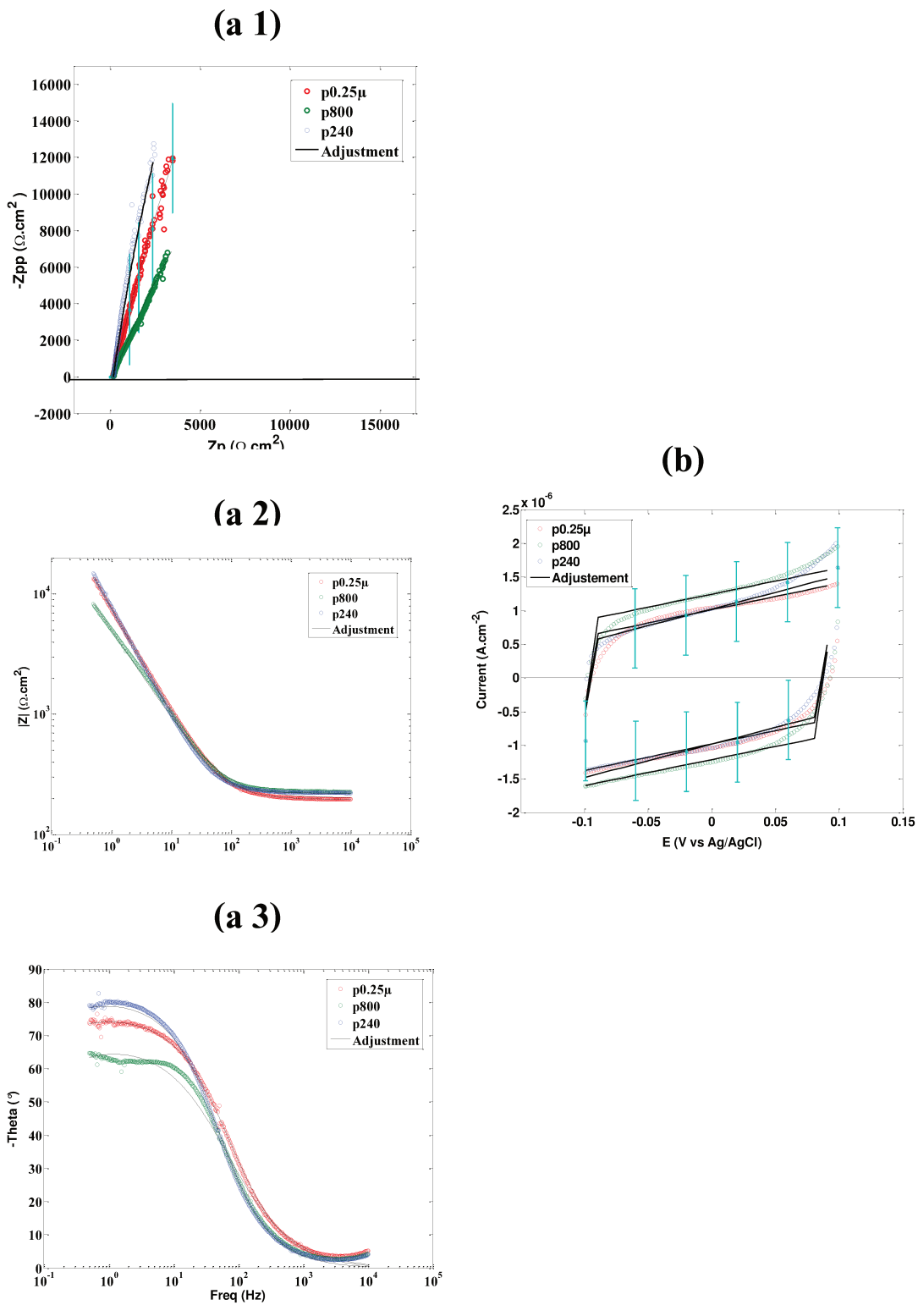


Figure IV-17 : Superposition de diagrammes de **(a 1)** Nyquist, **(a 2)** Bode en module, **(a 3)** Bode en phase et **(b)** les voltammogrammes cycliques des trois différents échantillons d'acier p0.25µ, p800 et p240. Les courbes continues sont les ajustements des valeurs expérimentales obtenues en utilisant le circuit électrique équivalent.

Tableau IV-9 : Paramètres caractéristiques des trois différents échantillons d'acier 304 L : p0.25µ, p800 et p240.

	p0.25µ	**p800**	**p240**
$S_{\text{réelle}}$ **(cm²)**	0,211	0,215	0,224
	CV		
C_{eff} **(µF cm⁻²)**	51±18	62±20	51±18
q (µC cm⁻²)	10.14	12.46	10.28
	SIE		
C_f **(µF cm⁻²)**	1.44±0.50	0.44±0.15	4.11±1.44

L'évolution en fonction des différentes états de surface des capacités effectives globales C_{eff} (DCE + film passif) obtenu par CV et celle du film passif C_f obtenu par SIE ainsi que la densité surfacique de charge q sont respectivement présentées **Figure IV-18 et Figure IV-19**.

Les résultats obtenus par CV montrent que la capacité effective englobant la DCE et le film passif est quasi constante pour les différents états de surface. Quant à la capacité du film passif déterminé par le modèle L-P, elle augmente significativement à p240.

La multiplication de C_f par un facteur 4 est peut être dû à la variation de l'épaisseur du film passif ou à l'évolution des propriétés du film (par exemple la permittivité ε_{rf} et la résistivité ρ_f) vu que le film ne se forme pas de la même manière à p0.25 micron, p800 ou p240. Ces deux deniers états de surface sont caractérisés par l'introduction d'une forte contrainte mécanique.

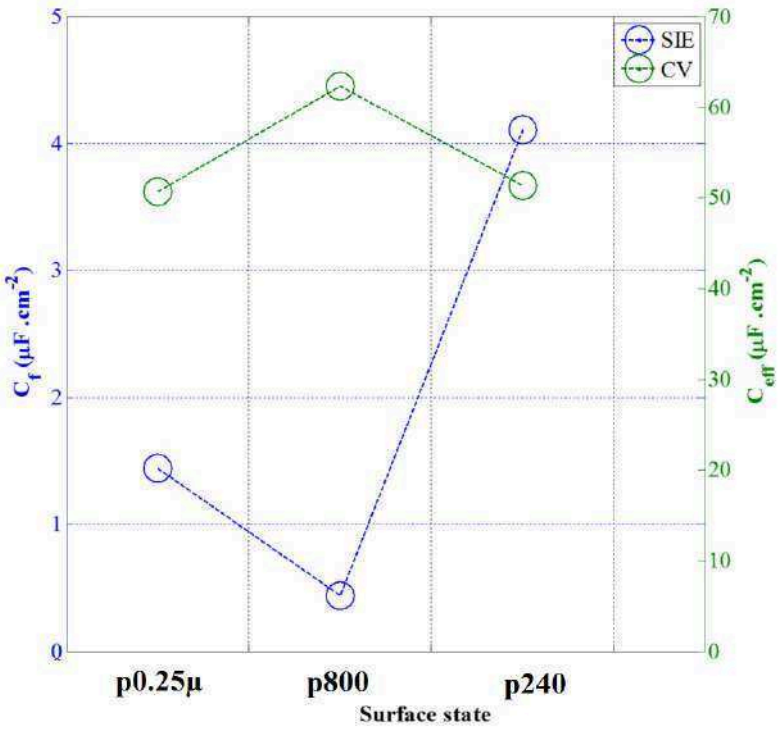


Figure IV-18 : Étude comparative de l'évolution de la capacité effective globale C_{eff} et celle du film passif seule C_f en fonction des différents états de surface p0.25µ, p800 et p240.

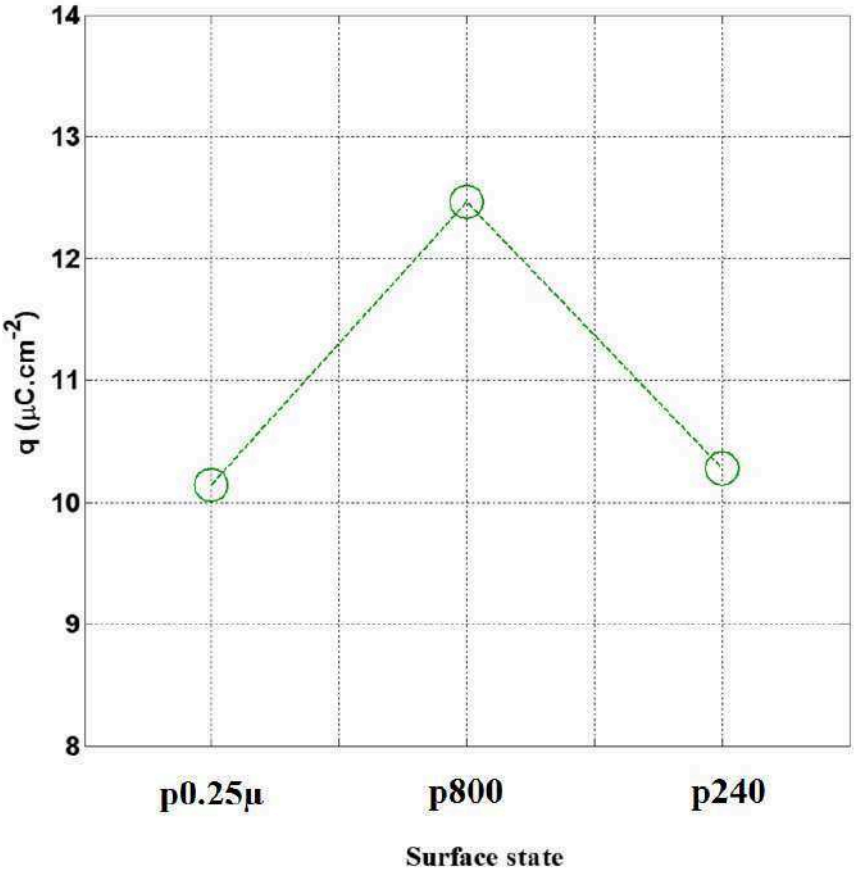


Figure IV-19 : Évolution de la densité de charge en fonction des différents états de surface p0.25µ, p800 et p240 (à partir des mesures de CV).

IV.3 Conclusion et ouverture sur l'influence de la modification morphologique de l'état de surface

Dans notre cas d'étude, dans le cas de l'écoulement laminaire induit par la rotation de l'électrode tournante utilisée ici et d'un point de vue macroscopique, les différentes préparations de surface étudiées ont une influence sur les caractéristiques du film passif. Cependant, vis-à-vis de la reproductibilité des mesures, on ne peut pas conclure sur l'influence de la rugosité sur les propriétés interfaciales malgré les valeurs de rugosité variant sur plusieurs ordres de grandeurs et les modifications chimiques observées par XPS. Une qualification électrochimique plus précise (reproductible) ou une étude électrochimique plus « locale » pourraient permettre de conclure sur l'influence de la rugosité.

