



**HAL**  
open science

# Etude de la cinétique de la corrosion localisée. Approche mésoscopique par automates cellulaires.

Mariem Zenkri

## ► To cite this version:

Mariem Zenkri. Etude de la cinétique de la corrosion localisée. Approche mésoscopique par automates cellulaires.. Autre. Université Paris sciences et lettres; Université de Carthage (Tunisie), 2018. Français. NNT : 2018PSLECO17 . tel-02860791

**HAL Id: tel-02860791**

**<https://pastel.hal.science/tel-02860791>**

Submitted on 8 Jun 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres  
PSL Research University  
et la Faculté des Sciences de Bizerte,  
Université de Carthage

Préparée dans le cadre d'une cotutelle  
à Chimie ParisTech et à l'IPEST

Étude de la cinétique de la corrosion localisée. Approche mésoscopique  
par automates cellulaires.

## École doctorale n°388

CHIMIE PHYSIQUE ET CHIMIE ANALYTIQUE DE PARIS-CENTRE

**Spécialité** PHYSICO-CHIMIE

## École doctorale SCIENCE VIE ET MATIÈRE

**Spécialité** PHYSIQUE

Soutenue par **Mariem Zenkri**

le 3 décembre 2018

Dirigée par **Dung di Caprio**  
et **Fadhel Ben Cheikh Larbi**

### COMPOSITION DU JURY :

Mme. BEN RHALEM Hafsia  
Université de Carthage, Président

M. DAPPE Yannick  
CNRS, CEA, Rapporteur

M. RAOUAFI Nouredine  
Université de Tunis El Manar, Rapporteur

Mme. CHAUSSÉ Annie  
Université d'Evry, Examineur

M. DIAWARA Boubakar  
Université de Carthage, Examineur

M. RAOUAFI Fayçal  
Université de Carthage, Examineur

M. BEN CHEIKH LARBI Fadhel  
Université de Carthage, Co-directeur de thèse

M. DI CAPRIO Dung  
CNRS, Chimie ParisTech, Directeur de thèse





# Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une cotutelle entre l'université Paris Sciences et Lettres et la faculté des sciences de Bizerte de l'université de Carthage. Les deux laboratoires de recherche sont situés à l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris et au Laboratoire de Physico-chimie des Microstructures et des Microsystèmes à l'Institut Préparatoire aux Études Scientifiques et Techniques sous la direction de Messieurs : Dung Di Caprio et Fadhel Ben Cheikh Larbi.

En premier lieu, je tiens à remercier Monsieur Dung Di Caprio, chargé de Recherche au CNRS, et qui fut mon responsable direct. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance et ma gratitude pour son encadrement, son savoir faire, sa patience et son suivi tout au long de la thèse. Sans lui cette thèse n'aurait pas été publiée dans les temps.

Je remercie aussi Monsieur Fadhel Ben Cheikh, professeur à l'université de Carthage pour avoir accepté de m'encadrer afin concrétiser la première étape de ma vie de recherche scientifique.

Je remercie également Monsieur Fayçal Raouafi, Maître de conférences à l'université de Carthage pour le temps et l'intérêt qu'il a portés à la réalisation de ce travail.

Je voudrais remercier aussi, Monsieur Damien Féron, professeur à l'Institut national des sciences et techniques nucléaires, pour ses différents Conseils et directives particulièrement utiles. Je lui adresse ma vive reconnaissance.

J'exprime aussi ma gratitude à Monsieur Nouredine Raouafi, professeur à la faculté des sciences de Bizerte et Monsieur Yannick Dappe, chargé de recherche au CEA de Paris Saclay pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à Monsieur Boubakar Diawara, maître de Conférences à L'ENSCP, pour sa contribution ses conseils et ses directives qui ont contribué largement dans ce travail de recherche. Ainsi pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier aussi Madame Annie Chaussé, professeur à l'université d'Evry et Madame Hafsia Ben Rhaiem pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je n'oublierai pas de remercier tous les membres des deux laboratoires LPC2M à l'IPEST et de l'IRCP à l'ENSCP, en particulier, Mme Armelle Ringuedée pour son accompagnement et son encouragement.

Je tiens aussi à exprimer ma sincère gratitude à Madame Aurélie Gouron, une post-doc à l'IRCP pour son intérêt à ce travail, son accompagnement et ses encouragements.

Finalement, un immense merci à mes chers : maman, papa, mon mari, mon frère et ma sœur. Je vous remercie pour votre patience, votre aide et vos encouragements dans les différentes étapes de la thèse.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>6</b>
<b>Chapitre 1: Modélisation de la corrosion par automates cellulaires</b>	<b>9</b>
1.1 Généralités sur le phénomène de la corrosion . . . . .	10
1.1.1 La corrosion . . . . .	10
1.1.2 Mécanismes de la corrosion . . . . .	10
1.1.3 Réactions anodiques et cathodiques . . . . .	11
1.1.4 Phénomène de la passivation . . . . .	12
1.2 Définition et bref historique des automates cellulaires . . . . .	13
1.2.1 Définition . . . . .	13
1.2.2 Bref historique sur les automates cellulaires . . . . .	15
1.2.3 Automates cellulaires pour la corrosion . . . . .	16
1.2.4 Modèle . . . . .	18
1.2.5 Grandeurs étudiées . . . . .	22
1.3 Précédentes applications et résultats du modèle . . . . .	22
1.3.1 Corrosion généralisée et corrosion localisée. . . . .	23
1.3.2 Corrosion par piquûre. . . . .	24
1.3.3 Corrosion occluse. . . . .	25
<b>Chapitre 2: Cinétique et Morphologie</b>	<b>28</b>
2.1 Effet de la passivation partielle de la surface . . . . .	29
2.1.1 Réseau . . . . .	29
2.1.2 Corrosion d'une surface partiellement passivée . . . . .	30
2.2 Effet de la taille . . . . .	33
2.2.1 Taille et stabilité des motifs . . . . .	33
2.2.2 Les différents régimes dans la corrosion . . . . .	36

2.3	Effet de la densité des oxydes . . . . .	38
2.4	Stabilité de l'oxyde en milieu neutre . . . . .	39
2.5	Conclusion . . . . .	42
<b>Chapitre 3: Contrôle cathodique et cinétique</b>		<b>44</b>
3.1	Réactions chimiques avec l'oxygène . . . . .	46
3.2	Les concentrations dans l'automate cellulaire . . . . .	47
3.3	Effet de $P_{\text{oxi}}$ et $N_{\text{diff}}$ , ordres de grandeur. . . . .	49
3.3.1	Effet de $P_{\text{oxi}}$ . . . . .	49
3.3.2	Effet de $N_{\text{diff}}$ . . . . .	50
3.3.3	Comparaison avec des cinétiques expérimentales. . . . .	51
3.4	Rugosité chimique . . . . .	51
3.5	Taux de passivation . . . . .	52
3.6	Cinétique et concentration en oxygène . . . . .	57
3.7	Conclusion . . . . .	61
<b>Chapitre 4: Méthodes de calculs quantiques</b>		<b>62</b>
4.1	Approche quantique . . . . .	64
4.2	Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	65
4.3	Méthode de Hartree-Fock . . . . .	66
4.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	70
4.4.1	Approche de Hohenberg et Kohn . . . . .	70
4.4.2	Approche de Kohn et Sham . . . . .	71
4.4.3	Approximation de la densité locale . . . . .	71
4.4.4	Approximation du Gradient généralisé . . . . .	72
4.5	Méthode $DFT + U$ . . . . .	73
4.6	Système périodique et base d'ondes planes . . . . .	74
4.6.1	Échantillonnage des points $k$ . . . . .	75
4.6.2	Théorème de Bloch . . . . .	76
4.6.3	Pseudopotentiel . . . . .	78
4.7	Code de calcul . . . . .	78
4.8	Recherche de l'état de transition : nudged elastic band (NEB) . . . . .	80

4.8.1	Construction des images . . . . .	80
4.8.2	Optimisation du chemin . . . . .	81
<b>Chapitre 5: Etude de l'hématite massif</b>		<b>83</b>
5.1	Propriétés structurales et magnétiques de l'hématite . . . . .	84
5.2	Détails calculatoires . . . . .	86
5.3	Etude des effets des lacunes de fer et d'oxygène dans l'hématite massif . . .	89
5.3.1	Énergie de formation de défauts . . . . .	90
5.3.2	Effets des défauts sur la structure de l'hématite . . . . .	92
5.3.3	Effets des défauts sur les propriétés électroniques . . . . .	94
5.4	Etude de la diffusion . . . . .	99
5.4.1	Diffusion lacunaire d'un atome d'oxygène . . . . .	99
5.4.2	Diffusion lacunaire d'un atome de fer . . . . .	106
5.4.3	Diffusion interstitielle d'un atome de Fer . . . . .	114
5.4.4	Fréquences de vibration et facteur pré-exponentiel de diffusion . . .	117
5.4.5	Comparaison $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . . . . .	119
<b>Chapitre 6: Coefficient de diffusion global, approche de MonteCarlo cinétique</b>		<b>123</b>
6.1	Approche de MonteCarlo cinétique . . . . .	124
6.2	Résultats . . . . .	126
6.3	De l'utilité de la KMC . . . . .	127
6.3.1	Effet de la concentration de lacunes. . . . .	127
6.3.2	Effet de la température. . . . .	129
6.3.3	Comparaison avec les coefficients de diffusion expérimentaux. . . . .	130
6.4	Conclusion . . . . .	131
<b>Conclusion</b>		<b>132</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>135</b>
<b>Table des figures</b>		<b>150</b>
<b>Liste des tableaux</b>		<b>156</b>

# Introduction

Le processus de la corrosion est un processus complexe, multi-échelle qui inclut plusieurs phénomènes. Il a le plus souvent des conséquences négatives sur les matériaux en modifiant leurs propriétés, conduisant ainsi à leur dégradation et limitant leur durée de vie.

De manière paradoxale, les produits de corrosion peuvent donner lieu à la formation d'un film d'oxyde ou un film de sels non solubles sur la surface métallique qui peuvent protéger le métal d'une ultérieure agression du milieu extérieur. Si le métal reste thermodynamiquement instable, sa cinétique de corrosion peut se trouver grandement ralentie. Les performances de protection des films dépendent de leurs propriétés, de leur stabilité et du milieu environnant. Comprendre les propriétés de ces films est donc un enjeu important. Si ces films peuvent protéger le métal de la corrosion, leur rupture peut conduire à des scénarios catastrophiques. Par exemple, bien que plus limitée dans l'espace, l'apparition d'une corrosion localisée sur un métal, avec une cinétique rapide, peut suffire à mettre en cause rapidement l'intégrité du système dont il fait partie. L'étude de la corrosion nécessite donc une description qui va des mécanismes atomiques pour arriver au comportement macroscopiques des systèmes.

Nous avons choisi de nous intéresser à la description de la corrosion par automates cellulaires. A une échelle "ni trop petite ni trop grande" : mésoscopique, nous pensons qu'elle doit permettre de faire le lien entre descriptions macroscopiques et descriptions atomistiques. Lier les échelles c'est pouvoir passer de processus élémentaires à l'échelle microscopique à leurs effets collectifs et à leurs conséquences à l'échelle macroscopique. Pour l'heure, les différents niveaux de description restent souvent cloisonnés et indépendants. Or nous pensons qu'il est indispensable d'introduire dans la description macroscopique généralement continue et déterministe une dimension stochastique qui vient justement de ces

comportements collectifs du monde atomique sous-jacent. Les automates cellulaires probabilistes nous paraissent un outil performant pour décrire la corrosion. Plusieurs études ont montré le succès des automates cellulaires dans la description qualitative du processus de la corrosion et de la passivation. Ici nous souhaitons reconsidérer cette approche, avec pour objectif une étude non seulement qualitative mais aussi quantitative et ainsi pouvoir prévoir des vitesses de corrosion réelles. Pour cela, nous nous appuyerons également sur une approche atomistique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour étudier les propriétés intrinsèques de l'oxyde de fer pour les relier au comportement mésoscopique du processus de la corrosion du fer.

Dans ce mémoire, nous considérerons plus particulièrement trois études. Dans le premier chapitre, nous rappelons des généralités sur le processus de la corrosion, et nous illustrons l'intérêt de la description par automates cellulaires dans l'étude de la corrosion.

Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié le rôle du recouvrement de la couche passivante. Si pour ralentir la corrosion, on recherche une couche qui recouvre entièrement la surface, il est également intéressant de connaître et de comprendre le comportement du système dans des cas intermédiaires où la couche ne recouvre que partiellement la surface. Nous verrons dans cette étude que de la surface métallique non passivée à celle complètement passivée, la transition n'est pas simple et ne se limite pas à une interpolation entre les deux cas limites. Nous verrons aussi que cette étude ouvre des perspectives qui vont au-delà de la passivation vue comme un phénomène qui concerne des surfaces et donc à deux dimensions mais permet d'envisager des problématiques à trois dimensions.

La seconde étude porte sur le rôle de la dissolution de la couche passivante, dans le cas d'un système où le contrôle cinétique a eu lieu par la réaction cathodique. Nous avons choisi d'étudier le cas de la corrosion par de l'oxygène dissous en milieu aqueux, nous avons étudié le rôle de la dissolution de la couche d'oxyde sur la cinétique de corrosion ainsi que sur la morphologie, typiquement la rugosité de la couche passivante. Nous avons étudié aussi le rôle de la diffusion des espèces dans la solution et l'impact de la quantité de l'oxygène dissous dans la solution sur la vitesse de la corrosion. Cette étude du contrôle cathodique a été mise en œuvre dans le troisième chapitre.

In fine, dans la troisième étude nous avons considéré la question inverse qui est celle de la formation de la couche passivante en mettant en œuvre une étude à une échelle

atomique. Cette étude complète les deux premières études faites à une échelle mésoscopique. La formation de la couche d'oxyde nécessite le transport des atomes métalliques à travers l'oxyde, du métal vers la solution et la diffusion en sens opposé des atomes d'oxygène provenant de la solution vers le métal. Nous avons utilisé pour cela la théorie de la fonctionnelle de la densité dont une description générale est donnée dans le quatrième chapitre.

A l'aide de programmes de chimie quantique VASP et ModelView, nous avons calculé, à l'échelle microscopique les énergies d'activation des différents processus de diffusion à travers l'oxyde par le biais de lacunes ou défauts interstitiels (défauts de Frenkel) dans le réseau cristallin. Ce qui a permis de calculer les fréquences de transition individuelles des différents évènements. Finalement, nous avons étudié le comportement collectif de ces transitions pour avoir les coefficients de diffusion dans l'oxyde. Ceci fait l'objet du cinquième et sixième chapitre.

Le travail de recherche de ce mémoire, qui met en œuvre une approche multiéchelle de la corrosion, a été conduit dans le cadre d'une thèse en cotutelle et une coopération internationale (PHC Utique) entre les deux laboratoires de recherche, le LPC2M à l'IPEST en Tunisie et l'IRCP à Chimie-ParisTech en France. Cette coopération a ouvert la possibilité de relier les deux approches utilisées : l'approche atomistique et l'approche mésoscopique et comme perspective, nous avons comme objectif de concrétiser une approche multi-échelle de la corrosion.

# Chapitre 1

## Modélisation de la corrosion par automates cellulaires

### Sommaire

---

1.1	Généralités sur le phénomène de la corrosion . . . . .	<b>10</b>
1.1.1	La corrosion . . . . .	10
1.1.2	Mécanismes de la corrosion . . . . .	10
1.1.3	Réactions anodiques et cathodiques . . . . .	11
1.1.4	Phénomène de la passivation . . . . .	12
1.2	Définition et bref historique des automates cellulaires . . . . .	<b>13</b>
1.2.1	Définition . . . . .	13
1.2.2	Bref historique sur les automates cellulaires . . . . .	15
1.2.3	Automates cellulaires pour la corrosion . . . . .	16
1.2.4	Modèle . . . . .	18
1.2.5	Grandeurs étudiées . . . . .	22
1.3	Précédentes applications et résultats du modèle . . . . .	<b>22</b>
1.3.1	Corrosion généralisée et corrosion localisée. . . . .	23
1.3.2	Corrosion par piqûre. . . . .	24
1.3.3	Corrosion occluse. . . . .	25

---

## 1.1 Généralités sur le phénomène de la corrosion

### 1.1.1 La corrosion

D'après la norme ISO 8044 :2015 [1], la corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique (qui est souvent de nature électrochimique) entre le métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie. Dans notre travail, on s'intéresse à l'étude de la corrosion aqueuse où le métal est immergé dans une solution. La corrosion touche la plupart des activités humaines ustensiles de cuisine, conduites d'eau et de pétrole, grands ouvrages (ponts, tunnels, barrages), conteneurs de déchets nucléaires et aussi les implants biologiques comme les stents cardiaques. La corrosion engendre une perte annuelle d'environ 4 % du PIB (produit intérieur brut) international [2, 3]. Ce qui fait que son étude est d'une grande importance pour les différents domaines technologiques.

### 1.1.2 Mécanismes de la corrosion

La corrosion se produit suite à un ensemble de réactions chimiques et électrochimiques à la surface du métal. Les réactions chimiques se présentent comme étant une transformation de substance en une ou plusieurs autres substances [4] et les réactions électrochimiques sont des réactions chimiques avec un échange d'électrons de valence. Ce qui produit une conduction électronique entre deux régions métalliques (anodes et cathodes) et une conduction ionique entre les différentes espèces de la solution entourant le métal. Durant la corrosion, le métal peut être couvert soit par une couche insoluble de sel métallique ou par une couche d'oxyde formée du métal [5]. Ces couches peuvent réduire la vitesse de corrosion. L'existence d'une couche métallique passivante a été mise en évidence dans les travaux de Keir en 1790 qui introduit ainsi le phénomène de la passivation [6]. Ensuite, Faraday et Shönbein en 1870 ont conclu à la formation d'un film oxyde sur une surface de fer après son immersion dans une solution d'acide citrique. Ce film a le rôle de protéger la surface contre la solution agressive sauf si cette surface est endommagée, rayée

ce qui permettra à la solution d'atteindre le métal et la corrosion se réactive [7, 8]. Dans ce processus on observe la transition d'un régime où la corrosion lente sur toute la surface grâce au film protecteur vers un régime de corrosion localisée caractérisé par une vitesse de corrosion importante. Cette corrosion rapide même si localisée peut entraîner la perte de résistance mécanique et structurelle du métal. Plusieurs facteurs de l'environnement modifient la réactivité et la cinétique de la corrosion, on peut citer :

- la composition de la solution
- le  $pH$  de la solution, dans le cas d'une corrosion aqueuse.
- des sels agressifs ou la présence de l'oxygène dissous dans la solution qui peut contrôler la réaction cathodique.

