

CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DE COUCHES PASSIVES A LA SURFACE DU FER. ROLE DES IMPURETES

Reçu le 03/06/2000 – Accepté le 26/06/2001

Résumé

Des études électrochimiques de films passifs de trois types de fer (Fe pur (99,9999%), Fe (99%), et Fe_{0.97}-Si_{0.03}), réalisées en milieu alcalin KOH 1M, sont présentées. Les propriétés électroniques de ces films ont été corrélées avec leur réactivité vis-à-vis du système rédox [Fe(CN)₆]⁴⁺/[Fe(CN)₆]³⁻. On a montré qu'il était possible d'insérer de l'or dans l'épaisseur de la couche passive. Cette insertion se fait au cours des cycles de polarisation dans le domaine (-1,15; 0 V/ECS). L'or inséré dans la couche d'oxyde de fer augmente la stabilité de cette couche et provoque des phénomènes électrocatalytiques au début du domaine transpassif, conduisant à l'apparition de ferrates (VI).

Mots clés: Fer, polarisation cyclique, couche passive, dopage, impuretés.

Abstract

Electrochemical studies are made on passive films of three types of iron (pure Fe (99,9999%), Fe (99%) and Fe_{0.97}-Si_{0.03}), in alkaline medium KOH 1M. Electronical properties of these films have been correlated with their reactivity towards the redox system [Fe(CN)₆]⁴⁺/[Fe(CN)₆]³⁻. An insertion of gold in the passive layer was done through voltametric cycles in the domain (-1,15V; 0V/ECS). This insertion in the iron oxide layer increases its stability on one hand and in the other hand provokes electrocatalytical effects in the first stage of the transpassivity zone, leading to appearance of ferrates (VI).

Key words: Iron, cyclic polarization, passive layer, doping, impurities.

F. ROUINA

Laboratoire de Matériaux
Inorganiques
Centre Universitaire M. Boudiaf
28000, M'Sila, Algérie

ملخص

قمنا بتحضير ثلاثة أنواع من الطبقات السالبة من أكسيد الحديد (99,9999%)Fe (99%)Fe_{0.97}-Si_{0.03} في وسط قاعدي (KOH 1M) بطريقة كهروكيميائية. بحيث تم إيجاد الصلة التي تربط الخصائص الإلكترونية لهذه الطبقات وفعاليتها بالنسبة للنظام المرجع [Fe(CN)₆]⁴⁺/[Fe(CN)₆]³⁻. و أوضحنا أنه يمكن إدخال الذهب في سمك الطبقة السالبة. يتم هذا الإدخال على مجرى دورات الاستقطاب في المجال (-1,15V ; 0V/ECS). إن الإضافة غير المتجانسة للذهب في طبقة أكسيد الحديد تزيد من استقرارها وفي نفس الوقت تتسبب في إنشاء ظواهر كهروتحفيزية (électrocatalytiques) عند بداية المجال ما بعد الوافي (domaine transpassif) مؤدية إلى إظهار أيونات الحديد (VI).

الكلمات المفتاحية: الحديد، دورات الاستقطاب، الطبقات السالبة.

Plusieurs études in-situ et ex-situ ont montré que le film passif sur le fer pur est composé d'un ou de plusieurs des oxydes suivants: γ -Fe₂O₄, γ -Fe₂O₃, FeOOH, ou d'un film passif de structure complexe avec cation déficient de Fe₂O₃ [1-3]. L'influence des dopants a fait l'objet aussi de nombreuses études afin de comprendre le rôle protecteur du film passif dans les aciers inoxydables essentiellement [4,5]. Dans ces cas aussi, les films passifs des matériaux à base de fer montrent un comportement semi-conducteur de type n bien connu [6-9]. Il a été montré sur acier inoxydable [4] une évolution continue de la composition du film passif en fonction du potentiel. Les films passifs de fer sont formés [10-13], en général, dans la zone de passivité du fer en milieu électrolyte support pendant plusieurs heures (entre 2 et 18h). Les épaisseurs de films obtenues sont évaluées à partir de la mesure de la variation intensité-temps selon la méthode potentiostatique; elles sont de l'ordre de 3 à 5 nm.