Il est à noter que toutes les préparations conduisaient à une morphologie relativement isotrope, sans direction privilégiée des rayures. Une prochaine étape consisterait à tester des formes de rugosités organisées (par exemple des rayures ou des îlots alignés dans des directions privilégiées par rapport à la direction d'écoulement du fluide). Il serait aussi pertinent de réaliser des modifications de morphologie de la surface à l'échelle de l'épaisseur de la DCE (par exemple par création de nano-rugosité contrôlée (ilots, vallées…) via une pulvérisation aux ions en incidence rasante). Enfin des modifications de surface préalables de nature chimique peuvent aussi être envisagées : oxydation thermique préalable, nitruration ou carburation de la surface.

V. Conclusion

La méthodologie de caractérisation électrochimique de l'interface à l'aide de techniques SIE et CV mises au point au chapitre précédent ainsi que les techniques d'analyse de surface par MEB, AFM, WLI et XPS ont été utilisées dans ce chapitre pour étudier l'influence du potentiel électrique, de la concentration, du temps d'immersion et de la rugosité de la surface sur les caractéristiques de l'interface 304L (film passif) /solution de NaCl.

Un premier résultat obtenu est que la valeur de la résistance de l'électrolyte obtenue **(167 ±1 Ω cm^2)** est indépendante du potentiel appliqué, ce qui confirme la robustesse de notre démarche. Une évolution des paramètres en fonction du potentiel a été observée. Nous constatons que la capacité du film passif C_f, obtenue par l'application du modèle Loi-Puissance (L-P) pour la SIE, varie très peu autour d'une valeur de 1.7 µF.cm^{-2} pour la gamme

de potentiel compris entre -0.1 et 0.1V vs Ag/AgCl. C_f est aussi peu distribuée entre [-0.5V 0.1V] malgré la présence des réactions faradiques. Une capacité effective C_{eff} (film passif + DCE) d'une valeur de 50±5 µF.cm^{-2}, a été obtenue par voltammétrie cyclique pour les potentiels [-0.1V, 0.25V] vs Ag/AgCl.

Concernant l'influence de la concentration en chlorure de sodium de 0,01 à 3M, une augmentation de la capacité du film passif (de 1 à 5 µF cm^{-2}) a été observée pour le modèle L-P en SIE. De manière similaire, un accroissement de la capacité effective globale (DCE + film passif) (de 30 à 100 µF.cm^{-2}) a été observé par CV.

Les analyses physico-chimiques n'ont pas révélé de différences significatives entre les différents films passifs formés après immersion, notamment pour l'effet de la concentration et le potentiel.

L'influence d'une immersion de longue durée (2 mois) sur les propriétés physicochimiques de l'interface est notable, surtout pour la SIE. Après deux mois d'immersion, les diagrammes d'impédance montrent l'apparition d'une deuxième constante de temps. La deuxième constante de temps, observées à basses fréquences peut être liée au film d'oxydes, mais peut également être attribuée au transfert de charges lié à la DCE se développant à l'interface film passif / NaCl. L'influence du temps d'immersion n'est pas clairement visible sur les voltammogrammes cycliques même si une légère augmentation de la capacité (DCE + film passif) a été observée. L'analyse physico-chimique par MEB met en lumière une modification significative de la morphologie de la surface après 2 mois d'immersion. L'apparition de (taches noires) est constatée et l'XPS donne un oxyde plus riche en Cr.

Enfin, il est important de souligner que lorsque la rugosité de l'acier augmente, une modification sur les caractéristiques du film passif a été détectée. Toutefois, vis-à-vis de la reproductibilité des mesures, il n'est pas possible de conclure de façon tranchée sur l'influence de la rugosité malgré des valeurs de rugosité variant sur plusieurs ordres de grandeurs et des modifications chimiques observées par XPS (oxyde passif plus riche en fer pour les rugosités élevées).

VI. Références bibliographiques

[1] J. P. Zheng, P. C. Goonetilleke, C. M. Pettit, D. Roy, Probing the electrochemical double layer of an ionic liquid using voltammetry and impedance spectroscopy: A comparative

study of carbon nanotube and glassy carbon electrodes in [EMIM]+[EtSO4], Talanta, vol. 81, n° 3, p. 1045-1055, 2010.

[2] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., vol. 176, n° 1, p. 275-295, 1984.

[3] L. Freire, M. J. Carmezim, M. al Ferreira, M. F. Montemor, The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study, Electrochimica Acta, vol. 55, n° 21, p. 6174–6181, 2010.

[4] Q. W. Knapp, J. C. Wren, Film formation on type-316L stainless steel as a function of potential: Probing the role of gamma-radiation, Electrochimica Acta, vol. 80, p. 90-99, 2012.

[5] J. Newman, Resistance for Flow of Current to a Disk, J. Electrochem. Soc., vol. 113, n° 5, p. 501-502, 1966.

[6] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.

[7] A. Calmet, A. Ringuede, V. Lair, S. Griveau, M. Sancy, J. Zagal, M. Cassir, F. Bedioui, article de conférence, 26ème forum sur les impédances électrochimiques, Paris, 2016

[8] S. Fajardo, D. M. Bastidas, M. Criado, J. M. Bastidas, Electrochemical study on the corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel in carbonated alkaline solution in the presence of chlorides, Electrochimica Acta, vol. 129, p. 160-170, 2014.

[9] G. Blanco, A. Bautista, H. Takenouti, EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions, Cem. Concr. Compos., vol. 28, n° 3, p. 212-219, 2006.

[10] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, R. Losada, X. R. Nóvoa, G. Pena, M. C. Pérez, Long-term behaviour of AISI 304L passive layer in chloride containing medium, Electrochimica Acta, vol. 51, n° 8, p. 1881-1890, 2006.

[11] L. Freire, M. J. Carmezim, M. G. S. Ferreira, M. F. Montemor, The electrochemical behaviour of stainless steel AISI 304 in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides, Electrochimica Acta, vol. 56, n° 14, p. 5280-5289, 2011.

[12] J. Ntienoue, Etude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens. Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.

Chapitre V : Étude de la séparation de charges à l'interface Solide/Liquide par la méthode d'électrisation par écoulement

[Vivre, ce n'est pas concevoir ce qu'il faut faire, c'est le faire ; ce n'est pas entrevoir, c'est réaliser-Henri Frédéric Amiel]

Sommaire

I. Généralités sur l'électrisation par écoulement 190

II. Dispositif expérimental utilisé 191

III. Résultats 194

III.1 Étude de la répétabilité des mesures 194

III.2 Influence de la vitesse d'écoulement 195

III.2.1 DCE complètement ou partiellement développée ? 195

III.2.2 Densité volumique de charge à l'interface dans le cas d'une double couche électrique complètement développée 198

III.3 Influence de la concentration 200

III.4 Etude comparative 203

IV. Conclusion 204

V. Références 205

Dans ce chapitre, des expériences d'électrisation par écoulement à travers la mesure du courant d'écoulement **(I_{ec})** sont réalisées afin de déterminer la densité volumique de charge à l'interface ρ_w**.** La solution conductrice utilisée dans cette étude est de l'eau dans laquelle est ajoutée du chlorure de sodium à différentes concentrations de NaCl. Cet écoulement d'eau salée se fait à travers un capillaire en acier inoxydable 316 L d'un diamètre intérieur et extérieur respectivement de 2 mm et 2.5 mm et de longueur égale à 30 cm. Les mesures sont réalisées dans le cas où une double couche complètement développée se forme à la sortie du capillaire. L'objectif de ce chapitre est de comparer ces résultats expérimentaux caractérisant la double couche électrique avec ceux obtenus par la méthode électrochimique de voltammétrie cyclique.

I. Généralités sur l'électrisation par écoulement

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, lorsqu'un solide est mis en contact avec un liquide, le couple liquide-solide initialement neutre se polarise sous l'effet des phénomènes physico-chimiques à l'interface : le liquide acquiert une charge lorsqu'il entre en contact avec un solide et une contre-charge résultante apparait dans le matériau. Deux zones de charges électriques opposés apparaissent, l'une dans le solide et une autre dans le liquide ce qui conduit à la formation de la double couche électrique (DCE) **[1]**.

Les mécanismes qui conduisent à la séparation des charges à l'interface solide/liquide sont encore très mal identifiées. Différents explications, supposées être à l'origine de la double couche électrique, ont été présentées : l'ionisation des groupements fonctionnels de surface **[2] [3]**, l'adsorption d'ions (cations ou anions) contenus dans le liquide **[2]**, **[4]** et/ou ceux présents sous forme d'impuretés dans la solution aqueuse **[5], [6]** et les réactions électrochimiques à l'interface qui peuvent créer des impuretés supplémentaires **[4]** . Ces dernières se dissocient partiellement produisant des anions et des cations en solution, qui à leur tour réagiraient avec le solide **[7]**.

Stern **[8]** modélise cette double couche par deux régions différentes : la couche compacte se situant proche du solide pour laquelle les charges électriques sont immobiles et donc ne sont pas affectées par l'écoulement du liquide, et la couche diffuse pour laquelle les charges côté électrolyte ne sont plus fixes dans un plan. La densité volumique de charge est alors maximale à l'interface puis diminue lorsque l'on se déplace loin de la paroi selon la loi de Boltzmann **(Figure I-1 chapitre I)**.

La mise en écoulement d'un liquide en contact avec un solide provoque ainsi la convection des charges provenant de la couche diffuse : cela conduit au phénomène électrocinétique connu sous le nom d'électrisation par écoulement, engendrant l'apparition d'un courant électrique dit courant d'écoulement **[5]**. Ce phénomène est particulièrement redouté par les industriels puisqu'il est à l'origine de nombreux accidents **[9], [10]**. En effet, le mouvement de liquide perturbe l'équilibre statique de la DCE et engendre un régime transitoire vers un nouvel état stationnaire d'équilibre dynamique. Les réactions physicochimiques à l'interface tendent à rétablir l'équilibre en générant un nouveau transfert de charge pour compenser le transport convectif **[5], [6]**. Cette génération continue de charges conduit à leur accumulation et donc à l'augmentation du potentiel électrique pouvant atteindre la valeurs de la rupture diélectrique du milieu et ainsi provoquer des décharges électrostatiques suffisamment énergétiques pour déclencher un accident (incendie, explosion) notamment avec des hydrocarbures comme électrolyte **[5], [6]**.

Le phénomène d'électrisation par écoulement a fait l'objet de nombreuses recherches expérimentales qui ont abouti à plusieurs résultats. Les paramètres influant sont tout d'abord, la nature chimique du couple solide-liquide, la vitesse et la géométrie de l'écoulement, la conductivité du liquide, la température, l'humidité **[11], [12]**. De plus, le courant d'écoulement $\mathbf{I_{ec}}$ est lié au régime d'écoulement (laminaire ou turbulent). Ainsi, il dépend principalement des propriétés de la couche diffuse: l'épaisseur de la couche diffuse, la densité volumique de charge près de la paroi et le temps de formation de la double couche **[1]**.