On peut classer les formes de corrosion en deux grandes classes :

- La corrosion généralisée ou corrosion uniforme où l'oxydation des atomes de la surface a lieu sur l'intégralité de la surface. Ceci entraîne à l'échelle macroscopique, une dégradation de l'épaisseur métallique de manière uniforme en tout point de sa surface. Pour les matériaux protégés par une couche passivante (oxyde, peinture), ce type de corrosion est moins dommageable que la corrosion localisée présentée ci-dessous.

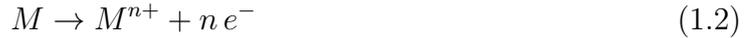
- La corrosion localisée est une corrosion qui se déclenche de manière stochastique à travers un défaut de la couche passive [9] et se propage en profondeur dans le métal ou sous une couche protectrice [10] en formant des piqûres ou des cavités, avec des vitesses de corrosion importantes. Ce type de corrosion est caractérisé par la séparation spatiale des réactions anodiques et cathodiques. Citons l'exemple d'une piqûre, les réactions anodiques sont localisées à l'intérieur de la piqûre et les réactions cathodiques seront plutôt à l'extérieur, à l'interface oxyde | solution. Les réactions anodiques ont tendance à acidifier la solution tandis que les réactions cathodiques la basifient. Ce qui conduit à la séparation spatiale des réactions électrochimiques et entraîne une modification des propriétés de la solution avec séparation de zones acido-basiques dans l'électrolyte.

### 1.1.3 Réactions anodiques et cathodiques

La corrosion peut être traduite par la réaction :



$M$  correspond au métal,  $Ox$  l'oxydant et  $R$  correspond au réducteur associé. Dans le cas d'une corrosion localisée, cette réaction est divisée en deux demi-réactions anodiques et cathodiques qui peuvent être localisées à deux endroits différents. Lorsque la surface d'un métal sans oxyde est exposée à la solution, les ions métalliques chargés positivement ont tendance à passer du métal à la solution, laissant des électrons sur le métal ce qui nous donne la réaction anodique relative à la dissolution du métal dans la solution :



La réaction cathodique varie selon le type d'oxydants présents dans la solution. Elle peut être une réduction du proton  $H^{+}$  en milieu acide. Cette de réaction diminue pour des valeurs élevées du  $pH$  de la solution, ce qui correspond à une solution basique entourant le métal, ou si un film passif se dépose ou se forme sur la surface métallique créant une barrière entre le métal et la solution.



Dans les solutions aérées, la présence d'oxygène peut donner lieu à une autre réaction cathodique en milieu basique ou neutre :



#### 1.1.4 Phénomène de la passivation

Suite à la réaction cathodique, une couche d'oxyde se forme par la réaction des ions  $M^{+}$  avec les ions  $OH^{-}$  pour former un hydroxyde. Prenons l'exemple de la corrosion du fer, les ions  $Fe^{2+}$  réagissent avec les ions  $OH^{-}$  pour former de l'hydroxyde ferreux  $Fe(OH)_2$  qui conduit à une précipitation de l'hydroxyde ferrique  $Fe(OH)_3$ . Ce produit de corrosion est très peu soluble dans l'eau ce qui lui permet de protéger le métal en s'accumulant sur sa surface. Il peut ensuite évoluer pour donner différentes formes d'oxyde. Le processus de la corrosion est donc un processus multi-échelle qui commence à l'échelle atomique. Après la passivation du métal, pour que le processus de la corrosion se poursuive, il faut déclencher les réactions anodiques à l'interface Métal | Oxyde, sous la couche protectrice avec une

conservation du même nombre des réactions cathodiques. Pour cela, une migration ionique à travers cette couche doit avoir lieu, figure 1.1.

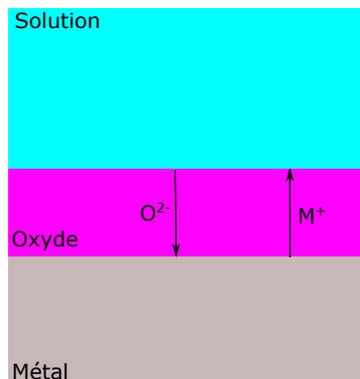


FIGURE 1.1: Sens de migration ionique dans l'oxyde

Le phénomène de la passivation est désormais bien connu. Il décrit le rôle d'une couche protectrice sur un matériau. En contact avec l'oxygène ou un milieu aqueux, cette couche se forme généralement spontanément à la surface d'un métal. Ceci traduit le fait que dans des conditions usuelles un métal n'est généralement pas thermodynamiquement stable, il réagit avec son environnement pour former une couche d'oxyde. Cette couche d'oxyde devient alors une barrière ralentissant la corrosion. On notera que plus un métal est sujet à la corrosion plus il est susceptible de former une couche passivante efficace pour ralentir cette même corrosion. Il est clair que plus cette couche passivante est couvrante et compacte à la surface du métal, meilleure sera la protection. De manière générale, étant donné les enjeux économiques de la corrosion, comprendre et contrôler la cinétique de la corrosion est crucial et en cela, mieux connaître le phénomène de la passivation et les processus en jeu représente un aspect essentiel.

## 1.2 Définition et bref historique des automates cellulaires

### 1.2.1 Définition

Les automates cellulaires peuvent être définis de manière générale comme un ensemble comprenant quatre points importants :

- une grille de géométrie donnée dans un espace qui peut être à  $n$ -dimensions composée de cellules
- un nombre d'états fini que peuvent prendre les cellules
- le type de voisinage d'une cellule
- les règles de transition

Il s'agit donc d'une modélisation discrète dans l'espace mais également dans le temps. A partir d'une configuration donnée des états des cellules à un instant  $t$ , il est possible de définir une nouvelle configuration des cellules à  $t + 1$ . Pour cela, l'état d'une cellule au temps  $t + 1$  est déterminé par son état et l'état des cellules du voisinage à l'instant  $t$  en appliquant les règles de transition de l'automate cellulaire.

En ce qui concerne le réseau on utilise souvent des réseaux uni, bi ou tridimensionnels. Ici on s'intéressera à des modèles tridimensionnels pour décrire un système physique réel. Pour l'application qui nous intéresse, à savoir la corrosion, les états des cellules représenteront typiquement des espèces chimiques en distinguant si nécessaire leur état physique par exemple espèce solide ou en solution. L'état initial de l'automate cellulaire sera donc une représentation de l'état initial du système que l'on souhaite décrire. Concernant le voisinage, selon le type du réseau, il y a deux types de voisinages communément utilisés. Celui de Von Neumann, où à deux dimensions sur un réseau carré on trouve 4 sites voisins ou dans le cas d'un réseau cubique 6 sites voisins, voir figure 1.2(a). Ou le voisinage de Moore, où l'on considère en plus les sites voisins en diagonale ce qui correspond à 8 voisins à deux dimensions et 26 proches voisins à trois dimensions comme présenté figure 1.2(b).

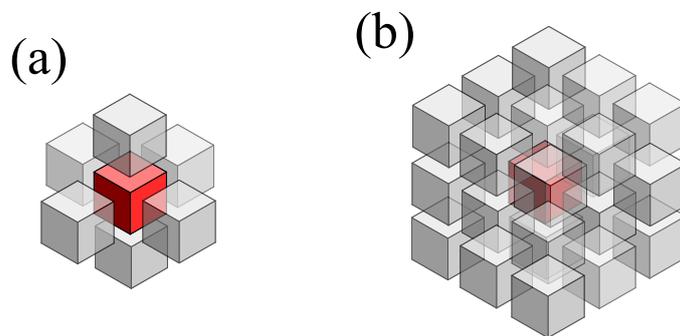


FIGURE 1.2: Voisinage dans un réseau cubique à trois dimensions (a) de Von Neumann avec 6 voisins et (b) Moore avec 26 voisins.

Après avoir défini le type de réseau, sa structure, les états des cellules et le types de voisinage, on attribue les règles de transitions locales qui dépendent du système étudié. On peut distinguer différents types de règles de transition à selon qu'elles sont déterministes ou probabilistes. Dans ce dernier cas, la transition d'une cellule d'un état initial à l'instant  $t$  vers un état final à l'instant  $t+1$  peut donner un ou plusieurs états possibles et en fonction d'une variable aléatoire et de la valeur de la probabilité attribuée à cette règle. L'évolution de l'automate cellulaire est par construction un processus de Markov dans la mesure où le système au temps  $t+1$  ne dépend que du système au temps  $t$  et pas des états du système antérieurs.

A partir de cette définition, les automates cellulaires permettent de modéliser de manière schématique des processus complexes. Nous verrons ci-dessous quelques exemples.

### 1.2.2 Bref historique sur les automates cellulaires

L'automate cellulaire constitue une représentation discrète du monde, qui peut paraître simple mais est en fait source d'une grande richesse et permet de modéliser de nombreux systèmes complexes. Nous donnerons ici quelques illustrations de l'intérêt des automates cellulaires. Le concept des automates cellulaires a été utilisé en premier au début des années 1950, avec les travaux de deux mathématiciens J. von Neumann et S. Ulam, le but de von Neumann était de créer des modèles auto-reproducteurs comme ceux rencontrés en biologie [11–13]. Dans cette réflexion on trouve différentes problématiques abordées à l'époque. Des réflexions liées à la complexité des systèmes, à leur capacité à résoudre des problèmes complexes telle la machine de Turing ou calculateur universel [14], à la capacité de tels systèmes à s'auto-reproduire ou finalement à des questionnement sur l'entropie [15], est-il possible de réaliser une machine pouvant se reproduire dans de nouveaux systèmes ayant une quantité d'information comparable. Von Neumann a commencé à élaborer un automate cellulaire à deux dimensions suffisant pour réaliser ses objectifs mais le travail a été abandonné et repris partiellement que bien plus tard par A. Burks [16]. Puis en 1970, J. H. Conway a concrétisé certaines idées en inventant un des premier automates cellulaires avec plusieurs propriétés recherchés tels que capacité à se reproduire, universalité, il est connu sous le nom de jeu de la vie. Martin Gardner a popularisé le jeu de la vie en écrivant deux articles pour sa colonne "Mathematical Games" dans la revue Scientific American

en 1970 [17]. Dans les années 1980, S. Wolfram, le concepteur du programme *Mathematica* a travaillé sur différents aspects des automates cellulaires et essayer de les classer, en particulier à une dimension [18–22]. Depuis l’engouement et les applications n’ont cessé de croître.

Dans les développements ultérieurs des automates cellulaires, on peut distinguer schématiquement deux branches de développement l’une plus proche des mathématiques, de l’informatique liée à l’élaboration d’algorithmes pour résoudre des problèmes, l’autre celle qui nous intéresse plus focalisée dans la modélisation de systèmes divers, nous donnons ci-dessous quelques exemples. Les automates cellulaires sont des approches utiles dans différents domaines où l’on a des systèmes complexes avec des dynamiques complexes avec des domaines d’application très variés. Ils vont de l’étude de domaines tels que la finance [23, 24], l’étude du trafic dans les transports publics [25, 26] ou piéton [27, 28] ou des problématiques comme par exemple l’évacuation de bâtiments [29, 30], à des problématiques écologiques [31–33], aux feux de forêt [34, 35] à la propagation de maladie infectieuses ou la réponse de systèmes immunitaires [36], à la modélisation de la vision [37], de films microbiens [38] ou la croissance de cristaux [39] pour ne donner que quelques exemples.

En utilisant une approche par automates cellulaires, on recherche ce que l’on appelle l’émergence, comment naît par exemple l’auto-organisation ; comment se mettent en place des comportements complexes comme des problématiques d’optimization dans des colonies de fourmis [40]. Des conférences sont dédiées aux automates cellulaires comme les séries de conférences Automata ou ACRI (Cellular Automata Conference for Research and Industry).

Nous nous intéresserons ici à une autre application des automates cellulaires à savoir dans le domaine de la corrosion. Nous verrons que cette approche s’adapte bien à ce domaine où sont présents une multitude de phénomènes : chimiques, électrochimiques et physiques et qui donnent lieu à des dynamiques complexes.

### **1.2.3 Automates cellulaires pour la corrosion**

Nous donnons ici un bref historique de l’usage de l’approche par automates cellulaires dans le domaine de la corrosion et des différents modèles qui ont mis l’accent sur plusieurs

aspects de la corrosion sans les détailler. Ce résumé s'inspire de la revue publiée par Pérez-Brokate et al. [41].

La modélisation par automates cellulaires a commencé à être appliquée à la corrosion en 1993 par P. Meakin et al. [42]. Ils ont appliqué un modèle à deux dimensions d'automates cellulaires pour étudier la corrosion d'une piqûre. Le modèle inclut les phénomènes de passivation et dissolution de la couche passivante et étudie l'effet de la diffusion des agents corrosifs et de produits de corrosion sur la stabilité de la piqûre. Un modèle toujours à deux dimensions, mais décrivant l'étalement latéral de la piqûre sur la surface a été proposé par Balázs et al. [43] où ils s'intéressent à l'effet des ions en solution sur la morphologie de la piqûre.

En 1996, I. Nainville et al. [44] ont étudié la morphologie, cette fois-ci dans le sens de la profondeur, de la croissance d'une couche d'oxyde de lithium dans une solution corrosive. Ils ont étudié la dépendance de la morphologie de la surface en fonction de la concentration de la solution et du coefficient de diffusion ionique dans la solution. Un premier modèle de corrosion localisée avec des réactions anodiques et cathodiques faisant intervenir des intermédiaires réactionnels et des processus d'adsorption a été présenté par Córdoba Torres et al. [45].

En 2001, A. Taleb et al. [46] ont étudié la formation du film passif à l'interface séparant le métal et la solution. Cette étude est une extension du modèle de croissance Eden [47] mais avec deux fronts en évolution : l'interface métal | oxyde et l'interface oxyde | solution. Les deux interfaces étant couplées par la diffusion d'espèces chimiques. Ils ont discuté des effets du modèle sur la morphologie et la cinétique de croissance des deux interfaces. Ce modèle a été amélioré par J. Saunier et al. en 2004 [48]. Ils ont introduit des probabilités de réaction, ce qui permet de dissocier les temps caractéristiques de diffusion et de réaction. Et introduit le facteur de Pilling Bedworth qui représente le rapport entre le volume de l'oxyde et le volume du métal, l'oxyde étant habituellement plus volumineux que le métal associé [49]. Ce paramètre est important car il conduit à des effets stériques lors de la formation de l'oxyde. En calculant ainsi la rugosité de la surface, ils ont montré que cette dernière augmente si la diffusion est plus rapide.

En 2011, D. Di Caprio et al. [50] ont développé un modèle pour étudier la morphologie du front de corrosion dans le cas de la corrosion par piqûre. Ce type de corrosion est dû

à la présence de défauts dans l'interface métal | solution. Le caractère stochastique de la génération des piqûres justifie l'emploi de paramètres probabilistes dans le modèle. En changeant la valeur de ces derniers, ils ont constaté différentes formes de piqûres (large piqûres ou cavités ou piqûre fines en forme d'aiguille).

La liste des modèles ci-dessus n'est pas exhaustive, plus récemment, étant donné la complexité du phénomène de corrosion bien d'autres phénomènes ont été inclus. On peut citer la diffusion de l'oxygène [51], la présence d'autres métaux dans un alliage [52], la précipitation de sels métalliques [53, 54], l'effet de contraintes [55, 56] ou l'effet d'ions agressifs tels les chlorures [57]. Certains modèles distinguent différentes étapes dans la corrosion comme l'initiation qui précède la propagation d'une piqûre, cette première étape permettant de modéliser une dispersion dans les temps de latence avant l'initiation d'une piqûre [58]. Pour finir, la corrosion inter-granulaire a aussi été étudiée [59–61].

Comme nous avons pu le voir, il existe une littérature variée concernant l'approche de la corrosion par les automates cellulaires. Avant de détailler le modèle que nous allons utiliser, nous donnons quelques arguments généraux qui expliquent l'intérêt pour la modélisation par automates cellulaires dans le domaine de la corrosion. Pour commencer, l'automate cellulaire par le biais des états des cellules permet de représenter les espèces chimiques et aussi leurs transformations par une réaction chimique ou électrochimique. Ces espèces chimiques peuvent être solides ou en solution. En solution, elle pourront typiquement également diffuser et une implémentation de la marche aléatoire dans l'automate cellulaire permet de représenter de manière quantitative la diffusion [62]. Finalement, des réactivités variables tels que l'on trouve en électrochimie en imposant des potentiels électriques peuvent être introduites dans l'automate cellulaire par le biais de probabilités tel que cela a aussi été illustré dans [62]. Ceci montre que l'automate cellulaire va au-delà du simple outil qualitatif décrivant des scénarios, comme cela est généralement admis, mais peut également être utilisé pour des études quantitatives.

## 1.2.4 Modèle

Le modèle que nous allons utiliser dérive du modèle à deux dimensions établi par Vautrin-UI et al. [63,64], et qui a plus récemment été adapté à une description de systèmes à trois dimensions par C.F. Pérez-Brokate et al. [65–67].