Le but de ce travail est la caractérisation de la couche passive formée par une méthode de polarisation cyclique dans un domaine de potentiel bien défini, en termes de réactivité électrochimique. Nous décrivons les conditions particulières de formation de la couche passive dans une solution KOH 1M pour les différents types de Fe. Au dopage par les impuretés du substrat, on a ajouté un dopage électrochimique par l'or, présents en solution. La réactivité électrochimique de ces couches passives vis-à-vis du système rédox [Fe(CN)₆]⁴⁺/[Fe(CN)₆]³⁻ a été mesurée. En outre, cette étude doit permettre de comparer les propriétés électrochimiques de couches passives préparées en régime de polarisation cyclique avec celles de couches résultant de procédés potentiostatiques plus couramment employés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Dans ce travail, trois types de matériaux de Fe (fer très pur 99,9999%, fer « Telar » industriel 99% et $\text{Fe}_{0,97}\text{-Si}_{0,03}$) ont subi une formation de la couche passive particulière par polarisation multicyclique (30 cycles: environ 1 heure). Ces deux derniers matériaux sont choisis pour montrer le rôle des impuretés par rapport au fer pur. La technique expérimentale employée dans cette étude est la méthode électrochimique de voltampérométrie cyclique pour la formation de la couche passive et la mesure des courbes stationnaires courant tension (I-E), mesurée avec une électrode tournante à disque. Toutes les courbes ont été enregistrées avec une vitesse de rotation de 78 tours/seconde.

Une cellule à trois électrodes est utilisée. L'élimination de l'oxygène dissout dans l'électrolyte est obtenue par un barbotage d'argon avant et après l'introduction de l'électrode de travail. Le barbotage est maintenu pendant la durée de l'expérience (environ 1 heure). On a utilisé soit une contre-électrode d'or comme électrode auxiliaire soluble dans le milieu alcalin [14], soit une contre-électrode de platine non soluble dans ce milieu. L'électrode de référence est une électrode au calomel $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ à KCl saturé et plongée dans un compartiment séparé de la cellule principale. Les potentiels d'électrode sont exprimés par rapport au potentiel de l'électrode au calomel (ECS) (+0,245V/ENH). Les mesures sont faites à température ambiante.

Les électrodes de travail sont préparées à partir d'une section droite d'un barreau de 5mm de diamètre en fer de différentes puretés: le Fer très pur (99,9999%) noté Fe (P), le Fer industriel (99%) noté Fe (T) provenant de la société ARMCO, contenant 0,5% en Mn, 0,1% en Al, plus d'autres éléments sous forme de traces, et le $\text{Fe}_{0,97}\text{-Si}_{0,03}$ noté Fe (Si) avec 3% de Si. En plus des éléments présents dans le substrat, de l'or a été introduit dans la couche d'oxyde.

Les électrodes sont fixées dans un support en Téflon. Le contact électrique est assuré par une couche de laque d'argent déposée entre l'échantillon de fer et une pièce métallique en acier inoxydable, laquelle est fixée dans le support en Téflon avec une résine «Araldite». L'étanchéité est assurée par une résine inerte vis-à-vis de l'électrolyte. La surface plane de l'électrode de travail est polie sur du papier abrasif SiC de granulométries décroissantes (P400, P800, P1200), rincée à l'eau distillée, puis placée dans un appareil à ultrasons avec de l'éthanol pendant deux minutes après chaque polissage. Toutes les électrodes ont donc une surface écaillée lors de l'immersion. Les solutions KOH 1M (R.P.Normapure), contenant ou non $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (R.P.), sont préparées avec de l'eau ultra-pure.

Les mesures électrochimiques de voltampérométrie sont réalisées avec un potentiostat Tacussel de type PRT 20-2 piloté par un générateur de tension triangulaire modèle Wenking VSG 72. Les courbes I-E sont enregistrées en utilisant une table traçante IFELEC IF6700 à deux voies. A partir de la mesure de la variation intensité-temps, des épaisseurs de film d'oxyde de l'ordre de 5 nm sont obtenues.

Pour caractériser les éléments qui pourraient exister à la surface du fer, suite au traitement électrochimique, nous

avons utilisé essentiellement deux méthodes d'analyse: analyse par diffraction des rayons X et analyse par spectroscopie à décharge lumineuse (S.D.L.).

RESULTATS ET DISCUSSION

A- FORMATION DE LA COUCHE PASSIVE

1. Electrode de Fe (P)

1.1. Interface non dopée

Pour toutes les expériences, l'immersion des électrodes est faite à -1V/ECS qui correspond au potentiel où la surface du fer est très peu active.

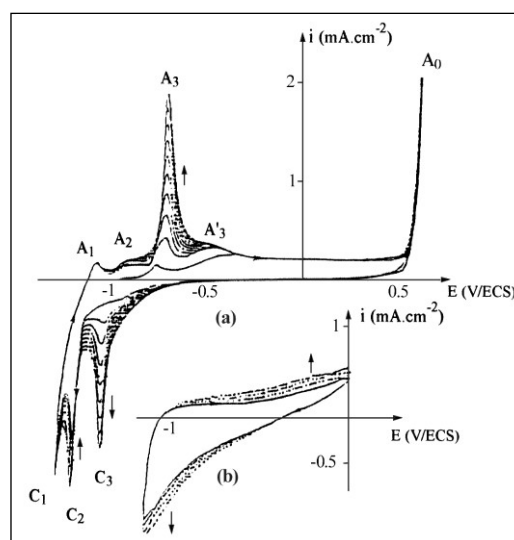


Figure 1: (a) Voltampérométrie du Fe(P), entre -1,35 et 0,6V, en milieu KOH 1M, avec une contre-électrode de Pt, $v = 20\text{mV/s}$, (b) Voltampérométrie obtenue après 30 cycles dans le même milieu entre -1,15 et 0V.