L'objectif de cette partie est de déterminer la densité volumique de charge près de la paroi pour différentes concentrations de NaCl, notamment 0.01M, 0.1M, 1M et 3M. Par conséquent nous ne nous intéresserons pas à l'influence de tous les paramètres influençant le phénomène d'électrisation par écoulement mais uniquement au temps de développement de la DCE, à la vitesse d'écoulement et à la conductivité du liquide.

II. Dispositif expérimental utilisé

Expérimentalement, le phénomène d'électrisation par écoulement se caractérise soit par le suivi du courant d'écoulement, soit par le suivi de l'accumulation de charge ou du potentiel dans le solide **[5], [13]**. Dans le cadre de cette étude, le dispositif expérimental utilisé a été conçu pour mesurer le courant d'écoulement. Un schéma de ce dispositif est présenté dans la **Figure V-1.**

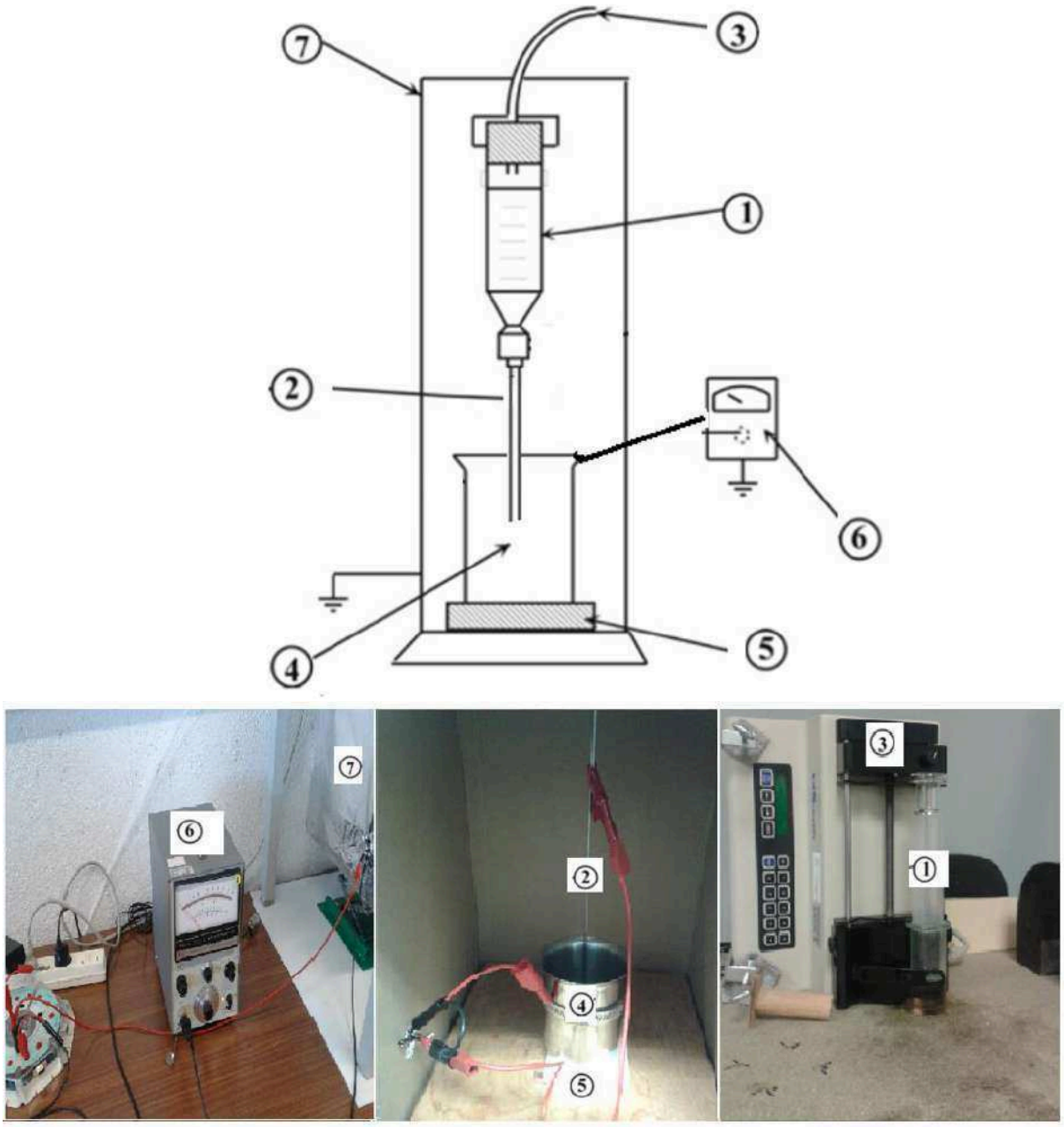


Figure V-1: Schéma de principe de l'électrification de la solution de NaCl en écoulement dans un capillaire en acier inoxydable 304L.

Le montage est composé d'une seringue en verre **(1)** reliée à un tube capillaire en acier inoxydable **(2)** de diamètre intérieur et extérieur respectivement de 2 mm et 2.5 mm. Sa longueur est d'environ 30 cm et il est relié à la terre. Le débit de liquide est ajusté à l'aide d'un pousse seringue **(3).** Lors de l'écoulement d'une solution de NaCl, les charges sont créées dans l'acier inoxydable et dans la solution. Celles au sein du liquide sont entrainées par l'écoulement et se relaxent totalement dans le bécher collecteur en acier inoxydable **(4)**. Le récipient est posé

sur une plaque de téflon **(5)** et connecté à un pico-ampèremètre **(6)**. Le téflon sert à isoler le récipient de la masse et les charges apportées par l'écoulement s'évacuent via la masse du pico-ampèremètre. Celui-ci permet de mesurer le courant d'écoulement. L'ensemble de l'appareil est placé à l'intérieur d'une cage de Faraday **(7)** reliée à la terre.

Éventuellement, une DCE se crée aussi à l'interface récipient/solution NaCl. Cependant, le courant mesuré grâce à l'existence de cette interface est négligeable. Le courant total mesurée est alors majoritairement le courant provoqué par l'interface capillaire/solution NaCl. En effet, on :

$$\mathbf{I_1 = \int \rho_1 \, U_1} \; ; \qquad \textbf{(V-1)}$$

$$\mathbf{I_2 = \int \rho_2 \, U_2} \; ; \qquad \textbf{(V-2)}$$

$$\mathbf{I = I_1 + I_2} \; ; \qquad \textbf{(V-3)}$$

$$\mathbf{U_1 = \frac{Q}{\frac{\pi * D_1^2}{4}}} \; ; \qquad \textbf{(V-4)}$$

$$\mathbf{U_2 = \frac{Q}{\frac{\pi * D_2^2}{4}}} \; ; \qquad \textbf{(V-5)}$$

Avec

I_1 et I_2 : les courants d'écoulement générés par l'interface respectivement capillaire/solution NaCl et récipient/ solution NaCl ;

ρ_1 et ρ_2 : les densité volumique de charge à l'interface respectivement capillaire/solution NaCl et récipient/ solution NaCl ;

D_1 et D_2 : les diamètres respectivement du capillaire et du récipient ;

U_1 et U_2 : les vitesse d'écoulement à l'interface respectivement capillaire/solution NaCl et récipient/ solution NaCl.

Q: le débit d'écoulement.

Puisque $D_1 <<< D_2$, alors $U_1 >>> U_2$ donc $I_1 >>> I_2$ et $I \approx I_1$.

III. Résultats

III.1 Étude de la répétabilité des mesures

La **Figure V-2** illustre les essais de répétabilité des mesures de courant d'écoulement en utilisant le dispositif expérimental précédemment décrit. Deux tests sont seulement présentés. Cependant les autres tests se trouvent dans la même gamme de répétabilité. Le pourcentage de la répétabilité est de 7 %. Le phénomène d'électrisation par écoulement est très sensible aux impuretés dans les phases liquides et solides et aux perturbations extérieures (champ magnétique, vibrations). Ainsi, pour améliorer la qualité des mesures, un protocole expérimental rigoureux doit être utilisé afin d'éviter toute pollution extérieure et de contrôler les paramètres tels que la conductivité et le taux d'humidité **[5].**

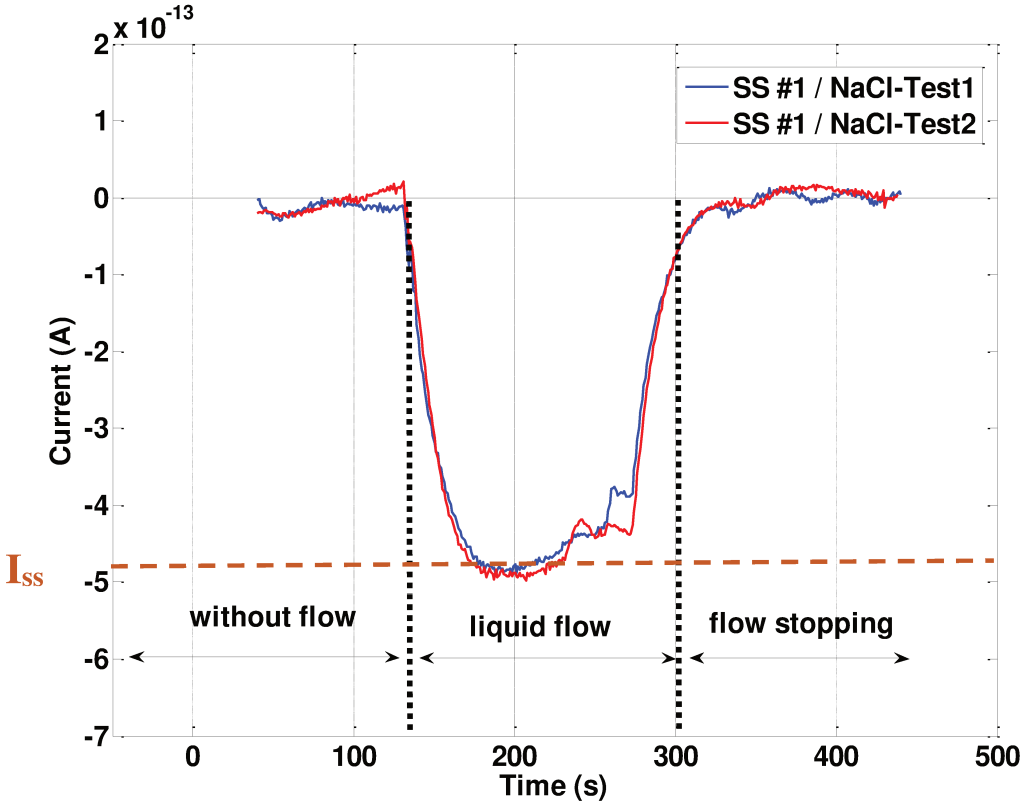


Figure V-2 : Étude de la répétabilité pour deux séries de mesures de courant d'écoulement dans un capillaire d'acier 304L avec une solution NaCl (0.01M) ; Q=30 ml/min.