La physique du modèle est schématisée figure 1.3, avec des réactions électrochimiques anodiques et cathodiques à des endroits différents, diffusion des ions dans la solution et transfert électronique dans le substrat métallique. Le modèle considère aussi la formation de l'oxyde lors de la corrosion et donc tiendra compte du phénomène de passivation. Dans

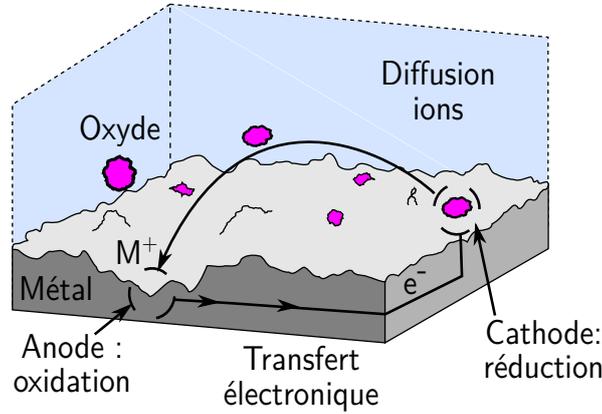


FIGURE 1.3: Processus pris en compte dans le modèle de corrosion.

la solution, la corrosion aqueuse nous amène à considérer les ions  $H^+$  et  $OH^-$  et à tenir compte de l'équilibre acido-basique. Les réactions chimiques considérées sont données dans la première colonne du tableau 1.1 avec leur équivalent dans l'automate cellulaire dans la seconde colonne.

Tableau 1.1: Réactions électrochimiques avec réaction cathodique avec l'hydrogène

Réaction chimique	Règles automate cellulaire	Environnement	Probabilités
Anodique			
$M + H_2O \rightarrow MOH_{aq} + H^+ + e^-$	Métal $\rightarrow$ Acide	Acide, Neutre	$P_{sse}$
$M + OH^- \rightarrow MOH_{solid} + e^-$	Métal + Basique $\rightarrow$ Passif + Neutre	Basique	$P_{sse}$
Cathodique			
$H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$	Surf + Acide $\rightarrow$ Surf + Neutre	Acide, Neutre	$P_{sse}$
$H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$	Surf + Neutre $\rightarrow$ Surf + Basique	Basique	$P_{sse}$
Spatially Joint (SJ) reactions			
$M + H_2O \rightarrow MOH_{aq} + \frac{1}{2}H_2$	Métal $\rightarrow$ Neutre	Acide ou Neutre	$P'_{oxi}, P_{oxi}$
$M + H_2O \rightarrow MOH_{solid} + \frac{1}{2}H_2$	Métal $\rightarrow$ Passif	Basique	1
$MOH_{solid} \rightarrow MOH_{aq}$	Passif $\rightarrow$ Neutre	Acide, Neutre	$P'_{oxi}, P_{oxi}$

Surf = Métal ou Métal passif

- Réactions chimiques

Dans ses travaux, C. Pérez-Brokate s'est intéressé à la réaction cathodique libérant de l'hydrogène. Par soucis de simplification, l'hydrogène n'a pas été représenté dans ce

modèle, même si l'on sait qu'il peut donner lieu à un phénomène de fragilisation du métal. Nous considérerons aussi en un premier temps dans le chapitre 2 la réaction avec l'hydrogène, mais dans le chapitre 3 nous considérerons la réaction cathodique avec l'oxygène.

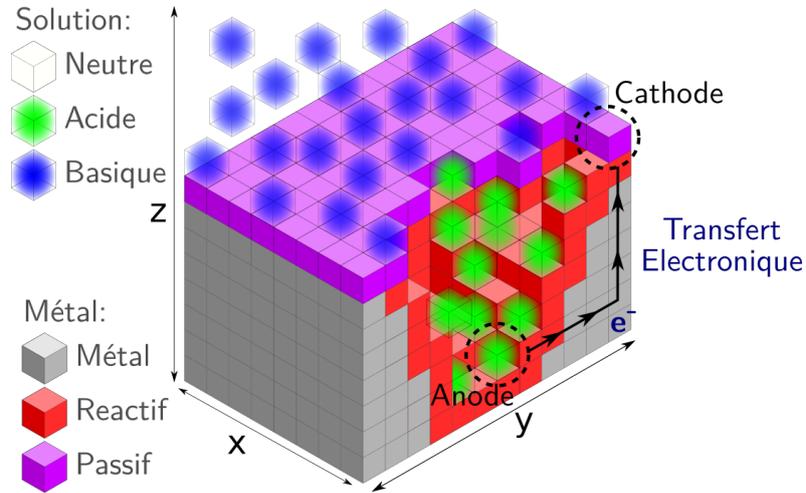


FIGURE 1.4: Représentation du système dans l'automate cellulaire.

Par la suite, pour la lisibilité des figures, les sites de métal en volume et de solution ne seront pas représentés et les sites acides et basiques correspondent respectivement aux ions  $H^+$  et  $OH^-$ , figure 1.4.

Aussi, on notera que la réaction anodique fait intervenir directement le métal dans son bilan, alors que la réaction cathodique nécessite la surface de métal ou d'oxyde comme support entre autre pour le transfert des électrons, mais dans ce cas la surface ne joue pas un rôle dans la chimie du processus.

Les autres caractéristiques du modèle sont :

- Automate probabiliste

Le modèle comporte des paramètres de probabilités qui déterminent l'exécution de certaines règles de transition dans l'automate. Leur nombre était plus important dans le modèle d'origine mais pour simplifier les discussions nous n'en avons retenu que quelques uns, correspondant aux réactions du tableau 1.1. Le paramètre  $P_{sse}$  a été pris comme dans les études précédentes égal à 0.5, il donne les temps relatifs entre la réaction délocalisée et la réaction localisée. On donne aussi des probabilités à la dissolution de la couche passivante, des sites d'oxyde. La dissolution des sites passifs de l'oxyde n'a pas lieu en milieu basique et il n'y a donc pas de probabilité associée. Mais elle peut avoir lieu en milieu neutre avec la probabilité  $P_{oxi}$  et en milieu acide avec la probabilité  $P'_{oxi}$  multipliée

par  $N_{\text{exc}}$ , qui est l'acidité au voisinage calculée comme la différence entre le nombre de sites acides et basiques au voisinage. Ceci rend compte de la dissolution en milieu acide tel que le suggère le diagramme de Pourbaix [68] qui définit la région de stabilité d'un oxyde qui se situe plutôt dans le domaine basique.

- Diffusion

Le modèle décrit des espèces en solution, typiquement les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Ces espèces peuvent réagir entre elles, c'est l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau. En terme d'automate cellulaire, quand deux sites  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  sont voisins on considère qu'ils peuvent se neutraliser et donner un site de solvant neutre. Sachant que nous sommes en solution, pour se rencontrer les sites doivent diffuser et pour cela les sites en solution effectuent des marches aléatoires semblables au mouvement Brownien si ce n'est qu'ici elles ont lieu sur les sites du réseau. La distance parcourue vérifie alors

$$\langle r^2 \rangle = \frac{D}{2d}t \quad (1.5)$$

où  $\langle r^2 \rangle$  est la moyenne du carré de la distance parcourue  $r$ ,  $D$  est le coefficient de diffusion,  $d$  la dimension et  $t$  le temps écoulé depuis le départ où  $r = 0$ . Il a été vu qu'une telle modélisation représente bien le phénomène de diffusion [62].

- Connectivité

Une autre caractéristique du modèle est de considérer des réactions anodiques et cathodiques en des endroits différents mais cela nécessite de vérifier qu'il y ait un chemin permettant le transfert d'un électron à travers la couche métallique. Pour cela à deux dimensions, on peut appliquer l'algorithme de Hoshen-Kopelman pour obtenir une liste de tous les "îlots", composantes métalliques connexes. Les réactions anodiques-cathodiques ne se faisant alors que pour des sites d'un même ensemble connexe. Mais cet algorithme est difficile à transposer dans l'espace à trois dimensions, des problèmes de temps calcul et d'espace mémoire doivent être résolus. En particulier, il est nécessaire de paralléliser l'algorithme pour avoir des temps de calcul raisonnables, ce qui s'avère complexe. C'est pourquoi le problème a été simplifié, on ne détermine qu'une composante connexe qui est le bloc métallique principal. Pour ce bloc principal, typiquement celui qui est attaché au reste du métal en volume, on utilise ce que l'on appelle le "burning algorithm" [69]. Comme son nom l'indique, il s'agit de trouver les sites connectés en cherchant de proche

en proche comme s'il y avait un feu qui se propageait. Typiquement, le feu ne pouvant pas se propager aux composantes non connectées. Cette opération peut être plus facilement parallélisée. Par contre les nombreux petits ensembles connexes issus de la corrosion qui se détachent de la surface, ne sont pris en compte que globalement comme ne faisant pas partie du bloc principal et sont dissous avec une probabilité qui a été choisie ici égale à 1. C'est-à-dire que toute composante métallique ne faisant pas partie du bloc principal est dissoute après sa formation.

### 1.2.5 Grandeurs étudiées

Dans ce qui suit, nous calculerons différentes grandeurs.

- Connaissant le nombre de sites métalliques oxydés, il est possible de savoir combien d'électrons sont impliqués et donc de suivre le courant électrique. C'est ce que nous verrons dans le chapitre 2, cela permet de discuter par exemple des écarts à la loi de Faraday [70].

- S'agissant de corrosion, on pourra considérer la quantité de matériau consommé en regardant la hauteur ou profondeur moyenne du front de corrosion, ceci diffère de la composante purement Faradique dans la mesure où la surface est composée à la fois de métal et d'oxyde.

- Finalement, en considérant la dérivée par rapport au temps de la hauteur de corrosion, on obtient la vitesse de corrosion, grandeur qui intéresse habituellement les ingénieurs.

## 1.3 Précédentes applications et résultats du modèle

Le modèle ci-dessus a été appliqué par C.F. Pérez-Brokate a différentes situations. Il a étudié en particulier : la corrosion d'une surface non protégée en contact avec un électrolyte, la corrosion dans une cavité recouverte par une couche isolante (corrosion occluse) et finalement la corrosion dans le cas d'une surface totalement passivée en présence d'un défaut qui met le métal directement en contact avec la solution (corrosion par piqûre). Dans tous les cas, il a utilisé le même modèle et en a changé uniquement l'état initial, figure 1.5.

L'étude de ces différents cas lui a permis de mettre en évidence différentes propriétés

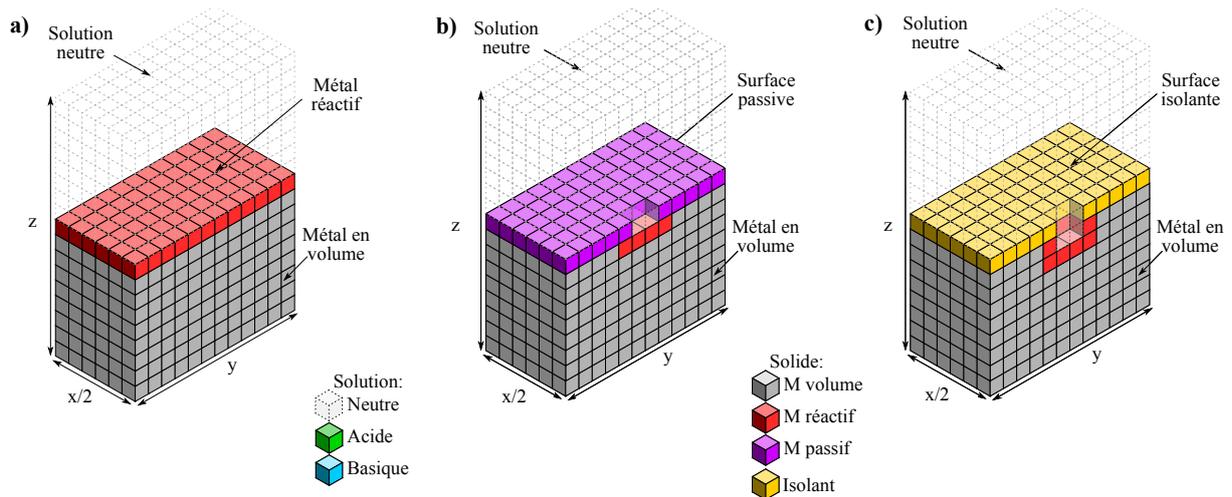


FIGURE 1.5: Coupe dans la couche métallique de la configuration initiale avec a) la surface métallique nue, b) la surface passivée avec un défaut et c) la surface protectrice isolante avec un défaut.

observées expérimentalement, comme par exemple l'effet *chunk* (voir ci-dessous), des différences de rugosité des surfaces métalliques ou la formation de couches d'oxyde stables à l'entrée de cavités corrodées.

### 1.3.1 Corrosion généralisée et corrosion localisée.

Dans le cas de la corrosion généralisée à partir d'une surface métallique nue, voir état initial figure 1.5a, il a obtenu une évolution de la corrosion comme présenté figure 1.6a. Il a ainsi observé une transition d'un régime de corrosion généralisée vers un régime de corrosion localisée au cours duquel se forme une large péninsule d'oxyde sur la surface métallique qui peut in fine se détacher. Cette dernière peut rester stable en milieu basique mais en général fini par se dissoudre dans la solution. Ce processus illustre bien ce que l'on appelle dans la littérature l'effet *chunk* [71]. Il s'agit d'un écart à la loi de Faraday où une partie de la matière est perdue par détachement et non pas par bilan électrochimique. Cette étude a aussi permis de montrer, que la transition vers le régime de corrosion localisée, s'accompagne d'une séparation de phase dans la solution avec l'apparition de zones acides et de zones basiques. L'apparition du régime de corrosion localisée entraîne un accroissement de la vitesse de corrosion que l'on peut expliquer par ce que l'on pourrait appeler un comportement autocatalytique des ions  $H^+$ . Ces derniers sont formés lors de la réaction anodique et maintiennent la surface métallique nue et donc réactive, en

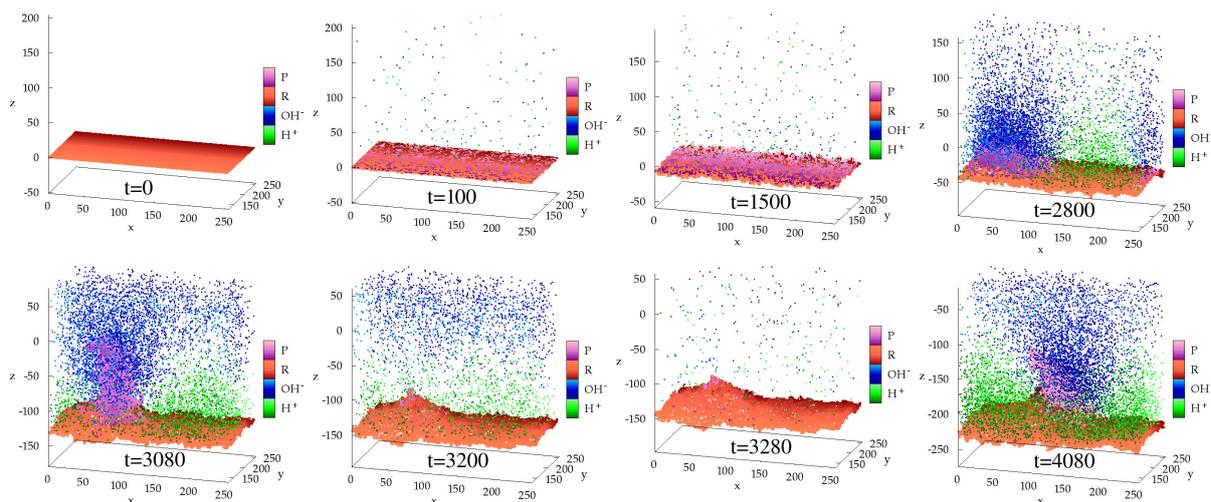


FIGURE 1.6: Evolution du front de corrosion à partir de la surface métallique nue aux pas de temps indiqués sur la figure. Corrosion généralisée pour  $t < 1500$  suivie de corrosion localisée avec formation d'une péninsule recouverte d'oxyde et détachement de la péninsule à  $t = 3200$  et formation d'une nouvelle péninsule. Notons que les conditions périodiques sont appliquées dans le plan horizontal.

empêchant la formation de la couche passivante.

Le rôle de la séparation des réactions électrochimiques (anodiques et cathodiques) a aussi été étudié dans le cas d'une corrosion par piqûre et dans le cas de la corrosion occluse.

### 1.3.2 Corrosion par piqûre.

Dans le cas de la corrosion, par piqûre en partant d'une surface totalement passivée mais présentant un défaut dans la couche passivante, voir figure 1.5b, la séparation des réactions électrochimiques (anodiques et cathodiques) se traduit par des réactions anodiques à l'intérieur de la piqûre avec des ions  $H^+$  qui se retrouvent confinés.

Comme on le présente dans la figure 1.7, la piqûre devient alors acide, avec absence de passivation en son sein. Alors que la couche passivante initiale reste stable, du fait de la réaction cathodique à l'extérieur, qui promeut une basification du milieu et permet la formation d'un opercule protecteur couvrant la piqûre et la séparant de la solution. Ceci maintient la séparation des zones acides et basiques. Ce type de morphologie a été observé expérimentalement par S.M. Ghahari et al. [72]. Dans la figure 1.8, un opercule est visible séparant l'intérieur et l'extérieur de la cavité.

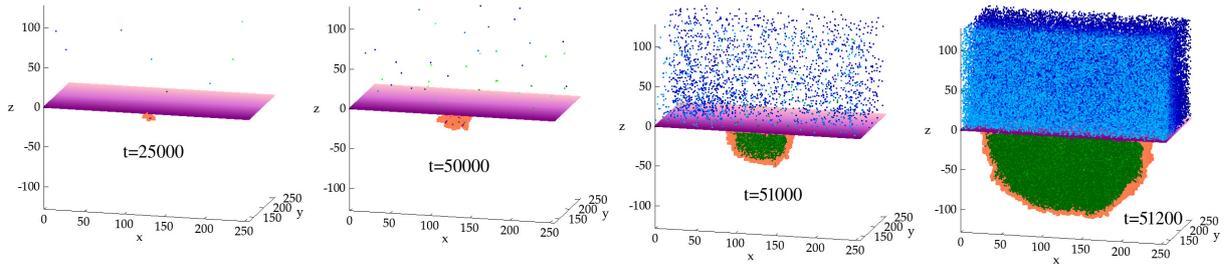


FIGURE 1.7: Evolution d'une piqûre à partir d'une surface métallique avec un défaut dans la couche passive comme illustré figure 1.6b avec le même code couleurs.