La figure 1a représente la courbe de voltampérométrie cyclique montrant le comportement électrochimique du Fe pur en solution alcaline KOH 1M, obtenue après une dizaine de cycles, entre -1,35 et 0,6V, en présence d'une contre-électrode de platine. Cette courbe est stationnaire et n'évolue pas au cours des cycles. Elle est semblable à celle obtenue dans ce même milieu par les auteurs [15, 16].

Cette courbe montre que dans le domaine actif, situé entre -1,35 et -0,45V, il existe quatre pics anodiques dans le sens de balayage positif A₁, A₂, A₃ et A'₃, dont les potentiels sont respectivement -1,12V ; -0,93V ; -0,70V et -0,52V qui correspondent à l'anodisation du fer à des degrés d'oxydation croissante, et deux pics cathodiques C₂ à $E = -1,25\text{V}$ et C₃ à $E = -1,10\text{V}$ correspondant à la réduction de ces oxydes. C₁ à $E \leq -1,3\text{V}$ représente le pic de l'hydrogène [15,16]. Le domaine passif, situé entre -0,45 et 0,5V, présente un plateau correspondant à la formation d'une couche passivante d'oxydes de fer. Dans le domaine transpassif, à $E \geq 0,6\text{V}$, il existe la branche A₀ qui correspond à la réaction de dégagement d'oxygène [15,16].

La courbe obtenue (Fig.1b) après trente cycles de polarisation dans le même milieu, sur une électrode fraîchement préparée, montre la variation des courbes

obtenues au cours des polarisations cycliques dans un domaine de potentiel limité cathodiquement à -1,15V et anodiquement à 0V. La limite cathodique a été choisie entre les pics C₂ et C₃, évitant ainsi le potentiel de destruction de la couche interne {pic C₂} [15]. La limite anodique est choisie pour avoir les mêmes conditions de formation de la couche passive pour tous les types de fer. Cette courbe montre que les densités de courant sont croissantes, la surface demeurant en constante évolution en fonction des cycles de polarisation. Par conséquent, la couche passive obtenue sur le fer pur non dopé n'est pas stable. Le caractère protecteur de la couche diminue en fonction des cycles de polarisation.

1.2 Interface dopée par l'or

L'insertion électrochimique dans la couche passive a été effectuée pendant les expériences de croissance de couches par voltampérométrie cyclique dans le domaine (-1,15V, 0V), en utilisant une contre-électrode d'or fonctionnant en anode soluble; cette méthode est décrite par Charlot [14]. Au cours de nos expériences, la quantité d'or dissout dans l'électrolyte est extrêmement faible, entraînant des pertes de poids négligeables de la contre-électrode, et une teneur en or de l'électrolyte pratiquement indétectable en spectrométrie d'absorption atomique.

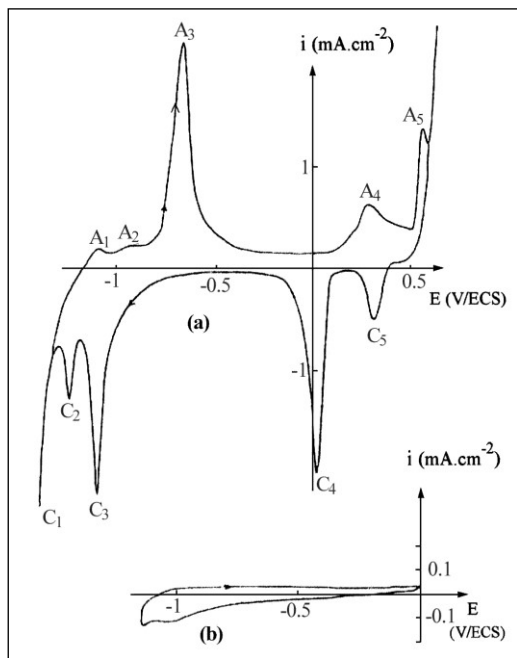


Figure 2: (a) Voltampérogramme du Fe (P) dans KOH 1M à 20mV/s obtenu en présence d'une contre-électrode d'or, après une dizaine de cycles de polarisation; (b) Voltampérogramme obtenu après 30 cycles dans le même milieu entre -1,15 et 0 V.