III.2 Influence de la vitesse d'écoulement

Il a été observé **[12], [14], [15]** que la vitesse de l'écoulement, qu'il soit laminaire ou turbulent, a une grande influence sur le courant d'écoulement. Des mesures expérimentales consistant à déterminer le courant d'écoulement pour le couple acier inoxydable-solution de NaCl à différents débits de liquide ont donc été réalisées.

Lors de la mise en mouvement du liquide le courant d'écoulement s'établit instantanément (**Figure V-2**) et croît (en valeur absolue) jusqu'à une valeur stationnaire $\mathbf{I_{ss}}$ de l'ordre de 0.5 pA. Lorsque l'écoulement est arrêté, la convection du liquide étant stoppée, aucune charge n'est transportée, ainsi le courant revient très rapidement à une valeur proche de 0.

III.2.1 DCE complètement ou partiellement développée ?

Un paramètre fondamental, gouvernant le phénomène d'électrification par écoulement, intervient : c'est le temps de développement de la double couche électrique **[1]**. Rappelons que ce temps d'établissement de la DCE est contrôlé par deux facteurs **[5]** :

Le temps d'apparition des charges à l'interface $\boldsymbol{\tau_{ch}}$ c.à.d. le temps nécessaire à la création des charges à l'interface qui est lié aux réactions physico-chimiques ou d'adsorptions contrôlant la double couche d'un point de vue quantitatif **[6], [5]**. Ce temps est inconnu.

- Le temps de relaxation τ_r ($\tau_r = \frac{\varepsilon_0 * \varepsilon_r}{\sigma_L}$) des charges électriques. Plus précisément, c'est le temps de développement de la couche diffuse, c.à.d. le temps nécessaire pour que les charges électriques provenant de l'interface s'organisent à l'intérieur du liquide pour développer la couche diffuse. Ce temps contrôle la double couche d'un point de vue de l'équilibre de la distribution des charges **[5], [1]**.
- On définit aussi une autre constante de temps, $\boldsymbol{\tau_{contact}}$ qui représente le temps de contact entre le liquide qui traverse la conduite et le solide c.à.d. le temps de séjour du liquide dans le capillaire. Il est exprimé par la relation suivante :

$$\tau_{contact} = \frac{l}{U} = \frac{l}{\left(\frac{Q}{S}\right)} \qquad \textbf{(V-6)}$$

Avec : S (m^2) la section de passage ; l la longueur du capillaire , Q ($m^3.s^{-1}$) le débit d'écoulement

Dans le cas d'une DCE totalement développée, le temps de contact sera bien supérieur au temps de relaxation. Cela signifie que le temps de contact entre le liquide qui traverse la conduite et le solide est suffisamment long pour que la DCE se développe totalement **[6], [5]**. Cependant, cette condition est nécessaire pour que la DCE soit complètement développée mais non suffisante.

Paillat et al. ont montré **[16], [17]** qu'une relation de proportionnalité entre le courant et la vitesse (débit) d'écoulement implique une double couche électrique complètement développée pour toutes les vitesses d'écoulement étudiées.

Ainsi pour montrer que la DCE est complètement développée, il faut vérifier que :

a) $\tau_r <<< \boldsymbol{\tau_{contact}}$

et **b)** le courant est proportionnel à la vitesse (débit) d'écoulement

Le calcul de τ_r et $\tau_{contact}$ dans le cas de notre étude est présenté dans le **Tableau V-1.**

Tableau V-1 : Principales propriétés de la solution NaCl.

C (mol.l^{-1})	$\boldsymbol{\sigma_L}$ **(S.m^{-1}) (mesuré)**	ε_r **(littérature)**	$\boldsymbol{D_0}$ **(m^2.s^{-1}) (littérature)**	$\boldsymbol{\tau_r}=\frac{\varepsilon_0*\varepsilon_r}{\sigma_L}$ **(s)**	$\boldsymbol{\tau_{contact}} = \frac{l}{(\frac{Q}{S})}$ **(s)**	$\boldsymbol{\delta_0}=\sqrt{\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r D_0}{\sigma_L}}$ **(nm) (calculée)**
0.01	0.129	80	1.9 * 10^{-9}	5.5* 10^{-9}	1.41	3.1

ε_r : la permittivité relative du milieu ; ε_0 : la permittivité du vide

l = 30 cm ; D_{int} = 2 mm ; ε_0 (m^{-3}.Kg^{-1}.s^4.A^2) = 8.85418782 * 10^{-12} . D_0 : Coefficient de diffusion NaCl dans l'eau (à T=298 K). Q=40 mL/min (on prend le débit maximal car si la condition est vérifiée pour le débit maximal, elle sera vérifiée pour les débits inférieurs).

Le calcul montre ainsi que $\tau_r <<< \boldsymbol{\tau_{contact}}$. La première condition **(a)** est alors vérifiée.

Pour vérifier la proportionnalité du courant avec la vitesse (débit) d'écoulement **(condition (b))**, l'évolution du courant d'écoulement stationnaire $\mathbf{I_{ss}}$ en fonction du débit pour le couple acier inoxydable-solution de NaCl (0.01M) a été présentée sur **Figure V-3**. Pour information les débits étudiés Q varient entre 10 et 40 mL/min. Pour notre section de la conduite (S= (π *D_{int}^2)/4), les vitesses moyennes d'écoulement (U_m) calculées avec les débits étudiés

sont compris entre 0.053 et 0.21 m/s. Le diamètre hydraulique ($\boldsymbol{D_h = D_{int}}$) est de 2 mm. La viscosité cinématique de l'eau (ν) étant de 10^{-6} $m^2.s^{-1}$. Les valeurs du nombre de Reynolds **(V- 7)** varient entre 106 et 430. L'écoulement dans nos conditions expérimentales est donc laminaire ($\boldsymbol{Re < 2000}$).

$$\mathrm{Re} = \frac{Q * D_h}{S * \nu} \qquad \textbf{(V- 7)}$$

La **Figure V-3** révèle que le courant d'écoulement est proportionnel et augmente (en valeur absolue) avec le débit et donc la vitesse. Cette proportionnalité est en adéquation avec les résultats obtenus dans la littérature **[17], [18], [12], [19]**.

Ainsi, nous avons confirmé que dans notre cas d'étude la DCE est complètement développée pour les différentes vitesses d'écoulement.

L'augmentation (en valeur absolue) de courant d'écoulement avec la vitesse s'explique par deux effets antagonistes **[17]** : d'une part l'augmentation de la vitesse entraîne un transport plus rapide des charges et accroît par conséquent le courant et d'autre part elle réduit le temps de contact solide-liquide et donc le développement de la double couche électrique limitant ainsi potentiellement le courant d'écoulement.

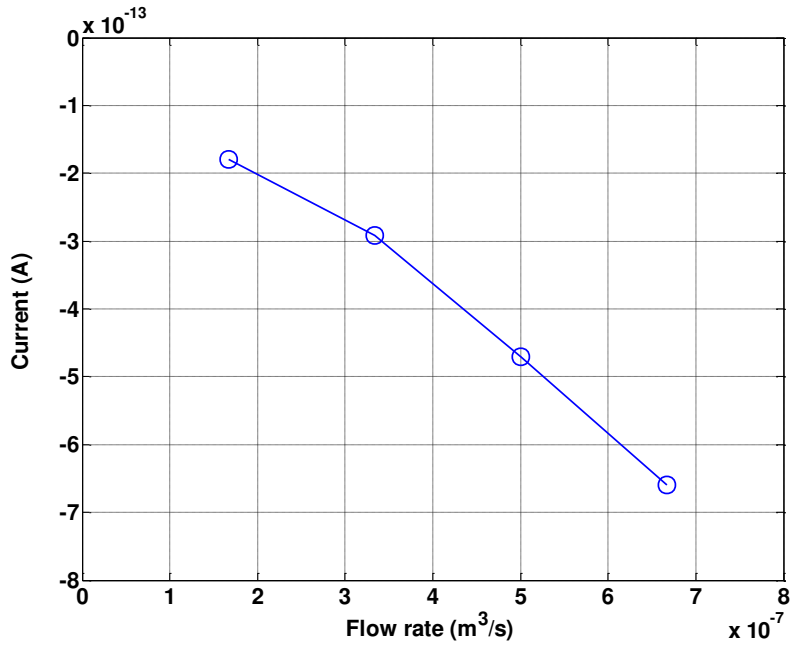


Figure V-3 : Évolution du courant d'écoulement en fonction de débit. Interface 304L-solution de NaCl (0.01M).

III.2.2 Densité volumique de charge à l'interface dans le cas d'une double couche électrique complètement développée

Pour un écoulement laminaire à travers un capillaire cylindrique de section transversale circulaire et pour une densité volumique de charge faible (l'épaisseur de la couche diffuse ($\boldsymbol{\delta_0}$) est négligeable par rapport au rayon du capillaire), le courant stationnaire d'écoulement $\mathbf{I_{ss}}$ peut être exprimé, dans le cas d'une double couche complètement développée, de la manière suivante **[20], [21]** :

$$I_{ss} = \beta . \rho_{wd} . Q \qquad \textbf{(V-8)}$$

$$\beta = \frac{8*\pi*{\delta_0}^2*4}{\alpha^2*\pi D_{int}^2} \frac{I_2(\frac{\alpha*R}{\delta_0})}{I_0(\frac{\alpha*R}{\delta_0})} \qquad \textbf{(V- 9)}$$

Où

Avec

ρ_{wd} : densité volumique de charge à la paroi pour une double couche totalement développée ($C.m^{-3}$)

U_m **:** vitesse moyenne de l'écoulement ($m.\ s^{-1}$) ; Q : le débit d'écoulement ($m^3.\ s^{-1}$) ; S la section de la conduite (m^2) et D_{int} diamètre intérieur du capillaire

δ_0 **:** longueur de Debye (m) précédemment défini dans le **chapitre I (Équation I-1)**

R **:** rayon du capillaire (m)

α **:** grandeur adimensionnelle caractérisant l'écart entre les coefficients de diffusion des différentes espèces ioniques mises en jeu. Dans la pratique ce coefficient est toujours proche de 1 (α≈1).