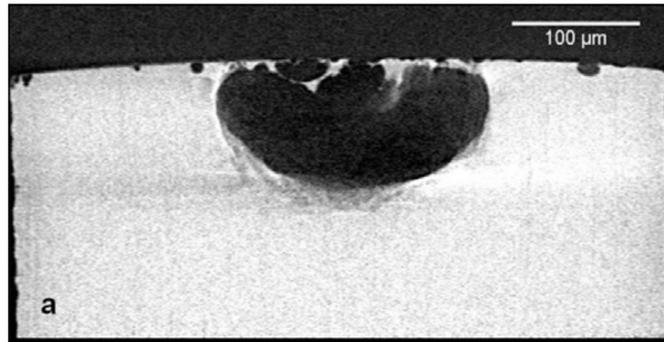


FIGURE 1.8: Section verticale d'un piqûre dans de l'acier inoxydable 304 dans une solution 1M de NaCl par polarisation galvanostatique à  $500\mu A$  [72].

### 1.3.3 Corrosion occluse.

Finalement, le cas de la corrosion occluse a également été considéré en partant de l'état initial figure 1.5c. Dans ce cas, il s'agit d'un défaut dans la surface protectrice non conductrice, typiquement une couche de peinture, qui met le métal en contact avec la solution. On observe dans ce cas une corrosion occluse sous la couche de peinture. Après un temps de latence, le système évolue vers un régime de corrosion localisée avec l'apparition dans la cavité d'une région acide fortement corrodée à côté, d'une région basique où la corrosion se fait beaucoup plus lentement. La région acide est au voisinage du métal nu alors que la région basique est proche du métal passivé, voir figure 1.9. Cette dernière région passivée à une interface rugueuse. Ceci est observé expérimentalement dans le cas de la corrosion de l'aluminium pour une cavité bidimensionnelle [73]. Dans la figure 1.10, on observe les étapes (cercles concentriques) de développement de la piqûre. Au fur et à mesure, dans la partie rugueuse, on peut observer que la corrosion est arrêtée ce qui est bien cohérent avec un phénomène de passivation.

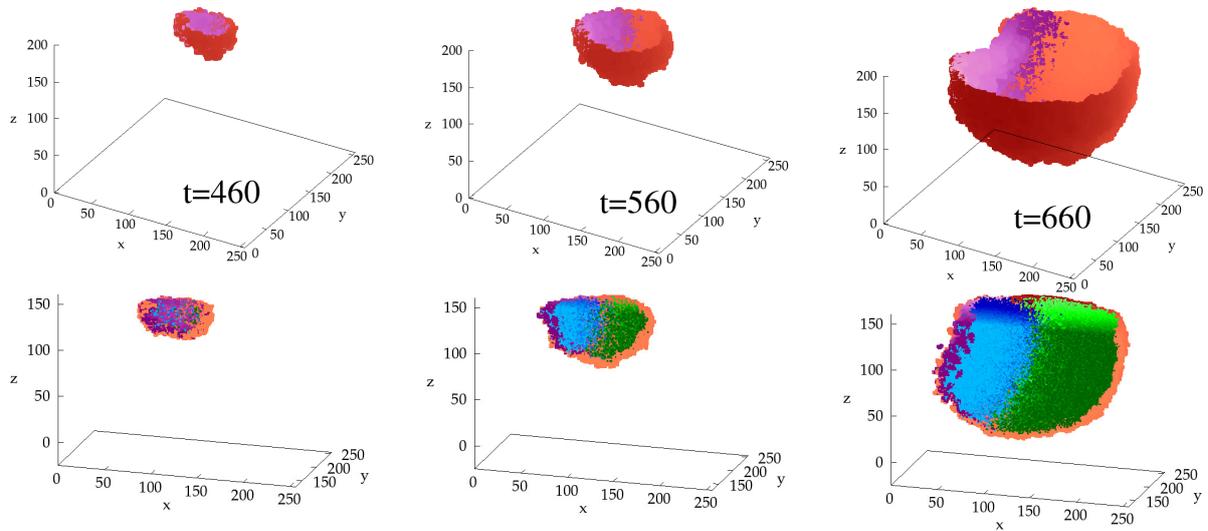


FIGURE 1.9: Images d'une corrosion ocluse, en fonction du temps, la couche isolante et les sites du bulk métalliques ne sont pas représentés. La première ligne : avec seulement présentation des sites métalliques et oxydes. La deuxième ligne avec la représentation également des sites acides et bases. Code couleur comme dans la figure 1.6.

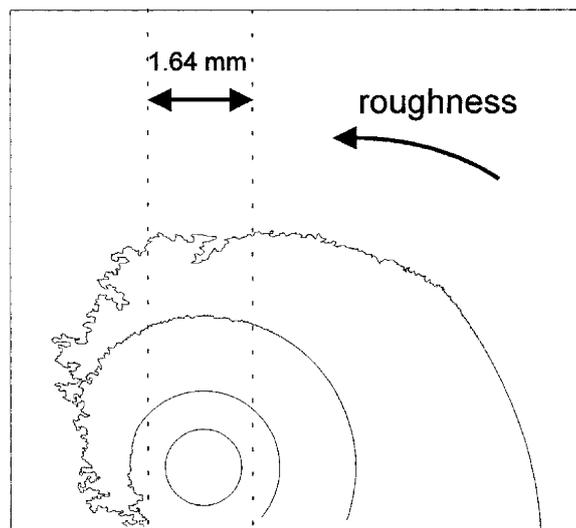


FIGURE 1.10: Différentes étapes dans la croissance d'une piqûre dans l'Al [73].

Finalement, on présente dans la figure 1.11, l'évolution de la profondeur de corrosion ou du rayon de la cavité au cours du temps pour les trois types de corrosion : généralisée, corrosion par piqûre et corrosion dans une cavité. On observe dans les trois cas que l'accélération la corrosion correspond à la séparation de phases acido-basiques qui est due à la séparation spatiale des réactions électrochimiques (anodiques et cathodiques) en surface. Ce comportement est caractéristique de la transition vers un régime de corrosion

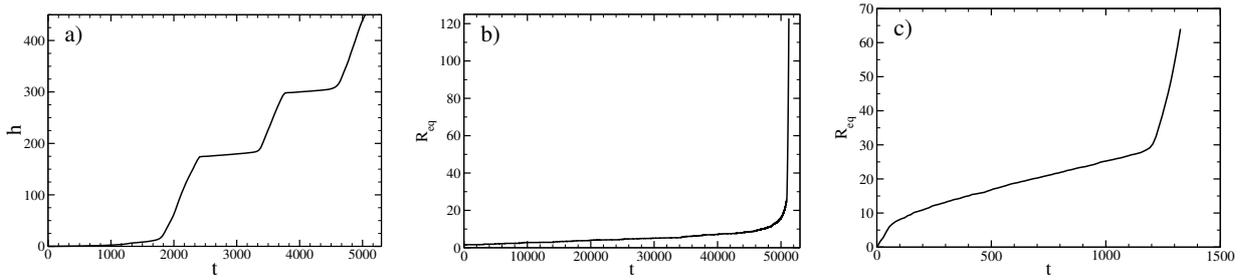


FIGURE 1.11: Evolution de a) la hauteur moyenne dans le cas de la surface nue (l'axe des hauteurs est dirigé dans le sens négatif celui de la corrosion), b) du rayon de la piqûre ou c) du rayon de la cavité de la corrosion occluse.

localisée.

Une grandeur qui a aussi été étudiée est la rugosité de l'interface métallique. Cette grandeur est liée aux aspects morphologiques. C. F. Pérez a montré, de manière générale, que les zones anodiques en contact avec la solution acide sont peu rugueuses, ce qui contraste avec les zones basiques au voisinage de la surface passivée qui sont très rugueuses. La corrosion se faisant, dans ces zones, dans les interstices, sur les sites n'ayant pas été passivés. Et même en présence d'une couche passivante, s'agissant d'un système dynamique, il peut y avoir une alternance d'évènements de dépassivation et repassivation locaux.

Ces différents résultats montrent l'existence d'un fort couplage entre les propriétés de la solution et l'état de la surface métallique et que leurs propriétés conditionnent la vitesse de corrosion.

# Chapitre 2

## Cinétique et Morphologie

### Sommaire

---

2.1	Effet de la passivation partielle de la surface . . . . .	<b>29</b>
2.1.1	Réseau . . . . .	29
2.1.2	Corrosion d'une surface partiellement passivée . . . . .	30
2.2	Effet de la taille . . . . .	<b>33</b>
2.2.1	Taille et stabilité des motifs . . . . .	33
2.2.2	Les différents régimes dans la corrosion . . . . .	36
2.3	Effet de la densité des oxydes . . . . .	<b>38</b>
2.4	Stabilité de l'oxyde en milieu neutre . . . . .	<b>39</b>
2.5	Conclusion . . . . .	<b>42</b>

---

Le modèle présenté précédemment se caractérise par une séparation de zones anodiques et cathodiques sur le métal et de zones acides et basiques en solution avec un fort couplage entre état de surface passivé ou pas et propriétés en solution. Il est alors légitime de se demander que se passerait-t-il si l'on était capable d'orienter l'évolution du système, en imposant dans l'état initial une passivation partielle et non homogène de la surface.

- Est-ce qu'une passivation partielle si possible structurée va engendrer une séparation organisée en régions acides et basiques en solution ou pas ?
- Quel sera l'effet du taux de recouvrement en zones oxydées sur l'évolution du processus de la corrosion ?
- Existe-t-il une dimension caractéristique de ces zones oxydées séparant des comportements différents du système ?

Pour répondre à ces questions, on étudiera dans ce chapitre l'effet de motifs d'oxyde de différentes tailles et densités initialement répartis sur une surface métallique, sur la cinétique de corrosion et les propriétés de rugosité. Notre hypothèse est qu'il est possible, par une inhomogénéité initiale de la surface, d'induire une inhomogénéité spatiale des réactions électrochimiques et par conséquent des propriétés de la solution et d'étudier comment le système évolue au cours du temps. Ci-dessous nous étudierons la corrosion d'une surface présentant une surface initiale partiellement recouverte d'oxyde. Nous regarderons l'effet du taux recouvrement initial par l'oxyde, en considérant deux types de modifications : en conservant le nombre de disques initiaux d'oxyde mais en variant leurs dimensions ou en considérant des disques de rayon donné mais en variant leur nombre.

## 2.1 Effet de la passivation partielle de la surface

### 2.1.1 Réseau

Nous mettons en œuvre le modèle par des simulations par automates cellulaires pour de grands réseaux comportant  $2048 \times 3544 \times 544$  cellules. La cellule est un cube de dimension latérale  $a = 10\mu m$ . L'étendue du réseau voisine la limite imposée par le code qui est de  $2^{32}$  cellules. Le système a des dimensions horizontales plus larges que la hauteur pour permettre de simuler un large éventail de tailles et densités de répartition initiale de l'oxyde en surface. La dissymétrie entre les deux dimensions horizontales est due au fait

que sur la surface on veut poser des motifs d'oxydes sous forme de disques de rayon  $R_M$  formant un pavage triangulaire à 2D comme l'on peut le voir à  $t = 0$  sur la figure 2.1. Dans cette étude, nous fixons le rapport entre le temps de corrosion élémentaire  $\Delta t_{corr}$  d'un site et le temps de diffusion  $\Delta t_{diff}$  par le paramètre  $N_{diff} \geq 1$  [65] :

$$\Delta t_{corr} = N_{diff} \Delta t_{diff} \quad (2.1)$$

Dans la suite, nous donnerons le temps en unité d'un évènement de corrosion de la simulation, donc dans un pas de temps de simulation nous aurons  $N_{diff}$  pas de diffusion.

## 2.1.2 Corrosion d'une surface partiellement passivée

Nous avons vu dans le chapitre et études précédentes [66], que la corrosion d'une surface de métal nue est initialement généralisée sur toute la surface et donc les réactions anodiques et cathodiques ont lieu, du moins au début, sur toute la surface. Par contre, pour une surface partiellement passivée telle que nous proposons, nous avons dès le début une inhomogénéité d'état de la surface. Les réactions anodiques n'auront lieu que sur le métal non recouvert par l'oxyde, alors que les réactions cathodiques peuvent avoir lieu sur la totalité de la surface métallique à savoir métal et oxyde.

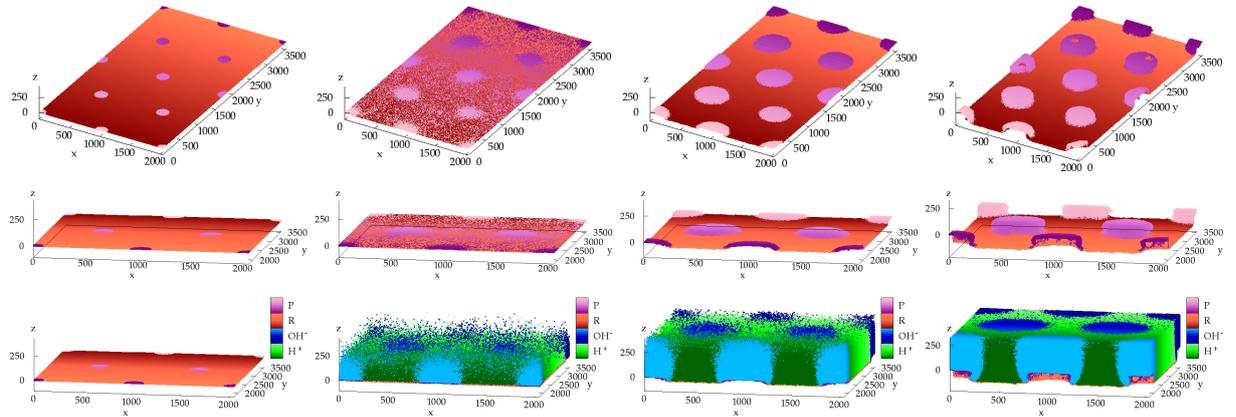


FIGURE 2.1: Evolution du processus de la corrosion pour une surface partiellement protégée par des motifs d'oxydes de rayons  $R_M = 100$ . Les couleurs correspondent à : violet pour  $P$ , rouge briques pour  $M$ , bleu pour  $\text{OH}^-$ , vert pour  $\text{H}^+$ .

Avant d'étudier systématiquement les effets du recouvrement de l'oxyde sur la surface initiale, nous illustrons le scénario de la corrosion pour une surface initialement recouverte

de disques d'oxyde de rayon de taille  $R_M = 100$  en unité de réseau et disposés sur une réseau triangulaire, tel qu'on peut le voir sur la figure 2.1. Au début du processus de corrosion, la solution est neutre et les réactions anodiques peuvent alors conduire à la formation de sites d'oxyde sur le métal non protégé. C'est ce que l'on observe dans la Fig. 2.1, à  $t = 100$ . Dans cette figure, on présente l'état de la surface métallique et aussi de la solution au cours du processus de corrosion pour différents pas de temps. Sur les deux premières lignes de la figure, on ne montre que les sites métalliques et les sites oxydes de la surface réactive avec deux perspectives différentes. Dans la dernière ligne, on rajoute l'état de la solution, en représentant également les sites acides et basiques.

Au départ, la solution est neutre, progressivement, les réactions cathodiques sur les motifs d'oxyde conduisent à un excès d'ions  $\text{OH}^-$  ce qui entraîne une basification de la solution au voisinage. Cet environnement stabilise les oxydes qui ne peuvent se dissoudre que dans des milieux acides ou neutres, comme on le voit dans la figure 2.2, où on présente le diagramme de Pourbaix de l'oxyde de fer : le  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  [68].

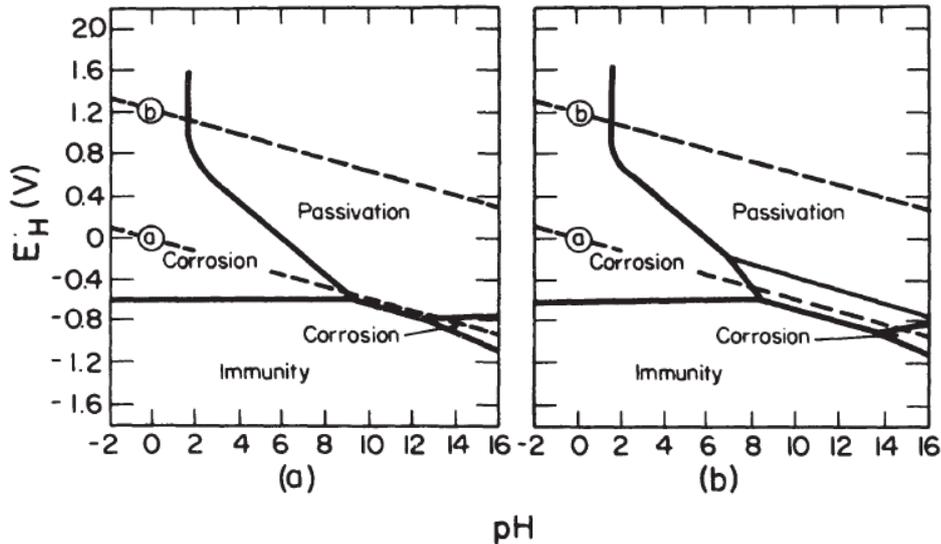


FIGURE 2.2: Diagramme de Pourbaix de l'hématite [68]. On peut observer dans le diagramme potentiel-pH, les zones où la couche passivante est stable.