- Enregistrement d'un voltampérogramme cyclique dans le domaine de potentiel -1,35V; +0,6 V (Fig.2a), obtenu après une dizaine de cycles de polarisation.
- Voltampérogramme cyclique obtenu après 30 cycles de polarisation dans le domaine de potentiel -1,15 V; 0V (Fig. 2b), sur une électrode fraîchement préparée.

La figure 2a présente un voltampérogramme obtenu après 10 cycles de polarisation. Elle montre l'existence de réactions d'oxydo-réduction au début du domaine transpassif représentées par les pics A₄, A₅, C₄ et C₅. Ces pics n'existaient pas en présence de la contre-électrode de platine dans les mêmes conditions de polarisation. Ils sont donc relatifs à l'effet de l'or.

1.2.1. Identification des pics A₄ et C₄

Analyse aux Rayons X

La méthode d'analyse par diffraction des rayons X concerne, dans nos conditions expérimentales, une profondeur d'environ 10 μm. Elle permet l'analyse en épaisseur de la phase solide de la zone d'interface. L'analyse de la surface, par cette méthode, sur un échantillon de Fe(P), avant traitement électrochimique (Fig.3a) et après traitement électrochimique (Fig.3b) obtenu avec la même procédure que celle décrite pour la fig.2b mais avec 3600 cycles afin d'intensifier les phénomènes en présence de la contre-électrode d'or, montre la présence de l'or dans l'échantillon après traitement électrochimique. Ils sont organisés suivant des structures denses (111). Il y a aussi la présence de deux plans réticulaires distincts (110) et (200) pour le Fe dont l'intensité varie en fonction du temps de traitement électrochimique et des pics de ferrates (III) KFeO₂ avec des intensités faibles.

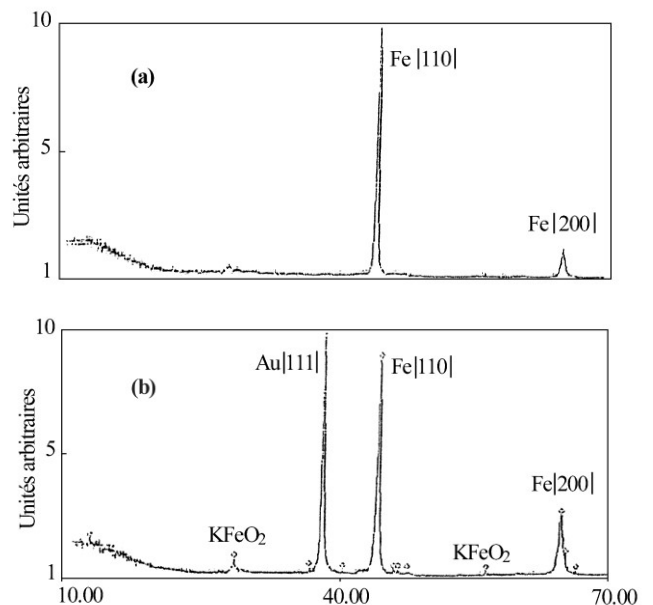


Figure 3: Spectre de diffraction des Rayons X du Fe(P): (a) avant traitement électrochimique; (b) après 3600 cycles de balayage de potentiel entre -1,15V et 0V dans 1M KOH à 20mV/s, avec une contre-électrode d'or.

Des expériences ont été réalisées avec une électrode d'or dans le même milieu KOH 1M. Ces dernières font apparaître (Fig.4) des pics d'oxydation et des pics de réduction de l'or aux mêmes potentiels que ceux des pics A₄ à E = 0,27V et C₄ à E = 0,02V trouvés pour le Fe (P) dopé par l'or. Ces pics A₄ et C₄ peuvent être attribués

respectivement à l'oxydation de l'or dans la zone passive du fer, suivie de la réduction de ces oxydes.

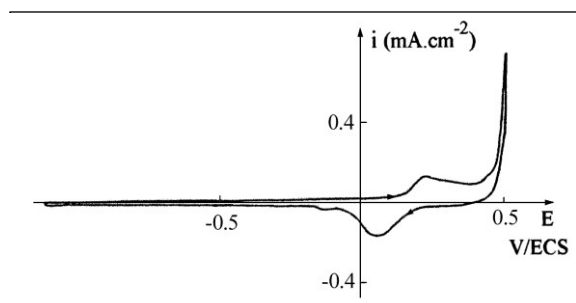


Figure 4: Voltampéromogramme de l'or dans KOH 1M, $v = 20$ mV/s.

Analyse S.D.L.