I_0 et I_2 **:** étant la fonction de Bessel modifiée d'ordre 0 et 2

$\frac{I_2(\frac{\alpha*R}{\delta_0})}{I_0(\frac{\alpha*R}{\delta_0})}$ tend vers 1 pour R>> $\boldsymbol{\delta_0}$

I_{ss} : courant stationnaire d'écoulement en ampère (A)

L'équation (V-8) montre que le courant d'écoulement dépend de la densité volumique de charge à la paroi, de la vitesse moyenne de l'écoulement et de la longueur de Debye. A travers l'ajustement de cette équation à nos mesures expérimentales, il est possible, d'estimer ρ_{wd}, la densité volumique de charge à la paroi, paramètre important pour la caractérisation de la DCE

se développant à l'interface solide-liquide. La pente du courant d'écoulement en fonction du débit d'écoulement nous permet d'obtenir, à une constante près, ce paramètre. Un exemple type d'estimation de la densité volumique de charge à la paroi pour une double couche électrique complètement développé ρ_{wd} à l'interface acier inoxydable-solution de NaCl **(0.01M)** est présenté dans la **Figure V-4**.

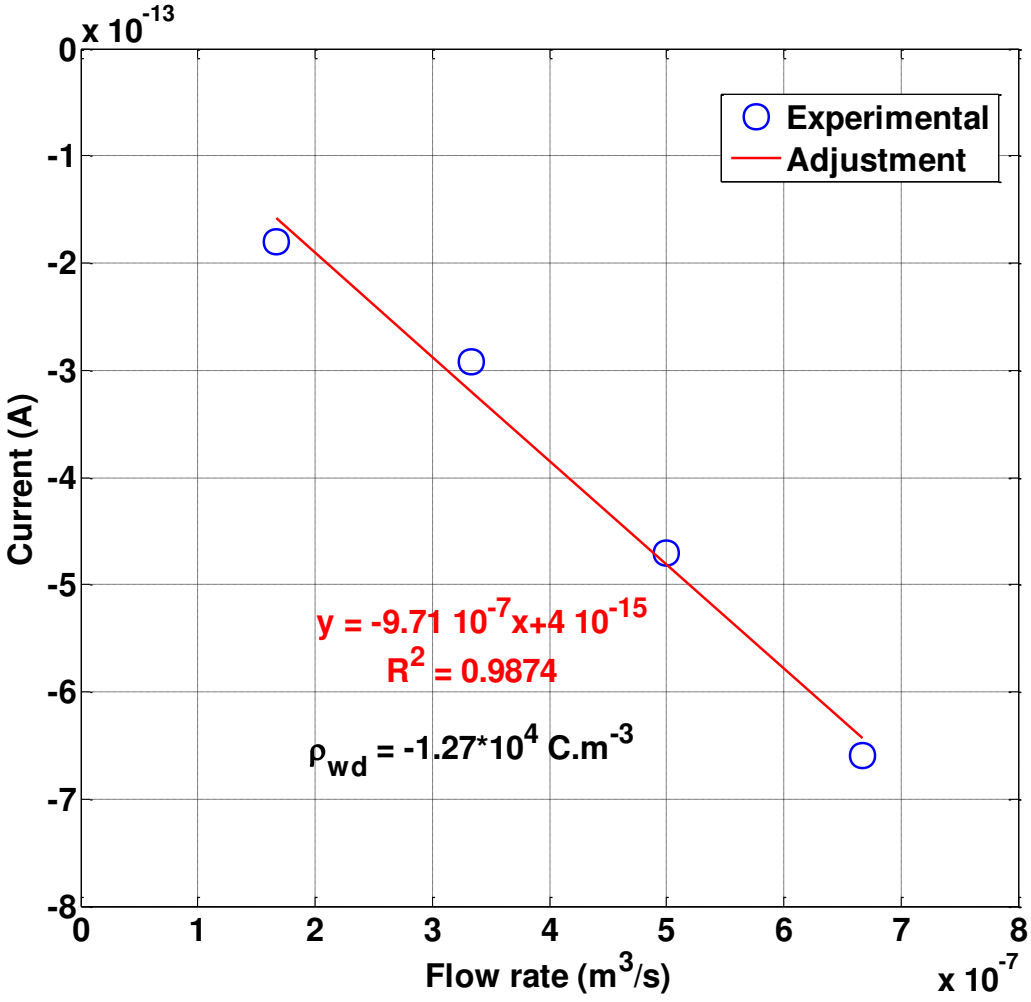


Figure V-4 : Détermination de la densité volumique de charge à la paroi pour une double couche électrique complètement développée à l'interface acier inoxydable-solution de NaCl (0.01M).

III.3 Influence de la concentration

En utilisant la méthodologie présentée dans le paragraphe précédent, nous avons exploité les résultats de nos mesures de courant d'écoulement pour déterminer la densité volumique de charge pour différentes concentrations.

A titre d'information, les détails des différentes conditions expérimentales sont reportés dans le **Tableau V-2.** Chaque mesure a été réalisée au moins 2 fois pour chaque concentration exceptée pour le cas 3M. Les valeurs de $\boldsymbol{\sigma_L}$; $\boldsymbol{\delta_0}$; $\boldsymbol{\rho_{wd}}$ et $\boldsymbol{\tau_r}$ données dans le tableau sont les valeurs moyennes obtenues.

Tableau V-2 : Conditions expérimentales**.**

C **(mol.l^{-1})**	$\boldsymbol{\sigma_L}$ **(S.m^{-1})**	ε_r	$\boldsymbol{D_0}$ **(m^2.s^{-1})**	$\boldsymbol{\delta_0}=\sqrt{\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r D_0}{\sigma_L}}$ **(nm)**	$\boldsymbol{\rho_{wd}}$ **(C.m^{-3})**	$\boldsymbol{\tau_r}=\frac{\varepsilon_0*\varepsilon_r}{\sigma_L}$ **(s)**
0.01	0.129	80	1.9 * 10^{-9}	3.1	-2*10^4	5.5* 10^{-9}
0.1	1.11	80		1.09	-1.27*10^5	6.4*10^{-10}
1	9.4	70		0.36	-7.03*10^5	6.6*10^{-11}
3	18.37	55		0.23	-1.06*10^6	2.7*10^{-11}

$\boldsymbol{\varepsilon_0}$ (m^{-3}.Kg^{-1}.s^4.A^2) = 8.85418782 * 10^{-12} **;** $\boldsymbol{D_0}$: Coefficient de diffusion NaCl dans l'eau (à T=298 k)

Mis à part la vitesse d'écoulement, il a été observé **[22]** que la conductivité, et donc la concentration de l'électrolyte, est également susceptible d'influencer le phénomène d'électrisation par écoulement conduisant ainsi à la modification des propriétés de la DCE.

Des mesures expérimentales menées à différentes concentrations de NaCl (0.01M, 0.1 M, 1M et 3M) ont été réalisées pour étudier l'influence de la concentration sur le phénomène d'électrisation par écoulement dans notre cas d'étude. La **Figure V-5** met en lumière l'influence de la concentration et donc de la conductivité de l'électrolyte sur le processus d'électrification pour un débit de 30 mL/min. On observe, que pour notre étude, le courant stationnaire d'écoulement diminue en valeur absolue avec l'augmentation de la concentration.

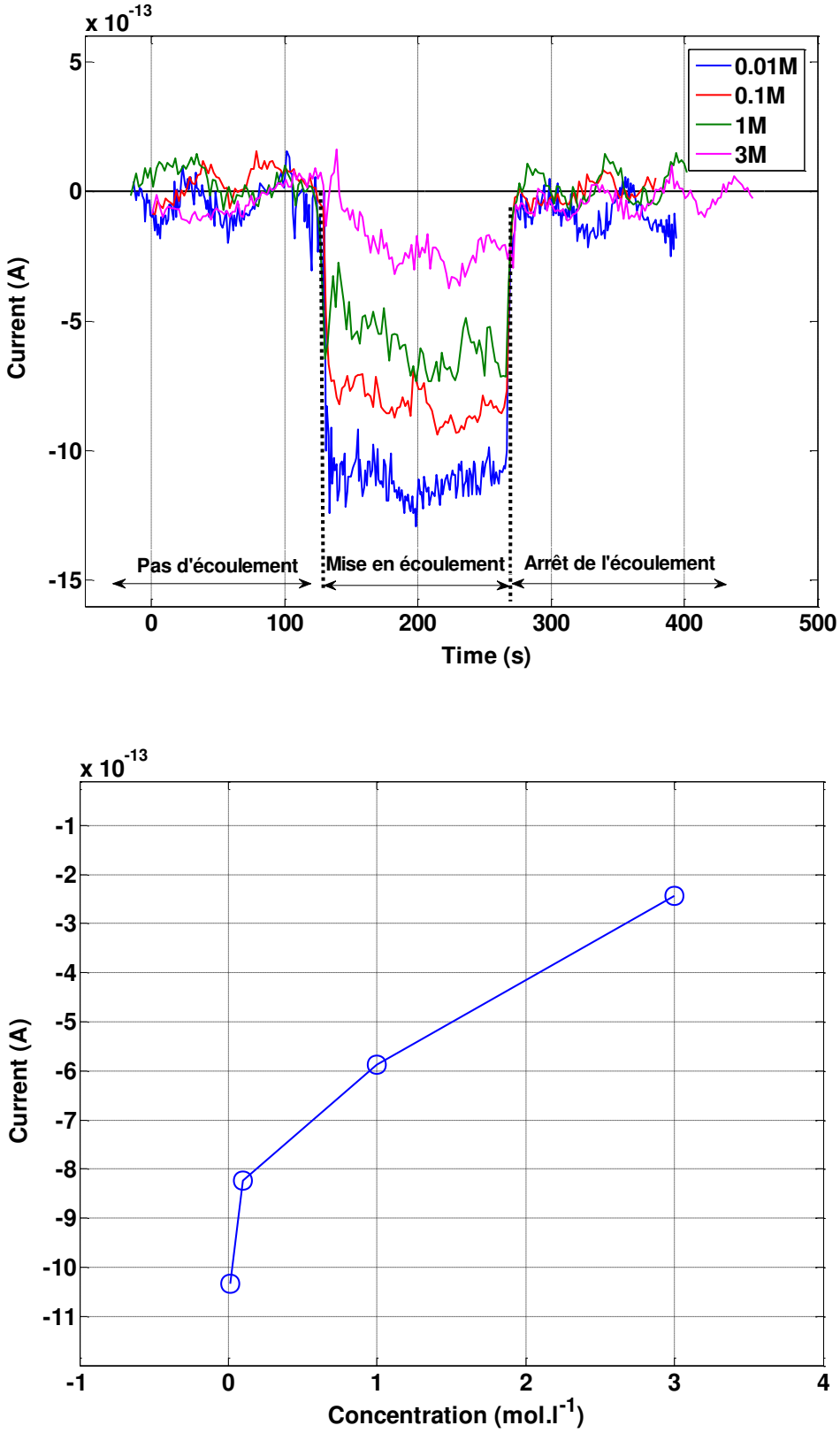


Figure V-5 : Exemple typique de l'impact de la concentration de NaCl sur le courant d'écoulement pour un débit Q égal à =30 mL/min.

Rappelons que ρ_{wd} est évaluée en faisant des mesures pour plusieurs débits. Elle est obtenue à partir de la pente (à une constante près) du courant d'écoulement en fonction du débit**.** La **Figure V-6** présente un exemple de détermination de la densité volumique de charge pour les différentes concentrations.

