

CCA-687

541.138.2:541.135.85
Conférence

Etude des oxydes superficiels du fer lors de l'oxydation anodique par la méthode de polarisation photoélectrique*

I. L. Rosenfeld et E. K. Oché

Institut de Chimie Physique de l'Académie des sciences de l'URSS, Moscou, URSS

Reçu le 6 décembre 1971

The nature and the degree of passivation of iron in 1 N Na₂SO₄ was studied using the photoelectric polarization method. The shift in composition of the oxide from the stoichiometric composition Fe₃O₄, in the domain of active dissolution, into the γ-Fe₂O₃ form by oxygen adsorption favors passivity. The sorption of oxygen leads to the decrease of the concentration of 3d electrons in the oxide exerting an inhibitory effect on the dissolution of iron.

Il existe sur la surface de fer dans une solution neutre des phases oxydées répondant à la formule générale Fe₃O₄ dans le domaine de la dissolution active du fer et à γ-Fe₂O₃ dans le domaine passif.¹ Dans ces conditions, la corrosion du fer se déroule avec la mise en jeu d'un stade de diffusion des participants de la réaction-ions, électrons ou trous- à travers la phase oxydée. La présente communication a pour objet la nature et le degré de l'écart à la stoechiométrie des oxydes sur la surface de fer, en fonction du potentiel d'électrode. Autant que l'on sache, l'écart à la stoechiométrie joue un rôle important dans les phénomènes de transfert de charge et de masse dans les corps solides. L'écart à la composition stoechiométrique des oxydes superficiels a été continûment contrôlé par la méthode de polarisation photoélectrique², directement au cours de la lecture potentiostatique de la caractéristique anodique de l'échantillon. On a donc déterminé les écarts déséquilibrés à la composition des oxydes, correspondant à chaque valeur du potentiel anodique.

Il découle de la théorie de la méthode de polarisation photoélectrique³ que le caractère et le degré de l'écart à la stoechiométrie d'un oxyde sont en relation suivante avec le signe et l'amplitude de la réponse photoélectrique:

$$V_{\Phi_{\text{pe}}} = \frac{KT}{2e} \ln \frac{[V_K^{m+}]^0}{[V_A^{n-}]^0} - C \quad (1)$$

où $[V_K^{m+}]^0$, $[V_A^{n-}]^0$ sont les concentrations des vacances cationiques et anioniques dans l'oxyde, C est une grandeur constante. Le signe de la réponse photoélectrique témoigne de la prédominance de l'une des deux composantes stoechiométriques: de métal ou d'oxygène. L'amplitude de la réponse photo-

* Conférence présentée à 22 Réunion de la Société Internationale d'Électrochimie, Dubrovnik, Yougoslavie, Septembre 1972.

électrique, mesurée en volts, permet de quelle valeur la composante excessive dépasse l'autre.

La fig. 1 représente les courbes de relation entre la polarisation photoélectrique (courbe supérieure) et le courant d'oxydation anodique (courbe inférieure), d'une part, et le potentiel d'électrode, d'autre part, pour le fer »Armco« dans une solution 1,0 N de Na_2SO_4 . Les deux courbes ont été

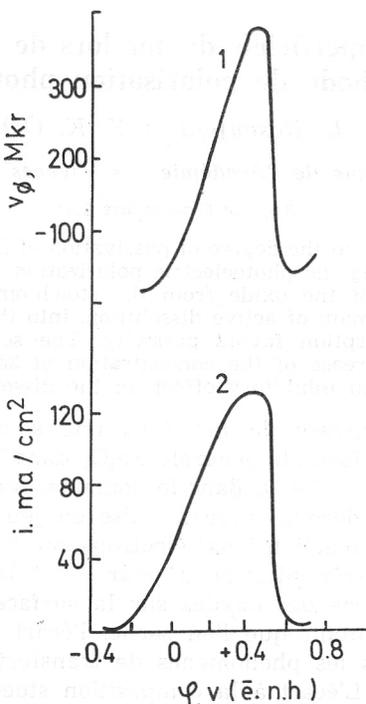


Fig. 1. Dépendance de la grandeur de photoréponse modulée (courbe 1) et de courant de l'oxydation anodique (courbe 2) du potentiel d'électrode en fer dans une solution de Na_2SO_4 1 N.

obtenues simultanément avec un seul et même échantillon au régime potentiostatique de la polarisation. On peut voir qu'au domaine de la dissolution active du fer et au domaine de la passivation correspondent les valeurs négatives de la polarisation photoélectrique. C'est ce qui témoigne, conformément à l'équation (1), que les oxydes superficiels qui existent sur la surface de fer dans le domaine de la dissolution active et dans le domaine de la passivation présentent une conductibilité essentiellement du type électronique et qu'ils contiennent des atomes de fer excédant la proportion imposée par la stoechiométrie.