Le principal avantage de la méthode d'analyse par spectroscopie à décharge lumineuse (S.D.L.) est l'obtention de profils de concentrations des éléments (en unités arbitraires) à partir de la surface. Une analyse complémentaire de la surface du Fe (P), par cette méthode, a été effectuée après traitement électrochimique selon la même procédure que celle décrite pour la fig.2b mais avec 3600 cycles. Elle montre (Fig.5) le profil d'or inséré électrochimiquement au cours de la constitution de la couche passive. L'épaisseur de ce profil d'or est estimée, selon la relation entre la profondeur de présence de l'or et le temps d'analyse, à environ $1\mu\text{ m}$. Sur cette figure on peut délimiter le domaine de la couche passive comme correspondant au début de la diminution de la concentration en oxygène et de l'augmentation simultanée de la concentration en fer (limite A). Le profil de l'or montre une forte concentration à la surface avec un palier de concentration (limite B) qui pourrait correspondre à la couche externe de l'oxyde.

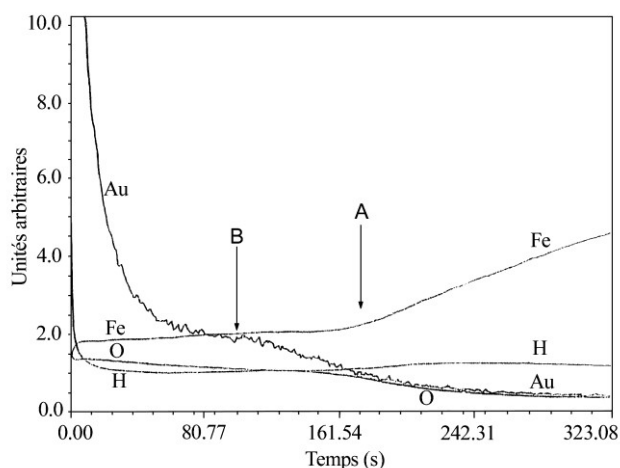


Figure 5: Profil de l'or inséré électrochimiquement au cours de la formation de la couche passive par balayage multicyclique (3600 cycles) sur une électrode de Fe (P).

Le deuxième profil entre B et A pourrait correspondre à l'insertion d'or dans le socle d'oxyde (FeO-FeOOH). En tout état de cause, la profondeur globale de dopage est très

importante et situe au-delà de l'épaisseur de la couche passive.

1.2.2. Identification des pics A₅ et C₅

Les auteurs [17] attribuent les pics A₅ et C₅ qu'ils observent à 60°C et en milieu KOH 14 M à l'oxydation du Fe (III) en Fe (VI) selon la réaction:



Le potentiel rédox standard de cette réaction est donné égal à $+0,46\text{V/ECS}$ [18]. Dans nos expériences le pic A₅ correspondant à l'oxydation du Fe (III) en Fe (VI) apparaît vers $+0,55\text{V/ECS}$. Ce déplacement de potentiel peut être dû à la concentration différente de l'électrolyte et au régime dynamique de polarisation de la voltampérométrie cyclique. Heusler [19] a montré que la réduction des ferrates (VI) en ferrates (III) se fait vers le potentiel $+0,31\text{V/ECS}$, dans une solution de pH égal à 14, à température ambiante. En travaillant dans le même milieu alcalin, nous avons trouvé que cette réduction, présentée par le pic C₅, se fait à $+0,3\text{V/ECS}$.

Les rayons X montrent la présence de KFeO_2 seul, correspondant au degré d'oxydation III du fer. D'après les auteurs [15], les potentiels où sont observés les pics A₅ et C₅ correspondent à la formation de composés Fe (VI). Ces derniers sont des oxydants très instables qui se transforment en composés de Fe (III) par réaction chimique associée à leur formation électrochimique, ce qui explique le résultat de l'observation aux rayons X. L'observation d'un pic aux faibles angles avant traitement électrochimique correspond probablement à une faible oxydation chimique de la surface du fer. Par contre, les auteurs [17,18] ne mentionnent pas les pics A₄ et C₄ dus vraisemblablement à la présence de l'or. Ce dernier semble avoir une influence électrocatalytique pour la formation des ferrates (pic A₅ et C₅).

La comparaison des courbes fig.1b et fig.2b montre que la couche passive du Fe dopée par l'or est plus stable (diminution de la densité de courant qui devient invariante en fonction du nombre de cycles de balayage).

2. Electrode de Fe(T)

La figure 6a montre le voltampéromogramme du Fe (T) en présence d'une contre-électrode d'or. Les phénomènes représentés par les pics d'oxydation et de réduction A₄, A₅, C₄ et C₅ n'apparaissent pas. Ils sont discernables quand la sensibilité des mesures est augmentée. La présence de 1% d'impuretés semble jouer un rôle identique à celui de l'or au niveau de la stabilité. Par contre la présence de ces impuretés diminue fortement les processus électrocatalytiques de la zone transpassive. Dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, une couche passive stable est obtenue (Fig.6b). On observe les mêmes phénomènes en utilisant une contre-électrode de platine.