Sur le métal, on peut avoir les deux demi-réactions électrochimiques, anodiques et cathodiques, avec la production respectivement d'ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Même si la dissymétrie est principalement due aux surfaces non passivées ne pouvant accueillir que la réaction anodique, la dissymétrie se retrouve aussi sur les sites cathodiques car dans le calcul nous

veillons scrupuleusement à ce qu'il y ait équilibre entre réactions anodiques et cathodiques pour équilibrer les transferts de charge et donc équilibrer aussi le nombre d'ions  $H^+$  et  $OH^-$ . Un excès de  $OH^-$  au voisinage des surfaces avec oxyde est donc lié à un défaut sur les zones initialement non protégées. Ce déséquilibre s'atténue en solution au cours du temps du fait de la réaction de neutralisation entre les ions  $H^+$  et  $OH^-$  en solution. Mais l'on observe que cette neutralisation est généralement bien plus lente qu'attendu dès lors que des zones distinctes acides et basiques se forment. Car la neutralisation procède de la zone interfaciale entre ces zones, là où les espèces se rencontrent, hors cette région est commensurable à une surface, ce qui fait que la réaction a une cinétique beaucoup plus lente qu'attendue si on raisonne en théorie de champ moyen en volume [74–77].

À ce stade, les régions recouvertes d'oxyde restent protégées ou passivées. Alors que le métal, qui est en contact avec la solution acide, se corrode rapidement et en profondeur dans les zones entre les motifs recouverts d'oxyde laissant ces derniers par contraste croître en dépassant le niveau du métal pour former des sortes de plots. On observe la croissance de ces plots.

Comme on peut le voir sur la Fig. 2.1 pour  $t \geq 200$ , l'inhomogénéité à la surface et celle en solution sont fortement corrélées. La dissymétrie en solution stabilise l'inhomogénéité sur la surface qui en retour renforce l'inhomogénéité en solution. Nous pouvons penser à un processus autocatalytique entre les sites du métal et la solution acide. C'est ainsi que se forment des zones clairement acides entre les plots et basiques au-dessus des plots. On peut aussi observer en passant de  $t = 100$  à  $t = 200$ , que la surface métallique, parsemée d'oxyde formés au début du processus, quand la solution est globalement neutre, est comme *nettoyée* de ces petites taches d'oxyde par le milieu très acide en solution qui les dissout localement. L'émergence de cylindres d'oxydes, Fig. 2.1, à  $t=300$ , ressemble à l'émergence de péninsules protégées par la solution basique dans le cas de la corrosion d'une surface nue (corrosion généralisée) ainsi qu'étudiée dans [66].

Dans la figure 2.4, on présente la densité de courant pour la surface nue et pour celle avec des disques d'oxyde de rayon  $R_M = 100$ . Le courant  $I$  sera défini par comme le nombre de sites corrodés par unité de pas de temps de corrosion. On voit que la densité de courant est très faible au départ et le reste pour le premier régime où on a formation de sites d'oxyde sur toute la surface dû à la neutralité de la solution. Dès lors que l'on a une

séparation de régions acido-basiques en solution, avec une corrosion en profondeur entre les cylindres d'oxyde, la densité de courant augmente brusquement. On constate également que la transition se fait plus tôt pour la surface avec oxyde. Ceci montre qu'en raison de la passivation partielle avec une répartition structurée, on oriente bien l'évolution de la corrosion vers un régime de corrosion localisée, avec des disques d'oxyde bien définis et une surface métallique nettoyée (absence d'oxyde) entre les motifs avec des régions acides et basiques en solution bien séparées.

## 2.2 Effet de la taille

Dans cette section, nous étudierons la réponse du système, de manière plus systématique, pour des motifs initiaux de disques d'oxyde de rayon initial  $R_M$  différents.

### 2.2.1 Taille et stabilité des motifs

Pour de faibles rayons  $R_M = 40$ , la basification de la solution au voisinage des disques n'est pas suffisante devant la diffusion des ions  $\text{OH}^-$  qui vont se neutraliser avec les ions  $\text{H}^+$  et les disques se trouvent rapidement dissous. Ensuite, on peut avoir une reformation de plusieurs motifs d'oxydes distribués à la surface du métal mais avec une distribution spatiale qui n'est plus nécessairement celle régulière initiale mais de manière plus aléatoire sur la surface. C'est ce que l'on observe dans la Fig. 2.3 pour  $R_M = 40$  où l'on voit que quelques uns des disques initiaux sont dissous.

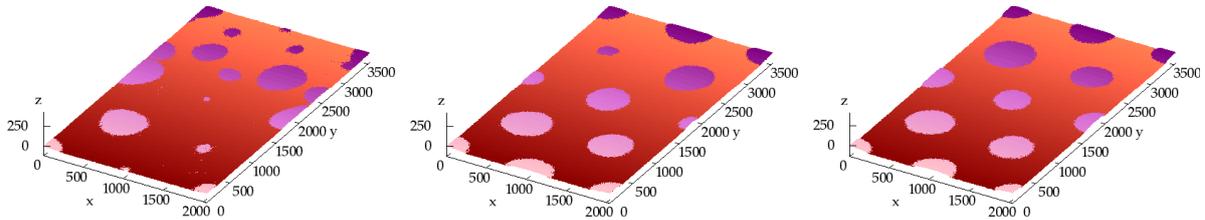


FIGURE 2.3: Etat de la surface au cours du processus pour différentes valeurs du rayons de motif  $R_M$ .

Pour  $R_M = 80$ , le système maintient les positions initiales des disques d'oxyde et tous les disques sont de taille similaires et relativement stables en fonction des paramètres probabilistes, de  $N_{\text{diff}}$  et du temps du processus de corrosion. Le taux de recouvrement

initial de l'oxyde sur la surface peut être calculé comme étant  $\frac{\pi R_M^2 \times N_M}{N_X \times N_Y}$  où  $N_M$  est le nombre de disques d'oxyde de rayon  $R_M$  et  $N_{X,Y}$  sont les deux dimensions horizontales de la surface.

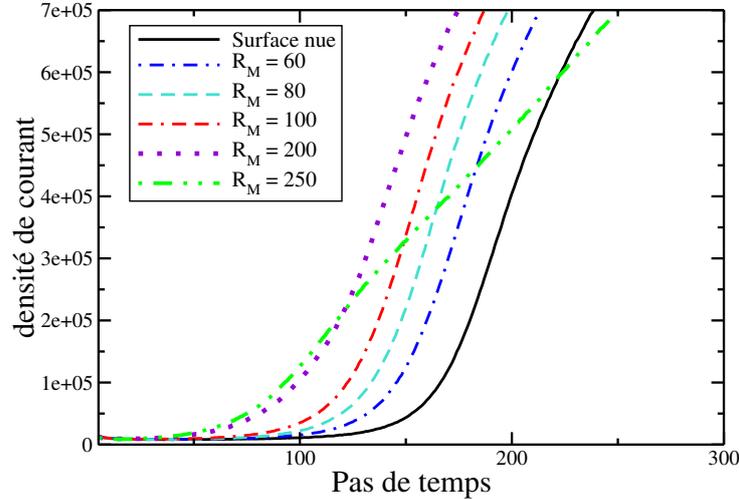


FIGURE 2.4: Densité de courant en fonction du temps pour différentes valeurs de  $R_M \leq 250$ .

Sur la figure 2.4, on présente le courant dans le cas de différents rayons. On observe que lorsque les disques d'oxyde ont un rayon  $R_M < 250$ , on accélère le régime de la corrosion par rapport au cas de la surface initialement nue. Plus la taille du rayon du motif augmente, plus la densité de courant augmente jusqu'à atteindre des rayons d'environ  $R_M = 250$  à partir de là le régime s'inverse.

Sur la figure 2.5, pour  $R_M = 450$ , on observe que le courant devient inférieur à celui de la surface métallique non-protégée. Enfin, pour un grand rayon typiquement  $R_M = 511$ , lorsque les disques se touchent presque, le pourcentage de recouvrement du métal par l'oxyde est alors approximativement de 90% comme on peut le voir dans la figure 2.6. Avant la séparation en solution acido-basique, le courant est très faible et l'on réussit à garder la passivation à la surface pour des temps assez longs. Mais la petite surface métallique entre les plots va finalement être un lieu où se concentrent les ions  $H^+$  et où la corrosion deviendra de plus en plus forte. Ceci fini par corroder les disques d'oxyde.

Au cours du processus de corrosion, quelque soit le rayon initial du motif déposé, on observe une évolution du rayon des disques d'oxyde avec une tendance à se stabiliser à une valeur critique  $R_C \approx 250$ . Si le motif a un rayon initial  $R_M < R_C$ , le motif grandit jusqu'à

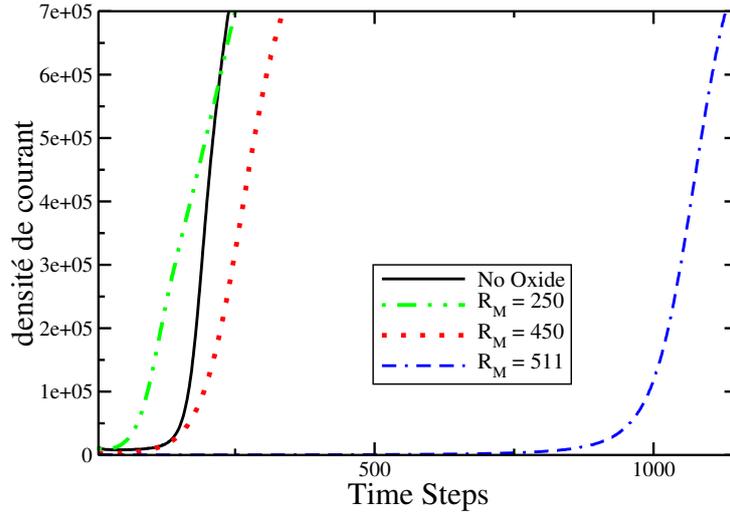


FIGURE 2.5: Densité de courant en fonction du temps pour différentes valeurs de  $R_M \geq 250$ .

atteindre la valeur  $R_C$ , suit alors une croissance suivant l'axe vertical avec une corrosion en profondeur dans les régions entre les disques ce qui conduit à la formation de colonnes verticales. Inversement, si le rayon initial est supérieur à  $R_C$ , le régime de corrosion est plus long que pour la surface non protégée, il s'agit du phénomène de passivation usuel et les motifs restent longtemps stable avec leur environnement basique. Le rayon des disques finit par diminuer pour tendre vers la valeur critique  $R_C$  du à la concentration des ion  $H^+$  entre les disques comme mentionné ci-dessus. Cette première phase peut être assez longue, comme c'est le cas pour des disques de rayon  $R_M = 511$  où l'accroissement du courant et la séparation des zones acido-basiques n'a lieu que vers  $t = 1000$ , voir figure 2.5.

Dans tous les cas, la croissance verticale des colonnes ou plots ne continue pas indéfiniment car ces derniers sont progressivement corrodés à leur base et cette base peu rétrécir jusqu'à ce que le plot finisse par se détacher. C'est ce que l'on commence à observer sur la figure 2.6 pour les temps longs. Cela rappelle l'effet chunk.

La figure 2.7 montre l'évolution du nombre de sites d'oxyde  $n_{ox}$  en fonction du temps de corrosion. Ceci nous donne une information sur le taux de recouvrement de la surface. On remarque trois régimes dans l'évolution du nombre d'oxyde pour les différentes tailles de motifs d'oxyde qui sont détaillés ci-dessous.

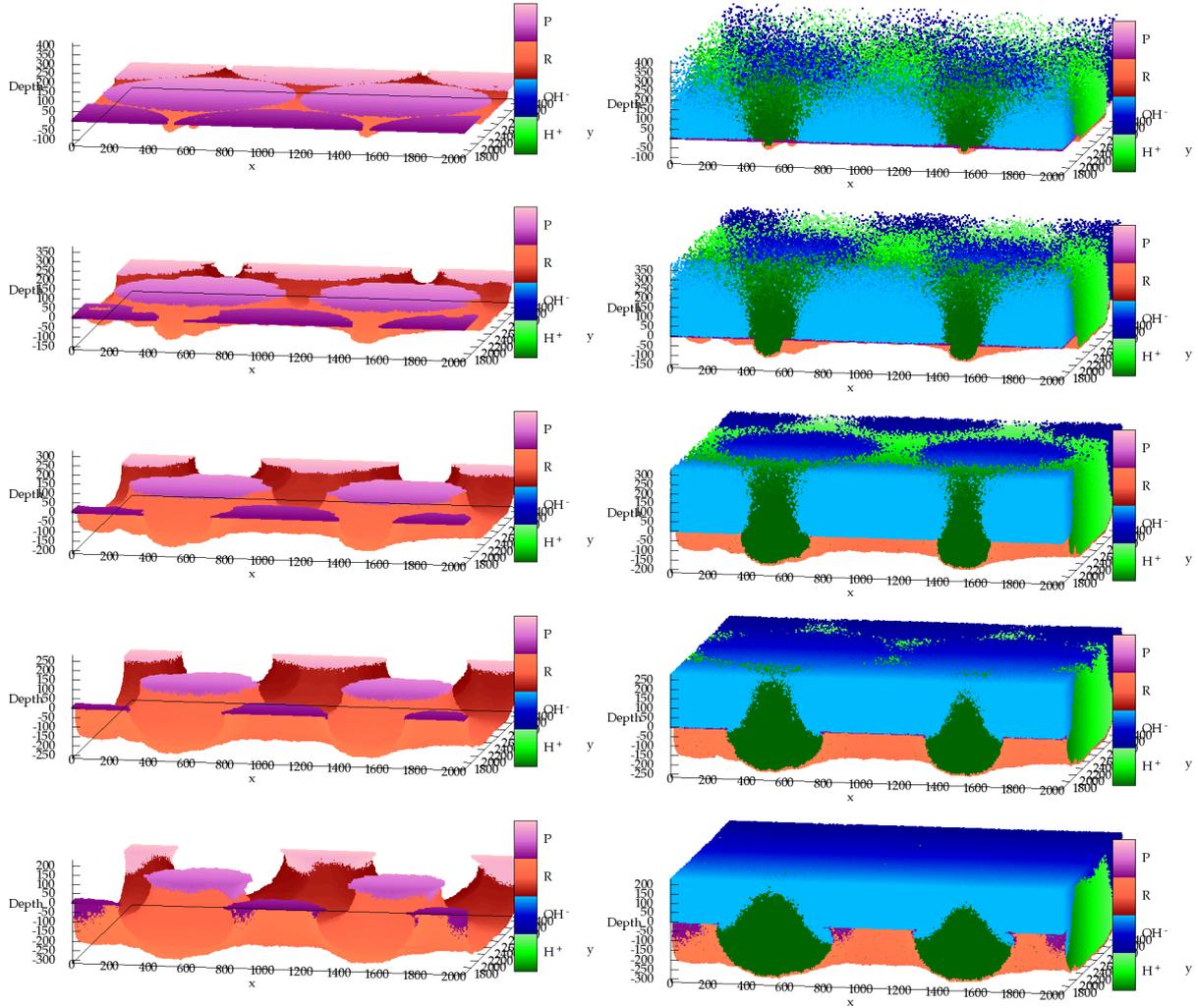


FIGURE 2.6: Evolution de la surface métallique protégée à 90% au cours du temps.

## 2.2.2 Les différents régimes dans la corrosion

### Formation de l'oxyde

Pour  $R_M < 100$ , au début du processus de corrosion, on observe dans la figure 2.1 que la formation d'oxydes est répartie sur toute la surface du métal nu, et le nombre de sites d'oxyde augmente avec le temps, figure 2.7. La durée de ce régime diminue en augmentant  $R_M$ . La fin de ce premier régime, correspond au changement de la pente de la courbe représentant le nombre de sites d'oxyde en fonction du temps Fig. 2.7. Le nombre de sites d'oxyde commence à décroître dès que la séparation de phase acido-basique commence et ceci correspond à l'augmentation de la densité de courant dans la figure 2.4.

Donc pour  $R_M < 250$ , la séparation acido-basique est facilitée plus  $R_M$  est grand. Pour des rayons de motifs  $R_M > 250$ , la croissance des motifs d'oxyde change. Dans ce

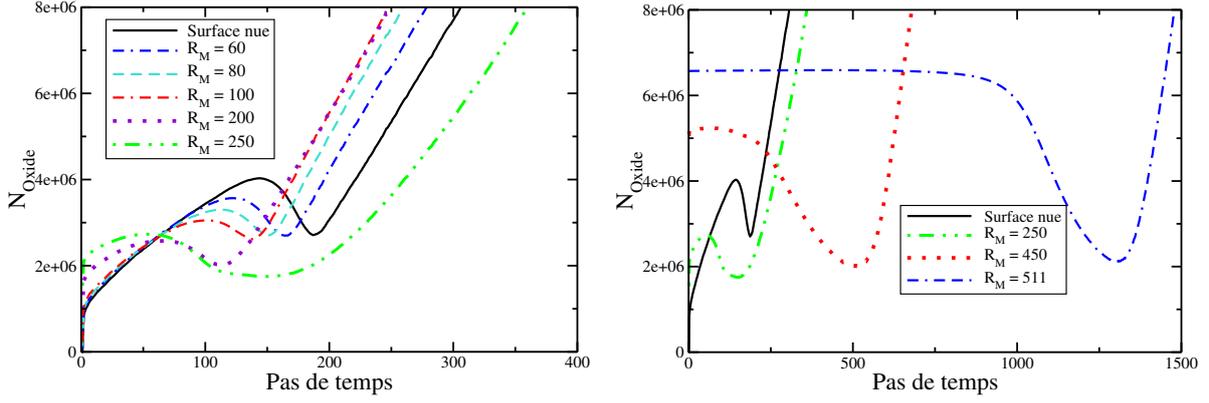


FIGURE 2.7: Nombre d'oxydes  $n_{ox}$  en fonction du temps pour différentes valeurs de rayon de motif  $R_M$  identiques aux figures 2.4 et 2.5.

cas plus  $R_M$  augmente, plus le taux de croissance diminue, et il disparaît même pour la plus grande valeur  $R_M = 511$  où les motifs d'oxyde sont quasiment stables. La transition vers un régime de séparation acido-basique est retardée. On semble se rapprocher d'un comportement de passivation usuel. Plus on passive initialement, plus longtemps le système reste d'un régime de corrosion lente.