Ces résultats s'accordent avec les données relatives à la conductibilité électronique des échantillons massifs de Fe_3O_4 et de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ due à la présence de fer excessif dans le réseau; les données sont, obtenues dans les conditions ordinaires d'après le signe de l'effet Hall ou d'après la force thermo-électromotrice. En cas de potentiels de dissolution active du fer, la valeur de la polarisation photoélectrique négative va croissant jusqu'au potentiel

de passivation (0,45 v par rapport à l'électrode à hydrogène normal). Conformément à l'équation (1), ce phénomène témoigne qu'en cas lesdits potentiels le transfert en phase oxydée a essentiellement un caractère cationique. Il apparaît alors des quantités équivalentes d'ions Fe^{2+} et d'électrons 3 d. L'augmentation de la concentration d'électrons 3 d aura pour conséquence l'accélération de la dissolution. Dans ce cas, s'il y a des obstacles s'opposant à la diffusion en phase solide, il faudra admettre que le transfert de masse est contrôlé par le transfert des électrons 3 d qui l'accompagne. La chute de la polarisation photoélectrique négative, après qu'elle atteint son maximum au potentiel de passivation, met en évidence que pendant la formation de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ le caractère cationique précédent de l'oxydation est remplacé par le caractère anionique. En d'autres termes, lorsque le potentiel est supérieur à celui de passivation, il y a essentiellement sorption de l'oxygène par la phase superficielle. Il apparaît alors une quantité équivalente de noeuds vides et d'ions Fe^{3+} dans le sous-réseau métallique de l'oxyde. L'apparition des vacances cationiques décale l'oxyde vers l'équilibre stoechiométrique. L'établissement de l'équilibre stoechiométrique entraîne la compensation de l'oxyde au point de vue de son pouvoir d'accepter ou de céder les électrons, grâce à quoi la concentration d'électrons 3 d (ou la concentration de Fe^{2+}) dans l'oxyde diminue. Si l'on prend en considération les observations indiquées plus haut en ce qui concerne les stades limitants du processus anodique, la diminution de la concentration d'électrons 3 d dans l'oxyde provoquera l'inhibition de la réaction de dissolution du fer⁴.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. L. Foley, J. Kruger et C. I. Bechtold, *J. Electrochem. Soc.* **114** (1967) 10.
2. E. K. Oché et I. L. Rosenfeld, *Elektrokhimiya* **4** (1968) 1200; *Dokl. Akad. Nauk USSR* **184** (1969) 650; *Korozija i zashchita metallov*, Nauka, Moscou, 1970, 189, 195.
3. E. K. Oché et I. L. Rosenfeld, *Zashchita metallov* **5** (1969) 5.
4. E. K. Oché et I. L. Rosenfeld, *Dokl. Akad. Nauk USSR* **194** (1970) 164; *Zashchita metallov* **7** (1971) 1.

IZVOD

Proučavanje površinskih oksida željeza nastalih anodičkom oksidacijom metodom fotoelektričke polarizacije

I. L. Rosenfeld i E. K. Oché

Proučavana je narav i stupanj pasivizacije željeza u 1 N Na_2SO_4 metodom fotoelektričke polarizacije. Uočeno je da je promjena stehiometrijskog sastava površinskog oksida od Fe_3O_4 , nastalog u domeni otapanja željeza, prema Fe_2O_3 , koji nastaje sorpcijom kisika, pridonosi pasivnosti. Sorpcija kisika uzrokuje smanjivanje koncentracije 3d elektrona i time djeluje inhibitory na otapanje željeza.

INSTITUT ZA FIZIKALNU KEMIJU
AKADEMIJA NAUKA SSSR
MOSKVA, SSSR

Priljeno 6. prosinca 1971.