3. Electrode de Fe (Si)

Les expériences réalisées sur le Fe (Si) montrent que les mêmes voltampéromogrammes sont obtenus en présence d'une contre-électrode d'or ou de platine (Fig.7a).

Par contre, la formation d'une couche passive stable (Fig.7b) n'est obtenue que dans un domaine de potentiel

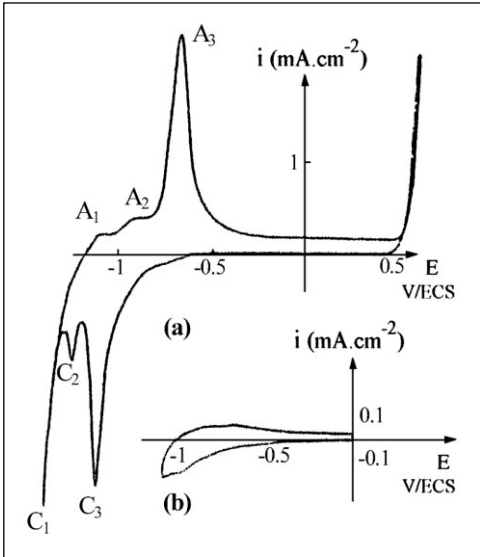


Figure 6: (a) Voltampérogramme du Fe (T) dans KOH 1M à 20 mV/s, avec une contre-électrode d'or; (b) Voltampérogramme obtenu après 30 cycles entre -1,15 et 0V.

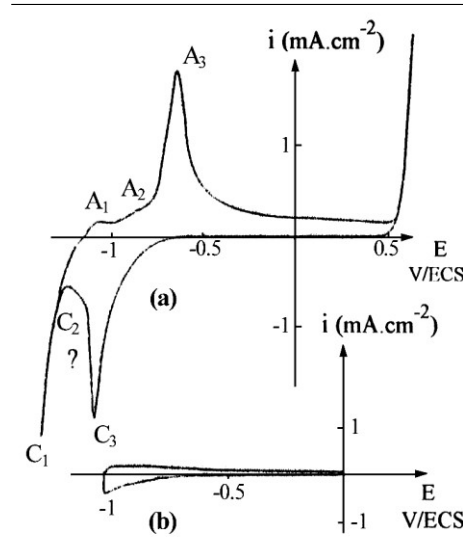


Figure 7: (a) Voltampérogramme du Fe (Si) dans KOH 1M à 20 mV/s, avec une contre-électrode de Au ou de Pt; (b) Voltampérogramme obtenu après 30 cycles entre -1,02 et 0V.

identiques: $\alpha_a = 0,47$ et $\alpha_c = 0,37$ pour le Fe (P) et le Fe (T); $\alpha_a = 0,44$ et $\alpha_c = 0,39$ pour le Fe (Si). Nous remarquons que la somme ($\alpha_a + \alpha_c$) pour chaque type de Fe est inférieure à l'unité ($\approx 0,84$). Ceci se retrouve pour des électrodes de Fe recouvertes de couche passive semi conductrice obtenue en milieu neutre [13].

Bien que la couche passive sur le fer ait été caractérisée comme semi conducteur type n [6-9], on ne retrouve pas dans ces résultats la dissymétrie des pentes de Tafel propre à ces matériaux, dans le sens où $\alpha_c \gg \alpha_a = 0$. Dans ce cas, la réaction d'oxydation, qui

pour lequel on limite la borne cathodique à -1V. Une valeur plus négative de cette borne conduirait à une instabilité de la couche avec la réapparition des pics évolutifs A_1, A_2, A_3, \dots . Ceci indique que le pic C_2 est déplacé dans le sens positif de polarisation; il est probablement contenu dans le pic C_3 . En effet, la fig.7a. montre que le Fe (Si) ne présente pas de pic C_2 correspondant à la couche interne.

Les résultats obtenus pour les trois types de Fe ont permis de faire les conclusions suivantes:

- pour le cas du Fe (P), le dopage électrochimique par les atomes d'or augmente la stabilité de la couche passive et provoque une réactivité électrocatalytique spécifique au début de la zone transpassive favorisant la synthèse des ferrates (VI).
- pour le Fe (T) et le Fe (Si), la stabilité de la couche passive correspond au dopage par les impuretés provenant du substrat. La présence des impuretés du substrat ne provoque que peu ou pas de réactivité électrocatalytique spécifique au début de la zone transpassive.

B- RÉACTIVITÉ ÉLECTROCHIMIQUE DE LA COUCHE PASSIVE DU Fe AVEC LE SYSTÈME RÉDOX $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

La figure 8 montre des courbes stationnaires I-E de la réaction d'oxydo-réduction du couple rédox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en milieu KOH 1M réalisées sur électrode tournante pour les trois types d'électrodes de Fe recouvertes de couche passive formée comme dans les précédentes conditions (dopée ou non avec de l'or). On retrouve ici les résultats [10] montrant que la vitesse de cette réaction d'oxydo-réduction est plus faible sur une électrode passive de Fe que sur une électrode métallique (Au).