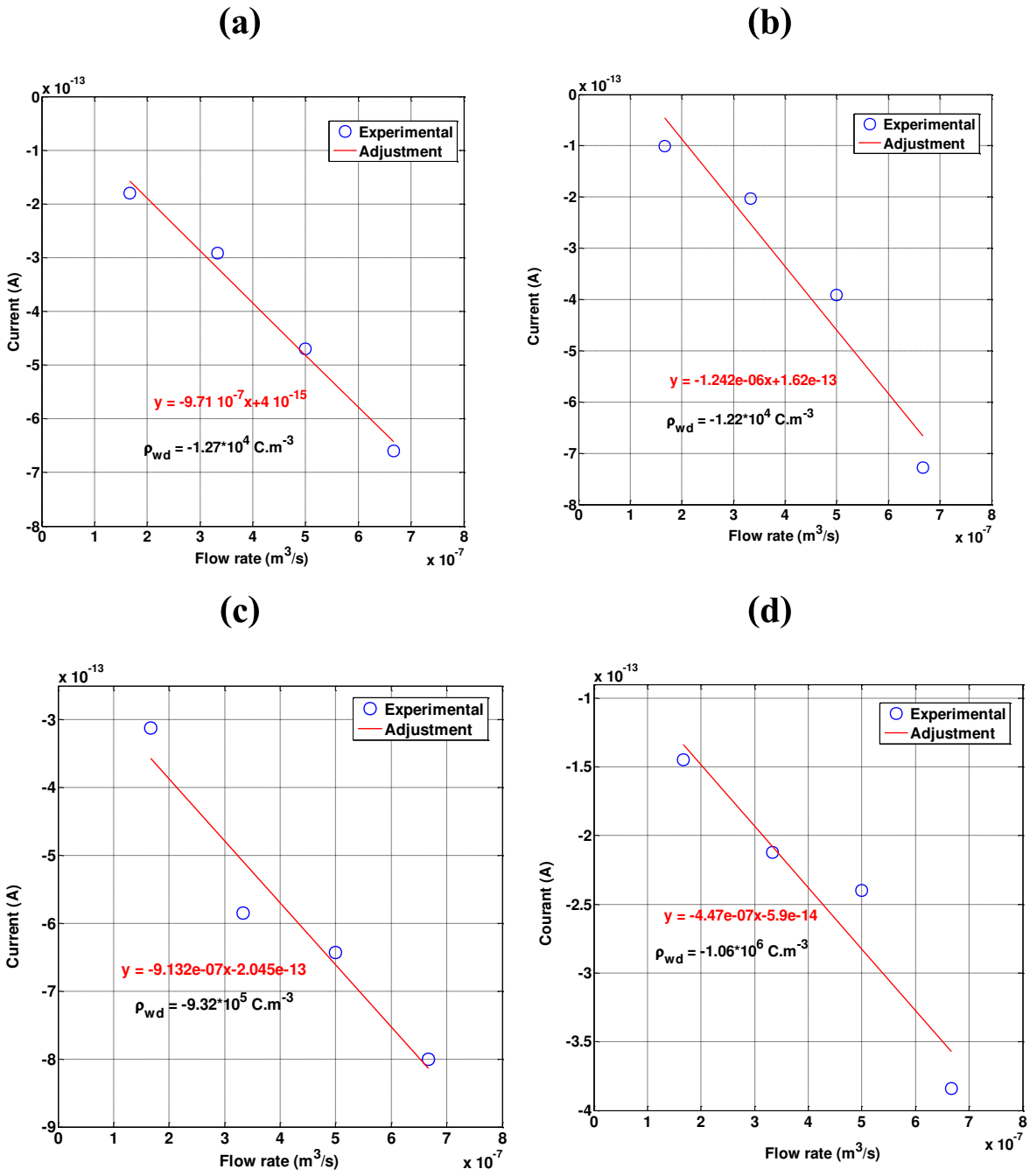


Figure V-6 : Exemple de la détermination de la densité volumique de charge à la paroi pour une double couche électrique complètement à l'interface acier inoxydable 316L-solution de NaCl **(a)** 0.01M, **(b)** 0.1M, **(c)** 1M, **(d)** 3 M.

L'évolution de la densité volumique de charge à la paroi déterminée pour les différentes concentrations de NaCl a été reportée **Figure V-7**. On peut ainsi constater que la densité volumique de charge augmente avec la concentration de NaCl et donc la conductivité dans le cas d'un capillaire conducteur en acier inoxydable.

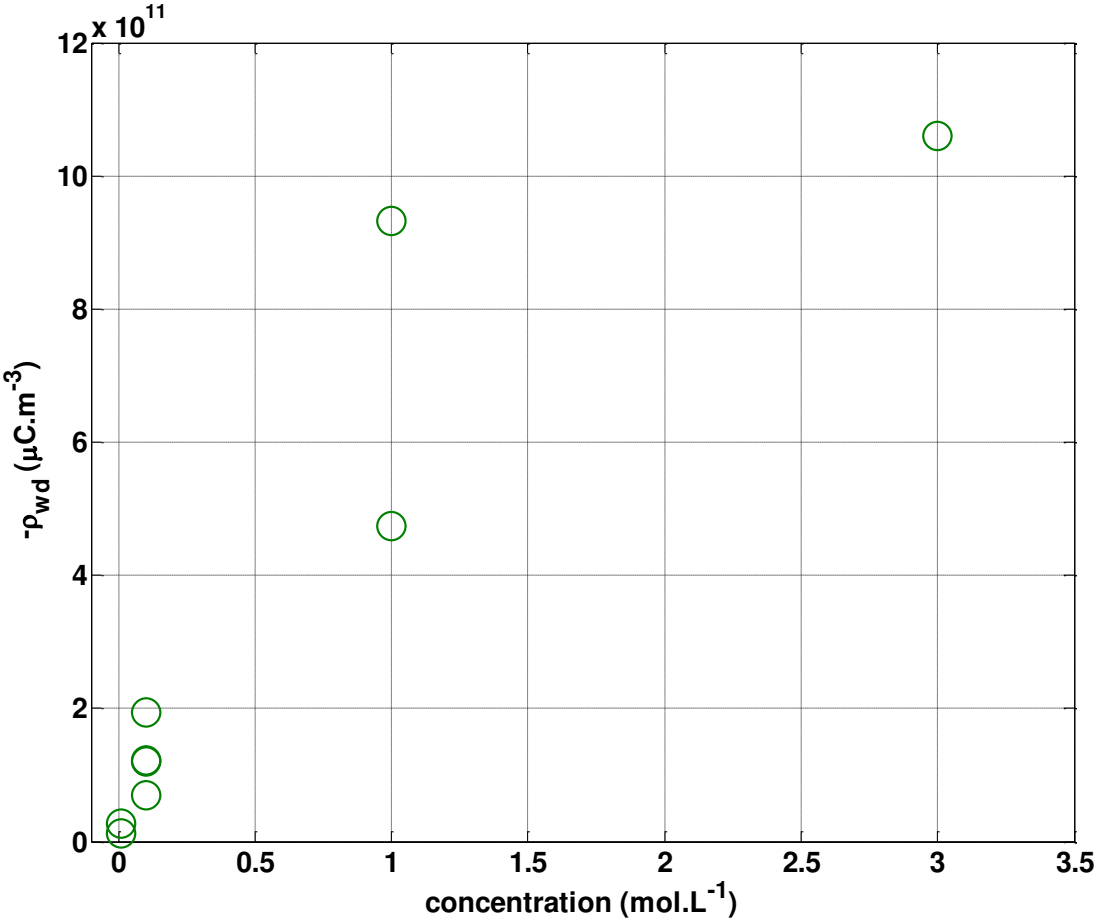


Figure V-7 : Influence de la concentration sur la densité volumique de charge à l'interface acier 316L-solution de NaCl (0.01M, 0.1M, 1M, 3M).

III.4 Etude comparative

La superposition des courbes de la densité de charge surfacique stockées à l'interface 304L /NaCl (0.01M) obtenue par voltammétrie cyclique (CV) et la densité volumique accumulée à l'interface 316L/NaCl (0.01M) obtenue par la mesure de l'électrisation par écoulement (EE) révèle des tendances identiques en fonction de la concentration. Il est à noter que bien que le 304L et le 316L sont deux aciers différents, ils présentent toutefois des

caractéristiques intrinsèquement proches l'un de l'autre. Malgré cette différence, la même évolution a été observée **Figure V-8**. Ce résultat est très original et montre bien le croisement des méthodes (électrochimique et électrique) pour obtenir des paramètres intrinsèques et comparables de la double couche électrique.