### Nettoyage de l'oxyde

Après le premier régime, la structure initiale de la surface induit la séparation acido-basique en solution avec une solution basique au dessus des motifs d'oxyde et une solution acide entre eux. Dans les régions acides, l'oxyde sur la surface n'est pas stable et se dissout en laissant une surface métallique propre sans oxydes autour des motifs. Cela correspond à la diminution du nombre d'oxydes visibles sur la figure 2.7 jusqu'à ce qu'ils atteignent un minimum. A ce minimum, nous pouvons estimer la taille des disques, la surface métallique entre les motifs est nettoyée d'oxydes et reste seulement autour de la région des disques initiaux. Pour  $R_M < 100$ , ce minimum est approximativement le même quelque soit  $R_M$  et correspond à des rayons de disque équivalent à 320. Pour  $R_M > 200$  le minimum correspond à des disques de rayon 260. Dans les deux cas, la valeur est du même ordre de grandeur que  $R_C$ , quoique un plus grande. Ceci est du au fait que dans la valeur du rayon équivalent sont comptés aussi les sites oxyde sur la surface latérale qui apparaissent lors de la formation des colonnes.

## Croissance de l'oxyde

Dans le dernier régime, le nombre d'oxydes augmente. Cela correspond à la croissance des cylindres avec de nouveaux oxydes latéraux. On remarque d'après la figure 2.7, que le taux de croissance est pratiquement identique, pour les rayons  $R_M < R_C$ . Ceci s'explique par le fait que quelque soit la valeur du rayon initial des motifs déposés, ils finissent par atteindre la valeur critique  $R_C$  et ensuite ils se développent dans la direction verticale comme des cylindres ayant le même rayon  $R_C$ . Cela est également vrai pour les rayons initiaux  $R_M > R_C$ , où les disques se rétrécissent vers la valeur  $R_C$ , mais le taux de croissance initial de ce régime est plus lent du à l'absence d'oxydes latéraux pendant une long laps de temps.

## 2.3 Effet de la densité des oxydes

Une autre manière de varier le taux initial de passivation de la surface consiste à changer la densité des motifs d'oxydes pré-déposés. Dans cette partie, nous avons modifié le taux de recouvrement de la surface métallique en changeant le nombre de motifs initialement déposé autrement dit leur densité. Un exemple est donné dans la figure 2.8.

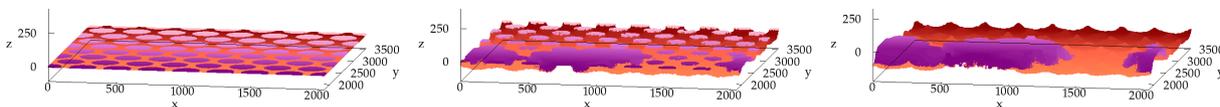


FIGURE 2.8: Evolution du processus de corrosion d'une surface avec 128 motifs de rayon initial  $R_M = 100$ .

Dans la figure 2.9, nous avons calculé la densité de courant pour un nombre initial de motifs différent. On observe un effet non linéaire de la densité. Pour un nombre de motif initial  $N_M = 8$ , le courant est plus élevé que celui de la surface non protégée. Puis le courant diminue pour des valeurs plus élevées de la densité de motifs. A titre de comparaison, le taux de recouvrement pour 128 disques initiaux et pour le même rayon,  $R_M = 100$ , correspond approximativement au cas de 8 motifs initiaux et  $R_M = 400$ . On est donc bien dans les deux cas dans le régime où il y a eu retournement du comportement et dans le cas où le courant diminue quand le rayon augmente ( $R_M > 250$ ) et ici, où le courant diminue quand le nombre de motifs augmente. On a donc similitude avec le comportement

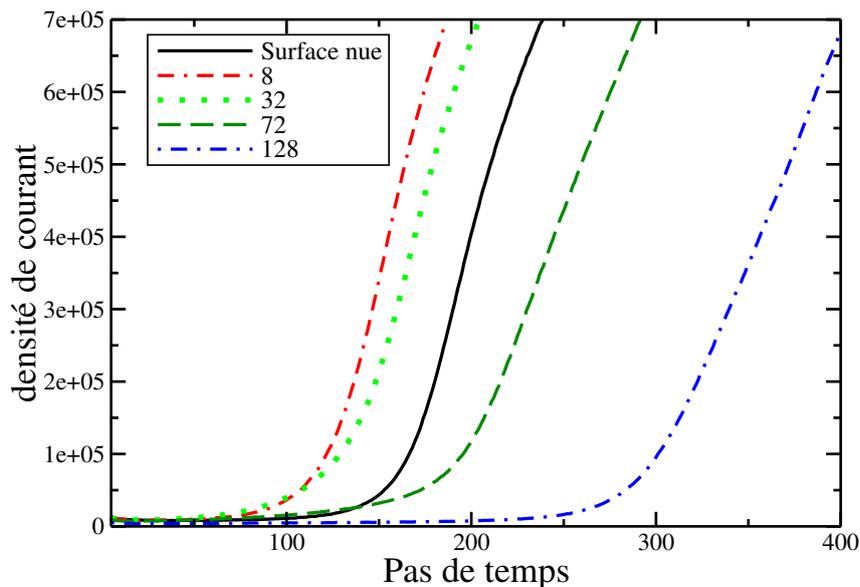


FIGURE 2.9: Densité de courant pour différentes valeurs du nombre de motifs initialement déposés pour  $R_M = 100$ .

non monotone du courant en fonction du rayon des disques  $R_M$  vu précédemment. Mais l'évolution de la surface n'est pas exactement le même dans les deux cas, comme on peut le voir dans la figure 2.1 et la figure 2.8. On remarque que dans le premier cas, les disques sont suffisamment éloignés ce qui induit la séparation de phase entre les régions acides et basiques. Mais dans le second cas, les motifs d'oxyde sont très proches à cause de la forte densité.

Chaque motif va créer un environnement basique autour de lui et le rapprochement des zones basiques entraîne une fusion de plusieurs motifs d'oxyde pour former une grande péninsule d'oxyde stable.

## 2.4 Stabilité de l'oxyde en milieu neutre

Dans les sections précédentes, nous avons vu que la stabilité de la couche d'oxyde est cruciale et détermine l'évolution de la surface et donc de la cinétique de corrosion. Si l'on suit le diagramme de Pourbaix, on accepte que l'oxyde est stable en milieu basique et se dissout en milieu acide, le comportement dans un milieu intermédiaire est moins bien établi. Un paramètre intéressant qui peut influencer la cinétique est donc : la probabilité de dissolution de l'oxyde en milieu neutre :  $P_{\text{oxi}}$ . Par milieu neutre nous entendons dans

le cadre de l'automate cellulaire une fourchette autour d'un pH neutre, il est clair qu'une représentation discrète n'a pas la finesse d'une échelle de pH sur 14 ordres de grandeur. Dans cette section, on étudie la réponse du système en variant la valeur de  $P_{\text{oxi}}$ . On présente dans la figure 2.10, l'évolution du nombre d'oxydes total du système pour différentes valeurs de  $P_{\text{oxi}}$ . On choisit le même rayon utilisé dans le paragraphe précédent pour l'étude de la densité :  $R_M = 100$ .

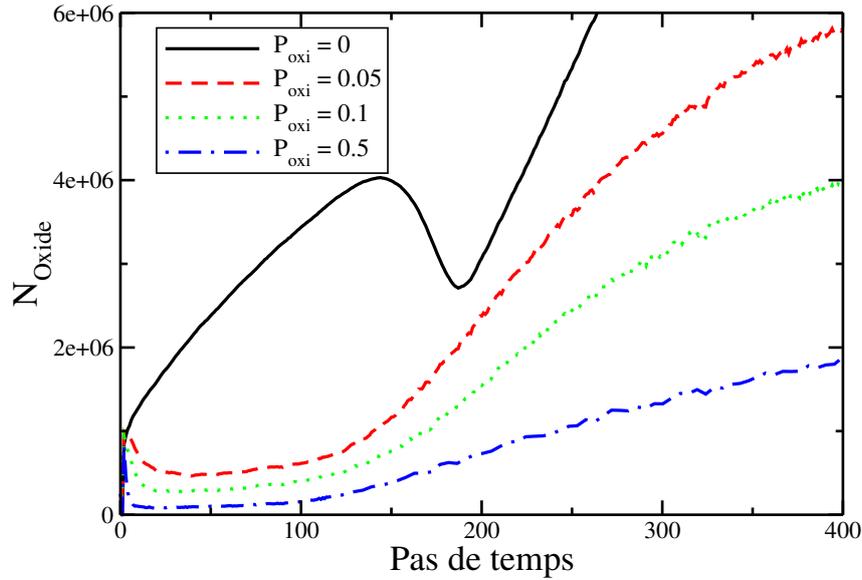


FIGURE 2.10: Evolution du nombre d'oxyde pour différentes probabilités de dissolution dans le milieu neutre  $P_{\text{oxi}}$  et  $R_M = 100$ .

Pour une valeur non nulle du paramètre de dissolution,  $P_{\text{oxi}} > 0$ , on observe bien une diminution du nombre d'oxydes au tout début du processus, dès lors que la production de sites oxyde reste inférieure à leur taux de dissolution comme on peut le voir sur la figure 2.10. Au début, la solution est globalement neutre et c'est dans ce régime que l'effet de cette probabilité se fait sentir. Cette dissolution de l'oxyde en milieu neutre, dissout les oxydes préalablement déposés sur la surface et redissout en partie ceux qui ont été créés sur la surface. Ainsi la suppression des régions recouvertes d'oxyde et uniquement cathodiques sur la surface ne favorise plus la localisation des régions basiques au-dessus des zones recouvertes d'oxyde. En d'autres termes, en augmentant  $P_{\text{oxi}}$ , on dissout plus rapidement les motifs prédéposés, ce qui reconfigure le système du moins en ce qui concerne la surface dans un régime de corrosion généralisée semblable à une corrosion de surface initialement non protégée. Ceci est clairement visible sur la figure 2.11 à  $t = 20$  où les

disques initiaux ne sont plus visibles.

Néanmoins, il existe un effet mémoire dans la solution, qui a commencé dès le début à constituer des zones acides et basiques en rapport avec la répartition initiale de l'oxyde. Ceci fait que la séparation en régions acides et basiques se fera quand même, et que les plots ont une probabilité non nulle d'être reconstitués aux endroits des motifs initiaux d'oxyde. C'est ce que l'on observe sur la figure 2.11 à  $t = 120$ , où après avoir disparu, des zones recouvertes par de l'oxyde sont reconstituées à la surface du métal. Ceci permet de réobtenir une transition vers une corrosion localisée.

L'effet est de moins en moins prononcé en augmentant  $P_{\text{oxi}}$  telle que l'on peut le voir sur la figure 2.10 où l'augmentation du nombre de sites oxyde devient plus limitée ces derniers ayant plus de chance d'être redissous du moins en milieu neutre.

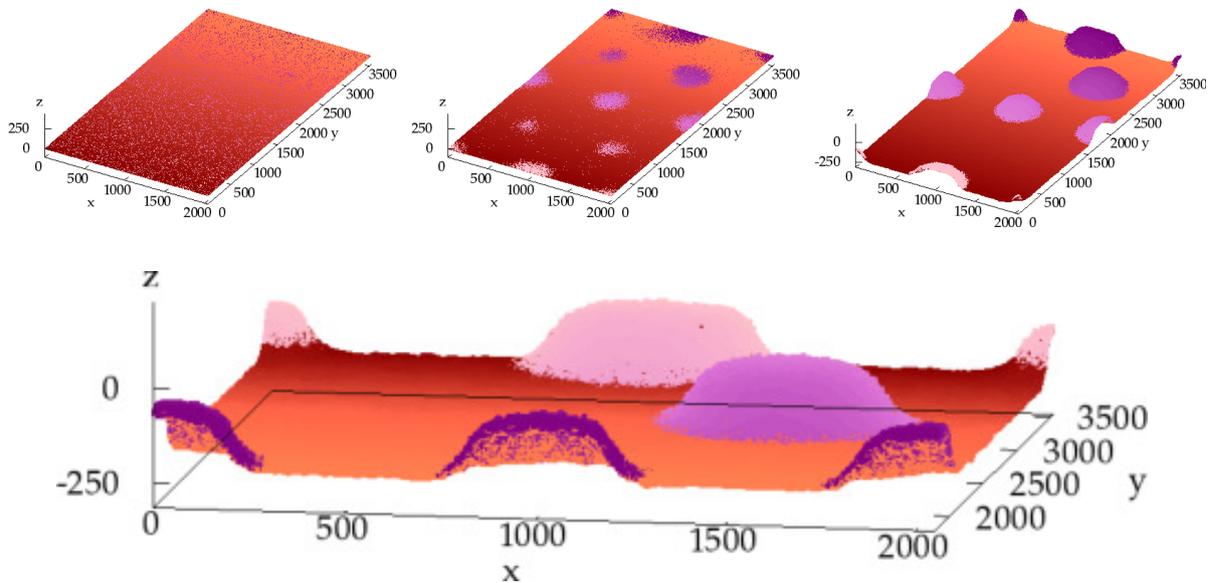


FIGURE 2.11: Evolution de la surface métallique pour  $P_{\text{oxi}} = 0.05$  et pour des temps  $t = 20, 120, 500$ , ligne du haut. Agrandissement du demi système pour  $t = 500$  ligne du bas.

Par contre, tout les motifs qui sont reconstitués ne sont pas stables tel que l'on peut l'observer sur la figure 2.11, à  $t = 500$ , pour  $P_{\text{oxi}} = 0.05$  on conserve que 5 motifs d'oxydes sur la surface sur les 8 motifs initiaux. On note aussi que la croissance des motifs suivant l'axe vertical produit des cônes au lieu des cylindres observés pour  $P_{\text{oxi}} = 0$ . Au cours de la croissance des plots en trois dimension, on a maintenant la compétition entre deux effets, la création de nouveaux sites d'oxyde et leur dissolution qui se fait dans une zone entre

régions acides et basiques, donc neutre où se fait sentir l'effet de  $P_{\text{oxi}}$ . Cette compétition, fait que la corrosion autour du plot en zone acide se fait par une marche en escalier au fur mesure que se fait la corrosion dans la direction verticale.

## 2.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la passivation partielle initiale d'une surface métallique sur l'évolution du processus de la corrosion. Nous avons montré qu'il est possible d'accélérer ou de diminuer la vitesse de corrosion selon le taux de passivation initiale de la surface métallique. Nous avons montré l'existence de plusieurs phases.

Une première phase de corrosion où les disques d'oxyde initialement déposés peuvent à selon être dissous ou pas et qui ressemble à de la corrosion généralisée dans les zones entre les disques. Cette première phase est généralement suivi d'une seconde phase avec séparation de phase en solution de zones acides et basiques et "nettoyage" de la surface entre les disques de l'oxyde. C'est le régime de corrosion localisée avec une cinétique beaucoup plus rapide. Ce changement de régime est justement induit par la configuration initiale de l'oxyde sur la surface. Cette transition peut avoir lieu même si les disques initialement déposés ont été dissous, cela à cause d'un effet mémoire de la solution avec rétroaction sur l'état de surface qui tend à recréer l'oxyde. On observe que la dynamique des disques d'oxyde tend ensuite vers une croissance ou une dissolution, vers des disques ayant un rayon caractéristique à selon que l'on part de disques plus petits ou plus grands de ce rayon. Finalement, une fois le rayon critique atteint et le régime de corrosion localisée bien en place, la corrosion reste rapide, elle se fait en profondeur avec émergence de structures tridimensionnelles protégées par l'oxyde.

La transition vers une corrosion localisée a été observée dans des travaux comme par exemple de J. Cheng et al. [78] où une surface initiale de fer est initialement recouverte de disques d'or ou dans les travaux de T. Huang [79] qui utilise du platine à la place de l'or. L'objectif dans ces systèmes est d'accélérer la corrosion pour des applications biomédicales où l'on recherche la biodégradabilité de matériaux par exemple des stents. Ces systèmes reposent sur la mise en place d'une corrosion galvanique, mais un des inconvénients est que avec la dégradation du matériau et donc de sa surface, les métaux nobles finissent par

partir et n'ont donc plus leur effet. Dans notre cas, le phénomène peut se poursuivre dans le temps dans la mesure où la surface d'oxyde peut se renouveler au cours du phénomène.

Nous avons publié une partie de ce travail dans [80].

# Chapitre 3

## Contrôle cathodique et cinétique

### Sommaire

---

3.1	Réactions chimiques avec l'oxygène . . . . .	46
3.2	Les concentrations dans l'automate cellulaire . . . . .	47
3.3	Effet de $P_{\text{oxi}}$ et $N_{\text{diff}}$ , ordres de grandeur. . . . .	49
3.3.1	Effet de $P_{\text{oxi}}$ . . . . .	49
3.3.2	Effet de $N_{\text{diff}}$ . . . . .	50
3.3.3	Comparaison avec des cinétiques expérimentales. . . . .	51
3.4	Rugosité chimique . . . . .	51
3.5	Taux de passivation . . . . .	52
3.6	Cinétique et concentration en oxygène . . . . .	57
3.7	Conclusion . . . . .	61

---

Dans le chapitre précédent, nous avons vu les effets de la passivation initiale de la surface sur l'évolution de la corrosion en particulier en orientant le système dans une transition plus ou moins rapide vers un régime de corrosion localisée. Dans cette partie, nous nous intéresserons au rôle de la passivation dans un tout autre régime, celui d'une corrosion lente où la transition vers le régime de corrosion localisée n'est pas présent. Nous nous intéresserons à une autre spécificité du modèle qui résulte du fait de considérer ensemble réactions cathodiques et anodiques même si elles peuvent avoir lieu à des endroits différents. Ceci est essentiel dans le modèle pour l'équilibre stœchiométrique de la corrosion qui comporte deux demi-réactions électrochimiques couplées par un transfert d'électrons. Une conséquence de ce lien entre les deux demi-réactions est qu'il est possible de contrôler la réaction de corrosion en influant sur la cinétique de l'une ou l'autre des demi-réactions électrochimiques.