La représentation de Tafel (Fig.9) donne, après correction de la diffusion [20] des pentes, corrigées du terme F/RT , anodique α_a et cathodique α_c presque

devoir être bloquée pour un matériau de type n, est alors probablement facilitée par un transfert d'électrons entre l'électrolyte et la surface, délocalisant certains niveaux accepteurs par rapport aux bandes [21].

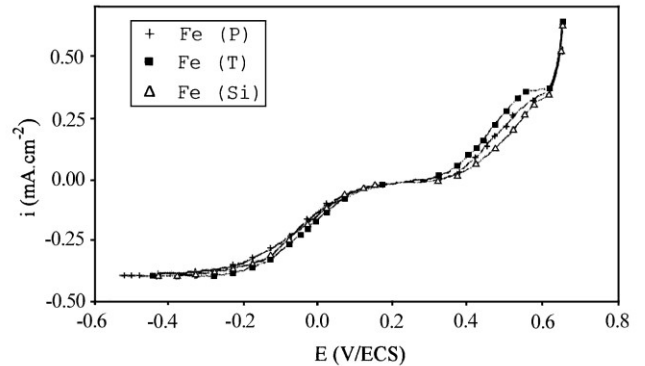


Figure 8: Courbes de polarisation en présence de 10^{-3} M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ dans KOH 1M sur électrodes passives de Fe; vitesse de rotation de l'électrode $\omega = 78 \text{ s}^{-1}$, $\nu = 5 \text{ mV/s}$.

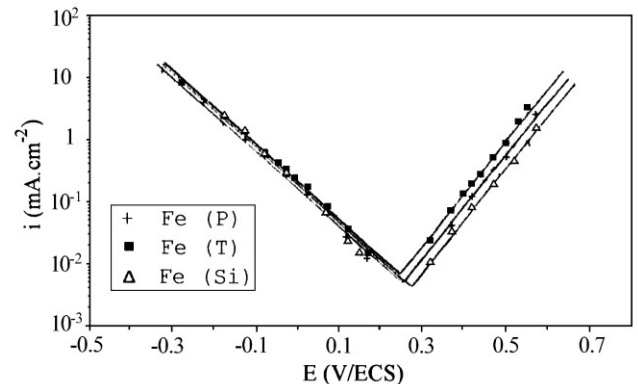


Figure 9: Représentation de Tafel des densités de courants i_a et i_c en fonction du potentiel des trois électrodes passives de Fe, $C_{ox} = 10^{-3} \text{ M}$, $\omega = 78 \text{ s}^{-1}$.

La figure 10 montre la dépendance des densités de courants d'échange i_0 en fonction de la concentration du couple rédox, pour une concentration de l'espèce réduite C_{red} égale à celle de l'espèce oxydée C_{ox} , égale à C . La pente montre que l'ordre de la réaction électrochimique est égal à 0,9 pour pratiquement les trois types de Fe; cette valeur est proche de $\alpha_a + \alpha_c = 0,84$ mesurée directement à partir de la pente de Tafel. De cette dépendance, la densité du courant d'échange standard $i_{os} = 1 \text{ A.cm.mole}^{-1}$ est obtenue selon la relation suivante [13]:

$$i_{os} = i_0 / (C_{ox}^{\alpha_c} \cdot C_{red}^{\alpha_a}) \quad (2)$$

La valeur correspondante trouvée sur le Platine en milieu neutre est de $5 \cdot 10^3$ fois supérieure [13]. Cependant, cette valeur de 1 A.cm.mole^{-1} reste assez élevée, presque 20 fois supérieure à celle trouvée par le même auteur [13] sur les films passifs de fer en milieu neutre. Ceci confirme que les interactions surface / électrolyte au cours de la formation de la couche passive doivent influencer sur la densité des porteurs de charges situés aux niveaux d'énergie compatibles avec la réaction d'échange pour le système rédox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

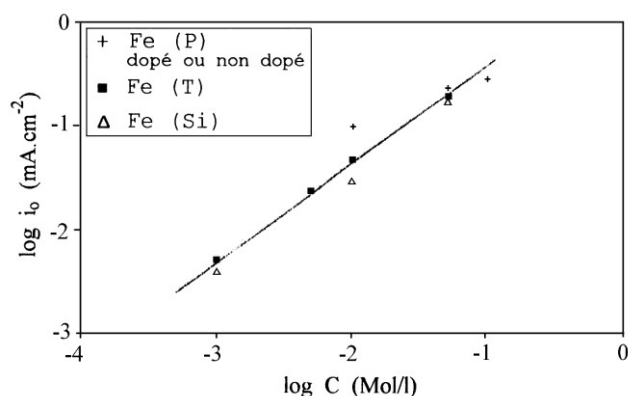


Figure 10: Variation du logarithme de la densité de courant d'échange i_0 en fonction du logarithme de la concentration du couple rédox sur les électrodes passives de Fe, avec $C_{ox} = C_{red}$.