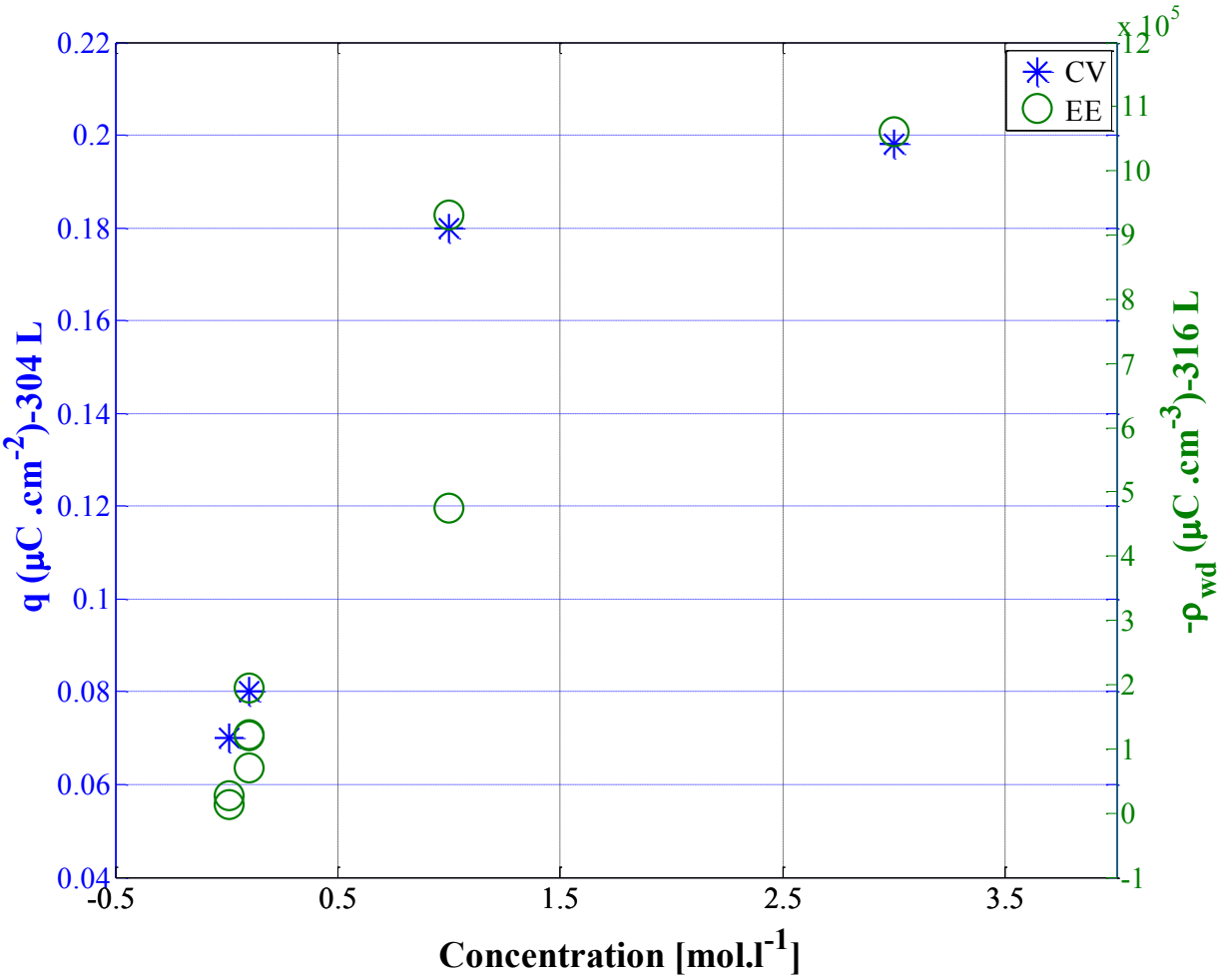


Figure V-8 : Étude comparative de l'évolution de la densité de charge surfacique et volumique en fonction de la concentration par les deux méthodes : CV et EE.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, le comportement de la double couche électrique (interface 316L/solution NaCl) lors de la mise en écoulement d'un liquide a été étudié.

De nombreux paramètres influent sur le courant d'écoulement. Le temps de relaxation est inférieur au temps de contact et les expériences ont montré une évolution linéaire du courant

d'écoulement avec la vitesse. Ainsi, la double couche électrique se développant à l'interface 316L/NaCl (0.01M) est complètement développée.

L'effet de la concentration de l'électrolyte (0.01M, 0.1M, 1 M et 3M) a été également mis en évidence. Le courant d'écoulement, pour un débit donné, diminue (en valeur absolue) avec la concentration. D'après l'étude de variation du débit pour chaque concentration, la densité volumique de charge augmente (en valeur absolue). Deux effets antagonistes doivent être pris en compte pour expliquer l'influence de la concentration. D'une part, l'augmentation de la concentration amène à une réduction de l'épaisseur de la couche diffuse et d'autre part elle entraîne un accroissement considérable de la quantité de charges dans la couche diffuse due à une concentration en impuretés plus importante.

La caractérisation croisée de la DCE par la méthode électrochimique (CV) et par la méthode électrique (étude de phénomène d'électrisation par écoulement) est un outil intéressant qui a permis de comparer les évolutions des densités de charge surfacique (CV) et volumique (EE) en fonction de la concentration. Bien que réalisées sur deux matériaux différents mais très proches dans leur composition et leurs propriétés, les mesures révèlent des tendances identiques en fonction de la concentration. Ce résultat est très original et montre une vraie complémentarité entre les méthodes électrochimiques et les méthodes d'électrisation.

v. Références

[1] T. Paillat, E. Moreau, G. Touchard, Space charge density at the wall in the case of heptane flowing through an insulating pipe, J. Electrost., vol. 53, n° 2, p. 171-182, 2001.

[2] J. Ntienoue, Etude, Caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens. Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.

[3] V. Canseco Ruiz, Transport de colloïdes en milieu poreux : étude expérimentale, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, 2009.

[4] S. Srinivasan, Electrode/electrolyte interfaces: STRUCTURE AND KINETICS OF CHARGE TRANSFER, in Fuel Cells, Springer, Boston, MA, p. 27-92, 2006.

[5] J. M. Cabaleiro, Etude du développement de la double couche électrique lors de la mise en écoulement d'un liquide diélectrique dans une conduite isolante, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2007.

[6] P. Leblanc, Étude du phénomène d'électrisation par écoulement : impact d'un champ électrique externe sur la double couche électrique, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2015.

[7] A. P. Washabaugh, M. Zahn, A chemical reaction-based boundary condition for flow electrification, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol. 4, n° 6, p. 688-709, 1997.

[8] O. Stern, Zur Theorie Der Elektrolytischen Doppelschicht, Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem., vol. 30, n° 21-22, p. 508-516, 1924.

[9] A. KLINKENBERG, J. L. van der MINNE, Electrostatics in the Petroleum Industry. The prevention of explosion hazards. A Royal Dutch/Shell research and development report, 1958.

[10] A. P. Washabaugh, M. Zahn, Flow electrification measurements of transformer insulation using a Couette flow facility, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol. 3, n° 2, p. 161-181, 1996.

[11] D. W. Crofts, The electrification phenomena in power transformers, IEEE Trans. Electr. Insul., vol. 23, n° 1, p. 137-146, 1988.

[12] J. K. Nelson, Dielectric fluids in motion, IEEE Electr. Insul. Mag., vol. 10, n° 3, p. 16-28, 1994.

[13] T. Paillat, O. Moreau, J. M. Cabaleiro, F. Perisse, G. Touchard, Electrisation par écoulement : Modélisation electrique, J. Electrost., vol. 64, n° 7, p. 485-491, 2006.

[14] M. Higaki, Y. Kako, M. Moriyama, M. Hirano, K. Hiraishi, K. Kurita, Static Electrification and Partial Discharges Caused by Oil Flow in Forced Oil Cooled Core Type Transformers, IEEE Trans. Power Appar. Syst., vol. PAS-98, n° 4, p. 1259-1267, 1979.

[15] T. Tanaka, N. Yamada, Y. Yasojima, Characteristics of streaming electrification in pressboard pipe and the influence of an external electric field, J. Electrost., vol. 17, n° 3, p. 215-234, 1985.

[16] D. A. Bograchev, S. Martemianov, T. Paillat, Modelling of electrification in steady state and transient regimes, J. Electrost., vol. 70, n° 6, p. 517-523, 2012.

[17] T. Paillat, Contribution à l'étude des phénomènes électrocinétiques dans les milieux poreux ; application au stockage géologique de déchets et à la prévention contre l'électrisation dans les transformateurs. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 1998.

[18] T. V. Oommen, S. R. Lindgren, Streaming electrification study of transformer insulation system using a paper tube model, IEEE Trans. Power Deliv., vol. 5, n° 2, p. 972-983, 1990.

[19] J. M. Cabaleiro, T. Paillat, O. Moreau, G. Touchard, Flow electrification of dielectric liquids in insulating channels: Limits to the application of the classical wall current expression, J. Electrost., vol. 66, n° 1, p. 79-83, 2008.

[20] G. Touchard, H. Romat, P. O. Grimaud, S. Watanabe, Solutions for the electrical interfacial problem between a dielectric liquid and a metallic wall: applications to industry, in Proceedings of 1994 4th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM), vol. 1, p. 336-339, 1994.

[21] Thierry PAILLAT, cours master, Université de Poitiers.

[22] A. Klinkenberg, J. L. van der Minne, Electrostatics in the Petroleum Industry: The Prevention of Explosion Hazards. Elsevier, 1958.

Conclusions générales et perspectives

Cette thèse est consacrée à l'étude d'une interface solide / liquide avec deux objectifs principaux. Le premier objectif concerne le développement de la méthodologie de caractérisation de cette interface en croisant différente méthodes. Le deuxième objectif concerne la recherche d'une interface solide / liquide modèle et des conditions opératoires permettant d'obtenir les résultats de caractérisation stable et reproductible dans le temps. Ces deux objectifs sont étroitement liés. En effet, à l'heure actuelle nous constatons l'absence d'interface solide / liquide modèle, contrairement au cas de l'interface liquide / liquide pour laquelle l'électrode en mercure est une référence. En conséquence, l'utilisation de différentes méthodes de caractérisation peut être compromise par la non-reproductibilité des mesures.

En ce qui concerne la caractérisation croisée de l'interface, nous avons visé l'utilisation :

- des techniques d'analyse physico-chimique de surface MEB, AFM, WLI et XPS,
- des méthodes électrochimiques de voltammétrie cyclique (CV) et d'impédancemétrie (SIE) en cellule classique à 3 électrodes,
- de la méthode électrofluidique qui est basée sur la mesure d'un très faible courant électrique (de l'ordre du picoampère) lié aux déplacements des charges de la double couche électrique (DCE) lors du passage d'un liquide dans une conduite métallique.

L'utilisation croisée de ces méthodes de caractérisation est devenue possible car la thèse s'est déroulée à l'Institut P' dans le cadre du LABEX « INTERACTIFS », regroupant les moyens et les compétences de l'équipe Electro Fluido Dymamique du Département Fluides-Thermiques-combustion et de l'équipe Surface et Interfaces des Matériaux sous Contraintes du Département Physique et Mécanique des Matériaux.

En ce qui concerne l'objet de l'étude, nous avons choisi d'utiliser l'interface entre un acier inoxydable et une solution aqueuse de faible concentration de NaCl. Ce choix est justifié par la volonté d'avoir un matériau « appliqué », par la nécessité d'avoir une surface métallique dont on sache contrôler/ajuster l'état (chimique, morphologique) et par la nécessité imposée par la réalisation d'un dispositif électrofluidique d'électrisation par écoulement. En effet, l'utilisation des métaux nobles devient très couteuse pour ce type d'étude. De plus, l'interface acier inoxydable / solution électrolytique est largement étudiée dans le domaine de la corrosion, mais pour des

concentrations importantes de l'électrolyte en agent oxydant. L'utilisation d'un électrolyte avec des faibles concentrations a permis d'obtenir une interface relativement stable et reproductible.

Notre premier souci était de mettre en place l'ensemble de toutes ces méthodes pour obtenir des résultats de caractérisation robustes et reproductibles. Nous avons remarqué que, malgré toutes les précautions concernant la préparation des échantillons métalliques par un polissage et des manipulations bien contrôlés, les résultats de caractérisation par les méthodes électrochimiques (CV, SIE) sont souvent peu reproductibles. Cette non reproductibilité a été attribuée à des états de surface instables en lien avec des phénomènes transitoires ou encore à des inhomogénéités de la surface solide.