Ici on considèrera le contrôle cathodique de la réaction de corrosion induit par la réaction cathodique avec l'oxygène et l'on se placera dans le contexte de l'oxygène dissous dans l'eau. Nous verrons encore une fois le rôle important de la passivation sur la cinétique.

### 3.1 Réactions chimiques avec l'oxygène

Nous commençons par donner les réactions chimiques et électrochimiques dans le cas de la réaction cathodique avec l'oxygène dissous et leurs retranscriptions dans l'automate cellulaire dans le tableau 3.1. Nous avons alors comme types de sites : le métal **M**, l'oxyde

Tableau 3.1: Réactions électrochimiques avec réaction cathodique avec l'oxygène.

Réaction chimique	règles automate cellulaire	Environnement	Probabilité
Anodique			
$M + H_2O \rightarrow MOH_{aq} + H^+ + e^-$	<b>Métal</b> $\rightarrow$ <b>Acide</b>	Acide, Neutre	$P_{sse}$
$M + OH^- \rightarrow MOH_{solid} + e^-$	<b>Métal</b> + <b>Basique</b> $\rightarrow$ <b>Passif</b> + Neutre	Basique	$P_{sse}$
Cathodique			
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	Surf + <b>OX</b> + <b>Acide</b> $\rightarrow$ Surf + Neutre	Acide, Neutre	$P_{sse}$
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	Surf + <b>OX</b> + Neutre $\rightarrow$ Surf + <b>Basique</b>	Basique	$P_{sse}$
Spatially Joint (SJ) reactions			
$M + \frac{1}{2} H_2O + \frac{1}{4} O_2 \rightarrow MOH_{aq}$	<b>Métal</b> + <b>OX</b> $\rightarrow$ Neutre	Acide ou Neutre	$P'_{oxi}, P_{oxi}$
$M + \frac{1}{2} H_2O + \frac{1}{4} O_2 \rightarrow MOH_{solid}$	<b>Métal</b> + <b>OX</b> $\rightarrow$ <b>Passif</b>	Basique	1
$MOH_{solid} \rightarrow MOH_{aq}$	<b>Passif</b> $\rightarrow$ Neutre	Acide ou Neutre	$P'_{oxi}, P_{oxi}$

Surf = **Métal** ou **Métal passif**

P, les espèces en solution acides **H<sup>+</sup>** et basiques **OH<sup>-</sup>** et l'oxygène **OX**. Comme précédemment le solvant majoritaire et l'hydrogène dissous, qui n'a pas d'effet sur l'évolution du système dans notre modèle, ne sont pas représentés. Le programme a été adapté en conséquence pour tenir compte de la réaction cathodique avec l'oxygène dans les différents environnements. En particulier la réaction cathodique avec l'oxygène nécessite de vérifier la présence au voisinage d'un site de surface cathodique, d'un site oxygène et d'un site **H<sup>+</sup>**.

Dans l'étude de l'oxygène dissous dans l'eau nous avons à faire à de très faibles concentrations, typiquement à température ambiante, il s'agit de quelques *ppm*, c'est-à-dire quelques *mg/l*. On se place ici dans un cadre très différent de celui du chapitre précédent. Le taux de corrosion est très faible et la transition vers la corrosion localisée accompagnée en solution de la formation de zones acides et basiques vue précédemment est très peu probable la solution ayant le temps de se neutraliser. Ici nous nous focaliserons encore une fois sur la passivation mais en regardant les effets de sa dissolution en milieu neutre. Dans ces conditions, c'est le paramètre  $P_{oxi}$  qui est important et nous choisirons  $P'_{oxi} = 0$ . Ce dernier choix a peu de conséquences, car la solution étant essentiellement neutre, il est

rare que l'on ait un environnement acide où le paramètre  $P'_{\text{oxi}} = 0$  s'applique. Par contre, nous nous intéresserons dans ce qui suit à l'effet de deux paramètres à savoir  $N_{\text{diff}}$  qui fixe l'échelle d'un évènement élémentaire de corrosion par rapport au temps caractéristique de la diffusion qui est un temps donné pour les espèces chimiques en solution et  $P_{\text{oxi}}$  qui est la probabilité de dissolution de l'oxyde en milieu neutre.

## 3.2 Les concentrations dans l'automate cellulaire

Nous détaillons ici la représentation dans l'automate cellulaire de concentrations réelles en solution. Cela a été présenté dans [67] pour calculer le pH de la solution mais nous le détaillerons ici dans le cas de l'oxygène en explicitant la stœchiométrie de la réaction chimique. Nous prendrons le cas de la corrosion du fer avec comme produit de corrosion  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ce choix est fait pour comparer les résultats du modèle aux résultats de la littérature [81, 82]. La réaction chimique qui nous intéresse s'écrit



Typiquement pour la température ambiante ou à  $50^\circ\text{C}$  comme dans présenté dans [81, 82], on observe des concentrations d'oxygène de l'ordre de quelques *ppm*. On présente ici les transformations utiles pour représenter cette concentration très basse dans la modélisation par automate cellulaire.

L'algorithme de l'automate cellulaire, tel que présenté dans le tableau 3.1 implique la réaction de un site de métal pour un site d'oxygène. Si cette règle est imposée dans l'automate cellulaire, on souhaite néanmoins représenter la stœchiométrie réelle du phénomène. Nous considérons comme précédemment des sites de taille caractéristique  $a = 10\mu\text{m}$ . Le volume molaire du fer à température ambiante est  $v_m^{\text{Fe}} = 7.09 \cdot 10^{-6} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ . On connaît alors le nombre de moles dans un site de taille  $a^3$ , il est de  $n_{\text{Fe}} = \frac{a^3}{v_m^{\text{Fe}}}$ . Le nombre de moles d'oxygène réagissant pour un site de fer est alors donné par la stœchiométrie de la réaction :  $n_{\text{O}_2} = \frac{2}{3}n_{\text{Fe}}$ .

On souhaite représenter une densité de 6ppm d'oxygène dissous (DO). La masse molaire de l'oxygène  $\text{O}_2$  est d'environ  $32 \text{g mol}^{-1}$ . Le volume d'un site contiendrait  $n_{\text{DO}} = 6 \times \frac{(10^{-4})^3}{32 \cdot 10^3}$  moles. Ce qui veut dire qu'il faut diluer le site dans un rapport  $\frac{n_{\text{DO}}}{n_{\text{O}_2}} = 1.987 \cdot 10^{-6}$ . On

considèrera pour les simulations des réseaux de dimensions latérales de  $1024 \times 1024$  sites et on fixera la densité de l'oxygène à la frontière du système ici le dernier plan de la boîte de simulation parallèle à la surface de métal et représentant le reste du volume de la solution s'étendant au-delà. Deux sites sur un plan correspondent à une dissolution de  $1/(1024 \times 1024) = 1.91 \cdot 10^{-6}$  ce qui est proche du taux de dilution que l'on cherche pour représenter une densité de  $6ppm$ . Pour fixer une densité en volume constante, on choisit donc de garder sur ce plan dans l'algorithme à chaque pas de temps une densité de deux sites d'oxygène. Par diffusion, ils sont ensuite libres de quitter ce plan et diffuser en volume.

En ce qui concerne le coefficient de diffusion, sa valeur entre  $25^\circ\text{C}$  et  $55^\circ\text{C}$  varie de  $2.20 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  à  $4.50 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  [83–85]. Pour simplifier la simulation et pouvoir conserver le même pas de diffusion pour toutes les espèces en solution, nous le prendrons égal à celui des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  qui eux mêmes ont été choisis comme identiques à  $7.3 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  [65, 86]. Il serait possible de réduire la vitesse de diffusion en réduisant le nombre de pas de diffusion par l'introduction d'une probabilité, mais cela ralentirait fortement le calcul qui comme nous le verrons est déjà très long. On notera que pour chaque pas de corrosion il faut effectuer un grand nombre  $N_{\text{diff}}$  de pas de diffusion. Ce modèle plus précis pourra être implémenté en un second temps.

Avec ce coefficient de diffusion et la taille du site de  $10\mu\text{m}$ , le pas de temps de diffusion de site à site est fixé et correspond à  $\Delta t_{\text{diff}} = 9.48 \cdot 10^{-3} \text{s}$ . De là le pas de temps de corrosion, qui est aussi un pas de temps de l'automate cellulaire, en unité de temps réels est  $\Delta t_{\text{corr}} = N_{\text{diff}} \Delta t_{\text{diff}}$ . Typiquement nous considèrerons des simulations avec  $2 \cdot 10^5$  pas de temps de corrosion, ce qui correspondrait pour des valeurs de  $N_{\text{diff}} = 100, 250, 500$  et  $1000$  à des temps réels de simulation de  $52.6, 131, 263, 526$  heures. Il s'agit bien de temps macroscopiques. On choisit dans la suite de représenter le temps en pas de temps de corrosion, la correspondance avec le temps réel pourra être faite de la même manière que ci-dessus. D'un point de vue calculatoire, étant la taille des réseaux de l'ordre de quelques  $\approx 10^8$  sites, les simulations peuvent prendre de plusieurs jours à plusieurs semaines avec des algorithmes parallélisés sur des cartes NVIDIA de type K80.

On peut s'étonner du mode de représentation de l'automate cellulaire où un site d'oxygène en solution est aussi concentré qu'un site de fer solide. Il faut souligner que seul l'effet

collectif des sites sur un grand nombre de pas de temps a un sens physique. La rareté des évènements due à la faible concentration permet de rendre compte de la lenteur de la corrosion. L'accumulation d'évènements de corrosion répartis sur toute la surface conduit à un effet moyen sur la hauteur de corrosion qui est bien représentatif de l'effet moyen sur toute la surface.

### 3.3 Effet de $P_{\text{oxi}}$ et $N_{\text{diff}}$ , ordres de grandeur.

#### 3.3.1 Effet de $P_{\text{oxi}}$

On présente dans les figures 3.1, les vitesses de corrosion obtenues pour différentes valeurs données de  $N_{\text{diff}}$  et différentes valeurs de  $P_{\text{oxi}}$ .

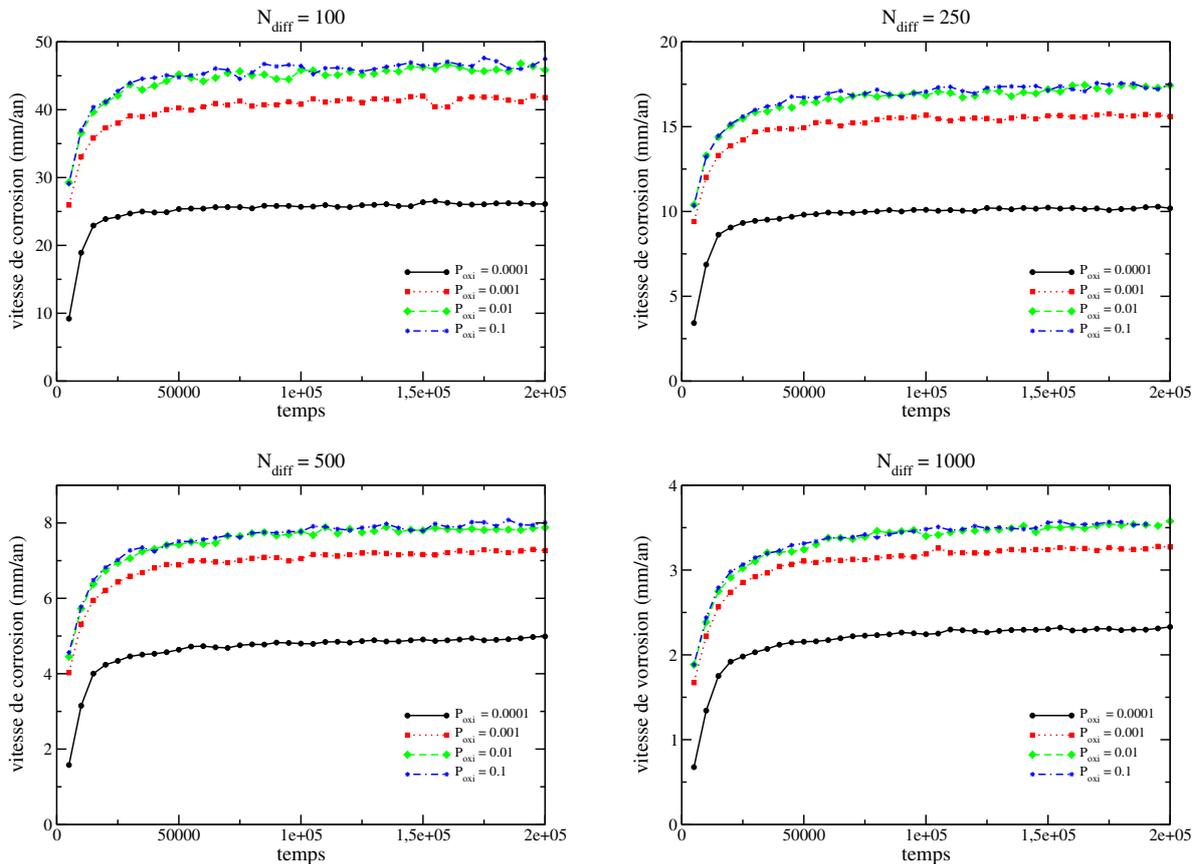


FIGURE 3.1: Vitesse de corrosion pour  $N_{\text{diff}} = 100, 250, 500$  et  $1000$  et différentes valeurs de  $P_{\text{oxi}}$  indiquées sur chaque graphe.

On observe que la vitesse augmente au début pour atteindre un régime stationnaire.

Pour une valeur donnée de  $N_{\text{diff}}$ , la vitesse en régime stationnaire augmente avec  $P_{\text{oxi}}$ . Ceci se comprend bien car la couche passivante se dissout plus rapidement avec la valeur de  $P_{\text{oxi}}$ . Cet effet devient faible pour  $P_{\text{oxi}} = 0.01$  et  $0.1$  car dans ces deux cas il n'y a quasiment plus d'oxyde.

En comparant les quatre graphes, pour différentes valeurs de  $N_{\text{diff}}$ , on observe que les vitesses de corrosion diminuent avec  $N_{\text{diff}}$  quelque soit la valeur de  $P_{\text{oxi}}$  c'est ce que nous discutons dans la partie suivante.

### 3.3.2 Effet de $N_{\text{diff}}$

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que la vitesse de corrosion varie avec le taux de dissolution de l'oxyde  $P_{\text{oxi}}$ . Un changement de  $N_{\text{diff}}$  représente un variation de la vitesse de corrosion d'un seul site. On peut écrire la vitesse de corrosion comme

$$v_{\text{corr}} = \frac{a\Delta h_{\text{loss}}}{N_{\text{diff}}\Delta t_{\text{diff}}} \quad (3.2)$$

Donc la vitesse de corrosion doit varier de manière inversement proportionnelle à  $N_{\text{diff}}$ . C'est ce que l'on observe alors sur la figure 3.2, où l'on représente les vitesses en régime stationnaire en fonction de  $1/N_{\text{diff}}$ , pour différentes valeurs de  $P_{\text{oxi}}$ . Mais on voit également

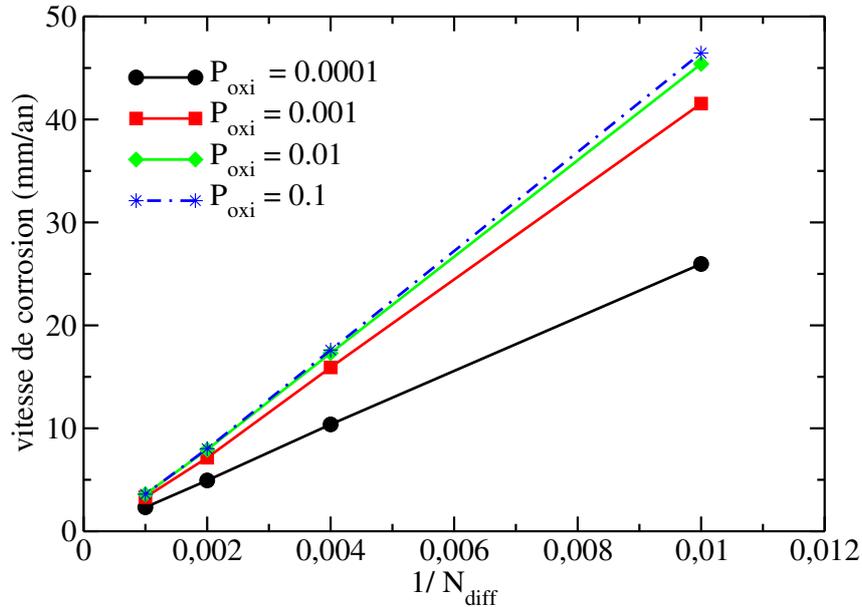


FIGURE 3.2: Vitesse de corrosion en fonction de  $1/N_{\text{diff}}$  pour différentes valeurs de  $P_{\text{oxi}}$ .

que les pentes sont différentes ce qui montre qu'il y a un effet de  $P_{\text{oxi}}$  sur la corrosion du à la présence de l'oxyde qui se dissout plus ou moins rapidement à sa surface. De manière intuitive, la corrosion est plus rapide plus la dissolution, à savoir  $P_{\text{oxi}}$ , est grande. Pour  $P_{\text{oxi}}$  grand 0.1, 0.01, il n'y a presque pas de différence car encore une fois, dans les deux cas, quasiment tout l'oxyde est dissous dès qu'il est formé.