CONCLUSION

L'étude de films passifs d'oxyde du fer formés par la méthode multicyclique en milieu alcalin a montré que l'or inséré électrochimiquement dans la couche passive, d'une part, augmente la stabilité de cette couche et, d'autre part, provoque des phénomènes électrocatalytiques au début de domaine transpassif.

- les impuretés contenues dans le substrat, 1% d'impuretés dans Fe (T) et 3% dans Fe (Si), conduisent à la formation de couches passives stables mais n'ont pratiquement pas d'influence électrocatalytique sur des réactions se produisant au début du domaine transpassif.

- dans le domaine passif la vitesse du processus d'échange pour le système rédox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ est plus élevée pour des couches préparées par procédé multicyclique que par des procédés potentiostatiques. L'or

inséré ou les impuretés du substrat n'ont que peu d'influence sur cette cinétique.

La similitude de la réactivité des couches passives des trois nuances de fer étudiées peut être expliquée par la faible contribution des impuretés provenant du substrat dans la distribution des états de surface.

Remerciements

J'adresse mes vifs remerciements à Mr Pierre VENNÉREAU et à Mme Georgette PICQ, chercheurs au C.N.R.S. (France), pour leurs participations aux discussions et leurs aides positives à cette publication. Je remercie également Mr Taher MOUHANESS, chargé de recherche, pour son aide à la réalisation de la partie expérimentale de ce travail, réalisé au Centre de Recherche en Electrochimie Minérale et en Génie des Procédés (C.R.E.M.G.P.) à l'Institut National Polytechnique de Grenoble (France).

REFERENCES

- [1]- Sato N., Kudo K. and Noda T., *J. Electrochem. Soc.*, Vol.127, (1980), p.55.
- [2]- Cohen M., in *Passivity of Metals*, Electrochemical Society, Princeton, eds.R.P.Frankenthal and J.Kruger, (1978), p.521
- [3]- Nagayama M. and Cohen M., *J. Electrochem. Soc.*, Vol.109, (1962), p.781.
- [4]- Piao T. and Park S.M., *J. Electrochem. Soc.*, Vol.144, (1997), p.3371.
- [5]- Virtanen S., Schmuki P., Davenport A.J. and Vitus C.M., *J. Electrochem. Soc.*, Vol.144, (1997), p.198.
- [6]- Stimming U. and Schultze J.W., *Ber. Bunsenges. phys. chem.*, Vol.80, (1976), p.1297
- [7]- Delnik F. and Hackerman N., in *Proceedings of the Fourth International Symposium on Passivity*, Arlie, Virginia, (1977).
- [8]- Stimming U., in *Passivity of Metals and Semiconducteur*, Elsevier, Amsterdam, ed. M. Froment, (1985), p.477.
- [9]- Wilhelm.S.M., Yun K.S., Ballenger L.W. and Hackerman N., *J. Electrochem. Soc.*, Vol.126, (1979), p.419.
- [10]- Olmedo A.M.T., Pereiro R. and Schiffrin D.J., *J. Electroanal. Chem.*, Vol.74, (1976), p.19.
- [11]- Searson P.C., Stimming U. and Latanision R.M., *Proced. Electrochem.Soc.*, Vol.86, N°7, (1986), p.175.
- [12]- Abrantes L.M. and Peter L.M., *J. Electro. Anal. Chem.*, Vol.150, (1983), p.593.
- [13]- Moshtev R.V., *Electrochim.Acta*, Vol.16, (1971), p.2039.
- [14]- Charlot G., *Les réactions chimiques en solution*, Masson & Cie, (1969).
- [15]- Burke L.D. and Lyons M.E.G., *J. Electroanal. Chem.*, Vol.198, (1986), p.347.
- [16]- Burke L.D. and Roche M.E.C., *J. Electroanal. Chem.*, Vol.137, (1982), p.175.
- [17]- Beck F., Kans R. and Oberst M., *Electrochim. Acta*, Vol.30, (1985), p.173.
- [18]- Millazo G. and Cavoli S., *Tables of Standard Electrode Potentials*, 233 Wiley, New York, (1978).
- [19]- Heusler K.E., in *Standard Potential in Aqueous Solutions*, Bard A., Parsons R. and Jordan J., IUPAC, New York, (1985), p.391.
- [20]- Levart E., *J.Chim.Phys.*, Vol.49, (1952), p.573.
- [21]- Stimming U. and Schultz J.W., *Electrochim. Acta*, Vol.24, (1979), p.859. □