Premièrement, il a été confirmé qu'à l'interface acier inoxydable / solution, une couche d'oxyde se développe naturellement. L'épaisseur de cette couche passive évaluée par XPS est égale à environ 3 ± 1 nm. L'enregistrement de l'OCP effectué pendant 2 mois montre que le temps caractéristique de l'évolution de cette couche oxyde est très grand (plusieurs jours). Pendant les premiers jours d'immersion des échantillons, nous constatons une élévation de la valeur d'OCP et des chutes importantes (environ 150 mV) du potentiel. La caractérisation électrochimique de l'interface par CV et SIE est ainsi confrontée à ce type d'instabilité qui explique en partie les problèmes de reproductibilité des mesures. Un autre phénomène qui peut provoquer les phénomènes transitoires est la relaxation de la double couche électrique. Il est connu que le temps caractéristique de cette relaxation peut aussi être très grand (plusieurs heures). Nous avons constaté également qu'une polarisation d'électrode de quelques centaines de millivolts perturbe l'interface. Pour éviter cet effet, nous avons diminué la polarisation de l'électrode au domaine de potentiel [-0.1 V ; 0.1 V] vs Ag/AgCl pour la CV. Avec toutes les précautions prises, l'écart de répétabilité obtenue est d'environ 1 % mais celui de reproductibilité est de 35 % maximum pour les deux méthodes, la CV et la SIE.

Pour extraire les propriétés caractéristiques de l'interface de référence par la CV et la SIE, différents circuits équivalents ont été utilisés. Concernant la CV, la capacité effective et la densité surfacique de charge ont été évaluées à partir d'un modèle simple RC. La rectification de ce modèle qui tient compte de la présence des réactions faradiques parasites nous amène aux mêmes résultats qu'un simple modèle RC. Concernant la SIE, pour un temps d'immersion court, une seule constante de temps a été observée sur les diagrammes d'impédances électrochimiques dans l'intervalle

fréquentiel d'étude (0.5 – 10^4 Hz). Contrairement à la CV, les diagrammes d'impédance électrochimique sont caractérisés par une dispersion en fréquence, qui nécessite dans le modèle électrique l'introduction d'un élément à phase constante (CPE). L'utilisation d'un modèle supplémentaire est alors essentielle pour calculer une capacité effective à partir d'un modèle incluant l'élément CPE. Cette démarche a été effectuée à l'aide des différents modèles existant dans la littérature et une divergence entre ces différents modèles a été observée. Le modèle en loi de puissance (L-P) a été choisi pour expliquer le comportement CPE observé dans le cadre de notre étude. La capacité effective est alors attribuée à celle du film passif. En effet, le modèle en loi de puissance (L-P) se démarque nettement des autres modèles quant à la valeur de la capacité effective obtenue. Alors que les autres modèles considèrent la réponse de l'interface dans sa globalité (film passif + DCE), le modèle L-P se distingue par l'attribution du comportement CPE (sur une gamme de fréquence donnée) au film passif seul et nécessite des données physiques sur l'oxyde formé (résistivité, permittivité diélectrique). Ainsi les autres modèles conduisent à des capacités effectives (10 à 55 µF/cm²) similaires à celle obtenue par CV (54,7 µF.cm^{-2}) alors que le modèle L-P donne une capacité effective du film de quelques µF/cm². La différence entre les capacités obtenues par les approches globales (film + DCE) et le modèle L-P (film seul) pourrait permettre de qualifier indirectement la DCE seule. Pour cela, une modélisation électrique complémentaire serait nécessaire, faisant intervenir d'autres paramètres.

Par la suite, la méthodologie de caractérisation électrochimique de l'interface par les techniques SIE et CV et l'analyse de surface par MEB, AFM, WLI et XPS ont été utilisée pour étudier l'influence du potentiel électrique, de la concentration de l'électrolyte, du temps d'immersion et de la rugosité de la surface sur les caractéristiques de l'interface 304L (film passif) /solution de NaCl.

La robustesse de notre démarche a été confirmée par l'indépendance de la résistance de l'électrolyte au potentiel appliqué. Nous constatons que la capacité du film passif, obtenue par l'application du modèle Loi-Puissance (L-P) pour la SIE, varie peu autour d'une valeur de 1.7 µF.cm^{-2} pour la gamme de potentiel compris entre -0.5 et 0.1V vs Ag/AgCl. Une capacité effective (film passif + DCE) constante autour d'une valeur de 50±5 µF.cm^{-2}, a aussi été observée par voltammétrie cyclique pour la gamme de potentiel [-0.1V, 0.25V] vs Ag/AgCl.

Conclusions générales et perspectives

Concernant l'influence de la concentration en chlorure de sodium, une augmentation de la capacité du film passif (de 1 à 5 µF cm^{-2}) a été observée pour le modèle L-P en SIE. De manière similaire, un accroissement de la capacité effective globale (DCE + film passif) (de 30 à 100 µF.cm^{-2}) a été observé par CV.

L'influence d'une immersion de longue durée (2 mois) sur les propriétés physicochimiques de l'interface est notable, surtout pour la SIE. Après deux mois d'immersion, les diagrammes d'impédance montrent l'apparition d'une deuxième constante de temps. La deuxième constante de temps observée à basses fréquences, sont respectivement attribuées au film d'oxydes ou au transfert de charge lié à la DCE. Les analyses par MEB et XPS après 2 mois d'immersion mettent en lumière une modification significative de la morphologie de la surface (piqures de corrosion) et un appauvrissement en fer (par dissolution) de la couche passive d'oxyde.

Par contre les analyses physico-chimiques n'ont pas révélé de différences significatives entre les différents films passifs formés après les immersions de courte durée. Au vu de la reproductibilité des mesures électrochimiques, il n'est pas possible de conclure de façon tranchée sur l'influence de la rugosité malgré des valeurs de rugosité variant sur plusieurs ordres de grandeurs et des modifications chimiques de l'oxyde observées par XPS.

Enfin, la caractérisation de l'interface par les méthodes électrochimiques a été complétée par la méthode électrofluidique d'électrisation par écoulement. Les expériences ont montré une évolution linéaire du courant d'écoulement avec la vitesse hydrodynamique. Ainsi, la double couche électrique se formant à l'interface 316L/NaCl (0.01M) est complètement développée. L'effet de la concentration de l'électrolyte (0.01M, 0.1M, 1 M et 3M) a montré que le courant d'écoulement diminue (en valeur absolue) avec la concentration. La superposition des courbes de la densité de charge surfacique et volumique obtenue respectivement par voltammétrie cyclique (CV) et mesure de l'électrisation par écoulement (EE) révèle des tendances identiques en fonction de la concentration.

La caractérisation croisée des propriétés de l'interface 304L /solution de NaCl par la méthode électrochimique (CV) et par la méthode électrofluidique est un outil intéressant et ce résultat original montre une vraie complémentarité entre les deux méthodes.

Conclusions générales et perspectives

Le travail de cette thèse a montré l'intérêt de l'utilisation de méthodes croisées pour la caractérisation des propriétés de l'interface et en particulier, de la DCE. Nous avons démontré également que l'interface acier 304L (film passif) / solution de NaCl peu concentrée peut être un candidat prometteur en tant qu'interface de référence. Cependant, il faut tenir compte de l'existence des phénomènes transitoires avec les constantes de temps très importantes qui peuvent être dues à la formation de la couche passive, à la stabilisation de la DCE ou d'autres phénomènes non contrôlables.

Les perspectives de notre étude concernent :

- la rectification des modèles utilisés pour l'interprétation des mesures par CV et SIE, en particulier sur l'interprétation physique de l'élément CPE,
- l'interprétation des mesures électrofluidiques (électrification par l'écoulement) par la prise en compte des phénomènes transitoires,
- le développement d'un modèle générique permettant l'interprétation des résultats de caractérisation par les méthodes croisées,
- l'amélioration de la robustesse et de la reproductivité en effectuant des mesures après une longue immersion,
- l'utilisation du dispositif à disque tournant pour réaliser la caractérisation de l'interface par la méthode de l'électrification et l'utilisation de cette méthode dans un canal dont une des parois est structurée afin de mesurer l'impact de l'anisotropie du matériau sur la double couche électrique,
- l'application de la méthodologie de caractérisation croisée développée dans le cadre de cette thèse pour autres types d'interfaces (électrolytes différents).

Résumé

Lorsqu'un solide est en contact avec un liquide, des phénomènes physico-chimiques conduisent à polariser l'interface. Deux zones de charge, de signe opposé, apparaissent formant ainsi la double couche électrique (DCE). L'originalité de ce travail est d'étudier les propriétés à l'interface acier inoxydable 304L /film passif d'oxyde/ solution de NaCl (0.01M) par le croisement de méthodes électrochimiques, électriques et physiques. Une méthodologie de caractérisations couplées par voie électrochimique, utilisant les méthodes de spectroscopie d'impédance (SIE) et de voltammétrie cyclique (CV), a été mise au point pour accéder à deux paramètres : la capacité effective de l'interface et la densité surfacique de charge. Les résultats montrent que cette capacité dépend principalement de la concentration, du potentiel et du temps d'immersion. Des changements de l'état de surface ont été étudiés à travers la modification de la rugosité de la surface. Dans la gamme étudiée, il a été montré que la rugosité a une faible influence sur la capacité effective. Les analyses physico-chimiques de la surface ont permis de caractériser le film passif formé sur l'acier, sans révéler de différences significatives entre les surfaces avant et après immersion excepté après un temps d'immersion de plusieurs jours. Un autre paramètre caractéristique de la DCE, la densité volumique de charge à la paroi, a été déterminé à l'aide de la méthode d'électrisation par écoulement du liquide. Le croisement de cette méthode avec la CV montre un comportement identique de l'évolution des densités de charges avec la concentration, résultat original et novateur obtenu à l'aide du croisement de ces deux méthodes.

Mots-clés : Interface, Séparation de charge, Double couche électrique, Acier inoxydable, Film passif, État de surface, Spectroscopie d'impédance électrochimique, Voltammétrie cyclique, Électrisation par écoulement.

Abstract

When a metal is immersed in an electrolyte, a charge distribution is created at the interface and a potential is set up across the two phases. The separation between charges give rise to what are known as electric double layers (EDL). Originality of this work is to study the interface properties at the stainless steel 304L / passive film / NaCl (0.01M) interface by combining electrochemical, electrical and physical methods. First, a methodology has been set up to characterise the EDL by two electrochemical methods: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Cyclic Voltammetry (CV). Both the effective capacity and the surface charge density were evaluated. Results showed that the double layer capacitance depends mainly on the concentration of the electrolyte, the applied potential and the immersion time. Then, the influence on the EDL of the surface preparation was also studied thanks to the modification of roughness. In our conditions, the roughness seems to have a poor influence on the measured capacitance. Physico-chemical analysis performed in order to characterise the passive films formed at the surface showed non-significant differences between the surfaces before and after immersion, except after several days of immersion. Finally, the volume charge density was also determined by the liquid flow electrification measurements. The crossover of this method with the CV shows an identical behavior of the of the charges densities evolution with the concentration, original and innovative result obtained using the crossing of these two methods.

Keywords: Interface, Charge separation, Electric double layers, Stainless steel, Passive film, Surface state, Electrochemical impedance spectroscopy, Cyclic voltammetry, Flow electrification.