### 3.3.3 Comparaison avec des cinétiques expérimentales.

Pour finir, nous nous comparons aux ordres de grandeur d'une vitesse de corrosion dans la littérature. L'objectif ici est plus un objectif de faisabilité et on s'intéressera surtout aux ordres de grandeur. Dans la référence [82], pour une concentration en oxygène de  $4ppm$  on trouve une vitesse de corrosion un peu supérieure à  $1.1mm/an$ . Il est difficile de reproduire la même concentration d'oxygène du aux limitations de l'automate cellulaire discret. A défaut de pouvoir utiliser un nombre fractionnaire de sites d'oxygène dans le dernier plan du système, il aurait fallu augmenter la taille du système en gardant le même nombre de sites d'oxygène sur la dernière couche. Mais cela est difficile car les simulations sont déjà très longues avec la taille de réseau choisie. Néanmoins dans nos conditions de simulation, avec  $6ppm$  en concentration d'oxygène, on trouve pour  $N_{\text{diff}} = 1000$  et  $P_{\text{oxi}} = 0.0001$  une vitesse de corrosion de l'ordre  $2.2mm/an$ . Ceci est bien du même ordre de grandeur de la vitesse expérimentale surtout si l'on considère que la concentration prise dans l'automate cellulaire est de 50% plus élevée. Ceci montre que des moyens de calcul, un peu plus performants, permettrons dans un proche avenir de simuler des conditions réelles même avec des concentrations assez basses. On peut se questionner sur l'utilité de notre approche sachant que des simulations macroscopiques de type équations continues permettrait de suivre l'évolution de la corrosion. Mais comme nous allons le voir ci-dessous ce type de méthodes ne permettraient pas de discuter d'aspect stochastiques tels que la rugosité ou la distribution de la passivation en surface.

## 3.4 Rugosité chimique

La rugosité chimique comme définie dans [65, 87, 88] a été choisie pour caractériser le système. Elle représente le nombre de sites en surface divisé par le nombre de sites de la

surface plane équivalente. Ce choix est fait car on s'intéresse ici aux aspects cinétiques, ce qui fait qu'il est pertinent de s'intéresser à la surface développée pouvant accueillir les réactions électrochimiques.

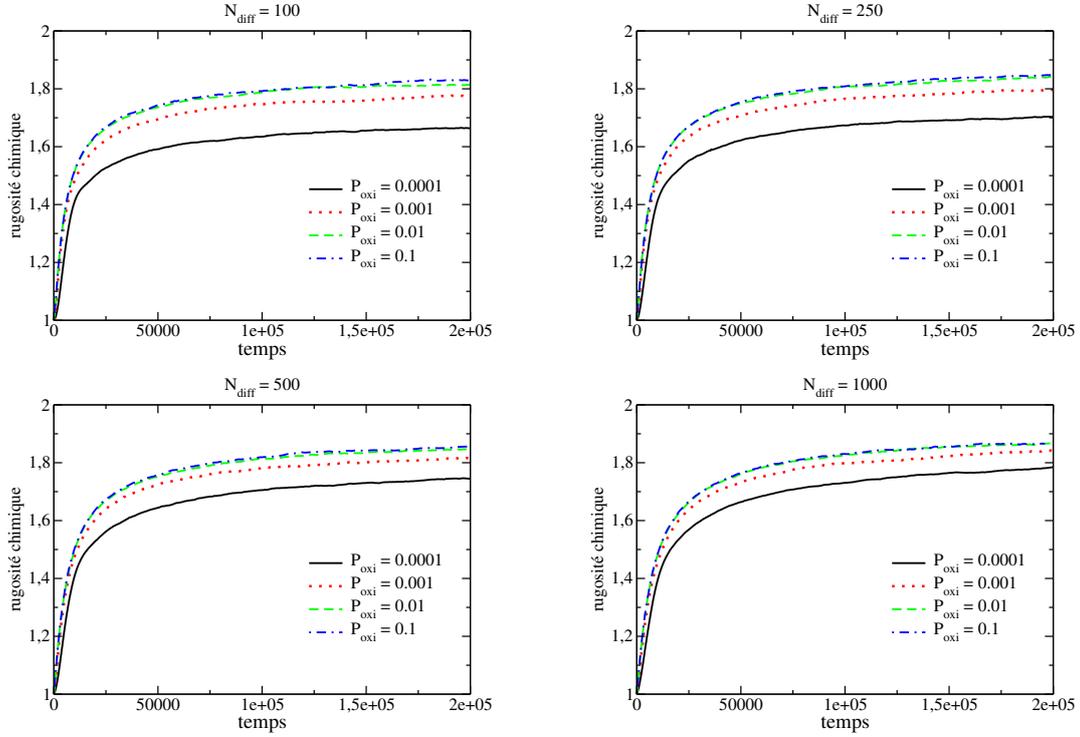


FIGURE 3.3: Rugosité chimique  $N_{\text{diff}} = 100, 250, 500$  et  $1000$  et pour différentes valeurs de  $P_{\text{oxi}}$ .

Sur la figure 3.3, on note que cette rugosité suit la même allure que la courbe de vitesse de corrosion en fonction du temps. Avec une transition vers un régime stationnaire pour des temps comparables à ceux de la vitesse de corrosion.

On note que la valeur stationnaire de la rugosité est faiblement influencé par le paramètre  $N_{\text{diff}}$  c'est-à-dire qu'elle varie peu avec la vitesse de corrosion. Par contre, en augmentant la probabilité de dissolution de l'oxyde, on augmente un peu la rugosité chimique. Néanmoins les deux effets restent relativement faibles.

### 3.5 Taux de passivation

Au cours de la simulation à chaque pas de temps sont enregistrés le nombre de sites anodiques et cathodiques. On rappelle que la réaction anodique ne se fait que sur le

métal alors que la réaction cathodique peut avoir lieu sur le métal et sur l'oxyde. De là, il est possible, en faisant la différence entre nombre de sites cathodiques et nombre de sites anodiques, de tirer le nombre de sites d'oxydes ce qui permet de connaître l'état de passivation de la surface.

Dans la figure 3.4, on présente l'évolution du nombre de sites d'oxyde pour différentes valeurs données de  $N_{\text{diff}}$  et des valeurs différentes de  $P_{\text{oxi}}$  dans chaque graphe.

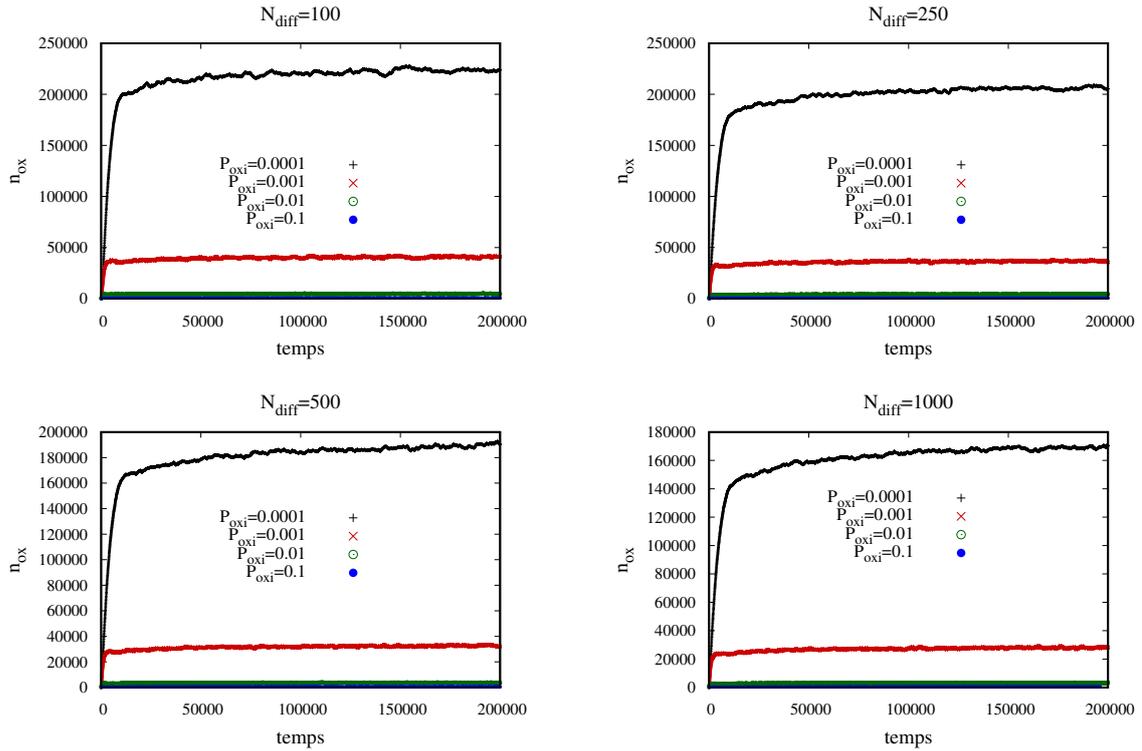


FIGURE 3.4: Evolution du nombre de sites oxyde pour  $N_{\text{diff}} = 100, 250, 500$  et  $1000$  et pour différentes valeurs de  $P_{\text{oxi}}$  sur chaque graphe.

Comme pour la rugosité chimique, le nombre de sites anodiques et cathodiques et donc leur différence sont faiblement influencés par  $N_{\text{diff}}$ . Par contre, on observe clairement une grande influence du paramètre  $P_{\text{oxi}}$  qui influe directement sur la dissolution de l'oxyde. En augmentant la vitesse de dissolution avec  $P_{\text{oxi}}$ , le nombre de sites oxyde diminue bien, comme on s'y attend.

La figure 3.5 présente l'évolution du nombre de sites d'oxyde pour différentes valeurs données de  $P_{\text{oxi}}$  et des valeurs de  $N_{\text{diff}}$  indiquées sur chaque graphe. Pour  $P_{\text{oxi}} = 0.0001$ , on a un nombre de sites d'oxyde de l'ordre de  $2 \cdot 10^5$  sites, ce qui pour la surface considérée de

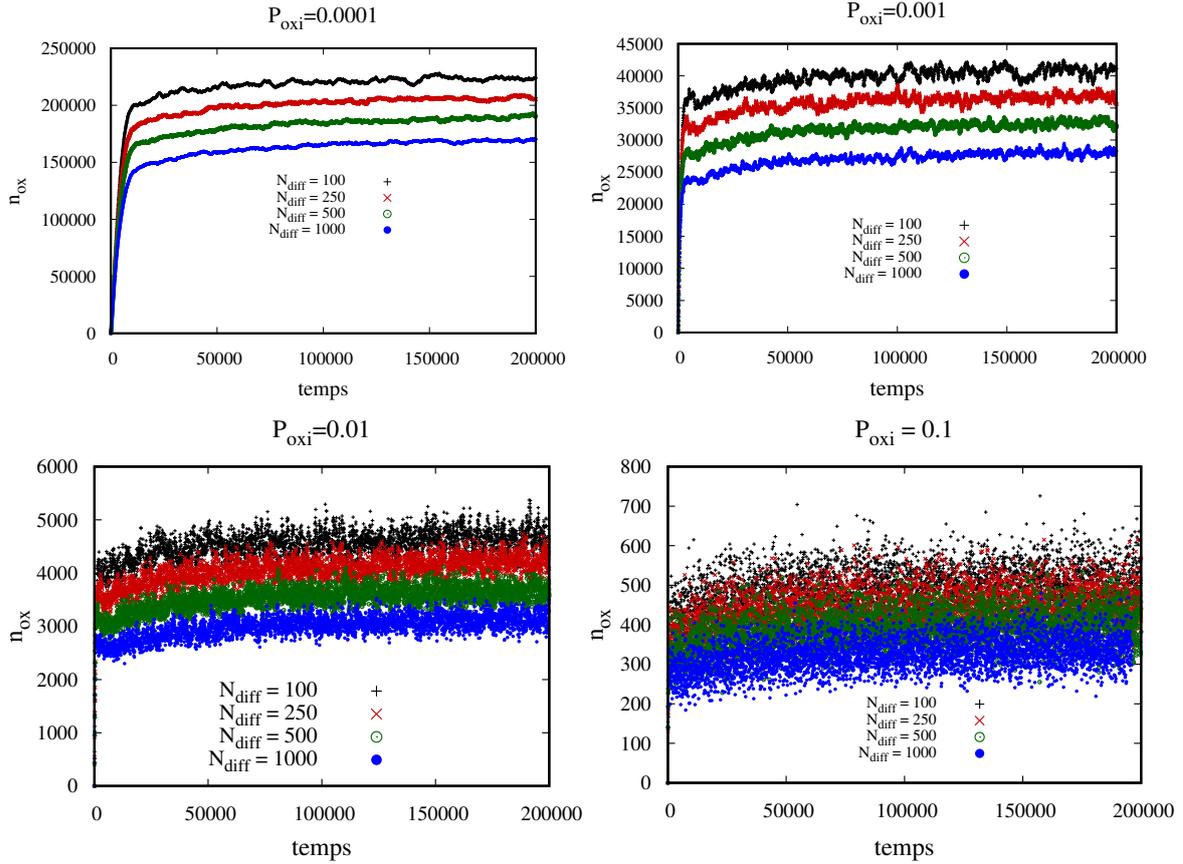


FIGURE 3.5: Nombre de sites oxyde pour  $P_{oxi} = 0.0001, 0.001, 0.01$  et  $0.1$  pour différentes valeurs de  $N_{diff}$  indiquées sur chaque graphe.

superficie  $1024 \times 1024$  représente un taux de recouvrement d'environ 19%. On remarque que le nombre de sites d'oxyde dépend de manière limitée de la valeur de  $N_{diff}$ . Pour une variation d'un ordre de grandeur de  $N_{diff}$  le nombre d'oxydes en régime stationnaire ne varie que d'environ 30% pour  $N_{diff} = 1000$ .

En ce qui concerne l'effet de  $P_{oxi}$ , comme attendu plus  $P_{oxi}$  augmente, plus le nombre de sites d'oxyde est faible. Pour  $P_{oxi} = 0.1$ , avec cette forte dissolution, il n'y en a que quelques centaines de sites d'oxyde donc un recouvrement que de quelques centièmes en pourcentage. On notera également que du fait du faible nombre de sites oxyde la réponse est très bruitée. Typiquement 500 sites correspondent à un taux de recouvrement de 0.047%, la surface n'est donc quasiment pas passivée. Dans cette représentation on retrouve le fait que la variation du nombre d'oxydes est relativement faible, inférieure à un facteur deux pour une variation de  $N_{diff}$  d'un ordre de grandeur.

Sur la figure 3.6, on présente le nombre de sites d'oxyde pour le régime stationnaire en fonction de  $N_{\text{diff}}$  pour différentes valeurs de  $P_{\text{oxi}}$ .

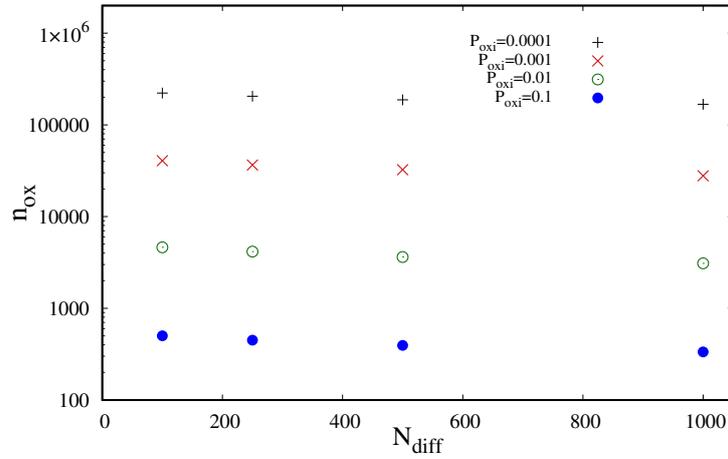


FIGURE 3.6: Nombre de sites d'oxyde en régime stationnaire en fonction de  $N_{\text{diff}}$  pour différentes valeurs de  $P_{\text{oxi}}$ .

On peut voir qu'il y a une faible dépendance du nombre d'oxydes avec  $N_{\text{diff}}$ , par contre l'effet de  $P_{\text{oxi}}$  est bien plus marqué ce qui semble naturel car ce paramètre influe directement sur la dissolution de l'oxyde.

Ceci est clairement visible sur la figure 3.7, où on présente le nombre de sites d'oxyde pour le régime stationnaire en fonction de  $P_{\text{oxi}}$  pour différentes valeurs de  $N_{\text{diff}}$ .

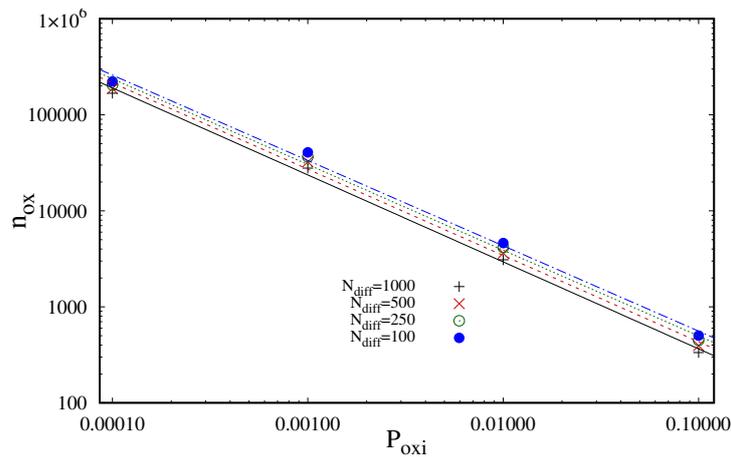


FIGURE 3.7: Nombre de sites d'oxyde en régime stationnaire en fonction de  $P_{\text{oxi}}$  pour différentes valeurs de  $N_{\text{diff}}$ .

On observe dans la figure 3.7, pour les différentes valeurs de  $N_{\text{diff}} = 100, 250, 500$  et

1000, que l'on a un comportement quasiment linéaire en fonction de  $P_{\text{oxi}}$  en double échelle logarithmique. Ce qui suggère d'ajuster les courbes linéaires en échelle log – log avec la fonction  $f(x) = x^a + b$ . Le tableau 3.2 donne les coefficients  $a$  et  $b$  pour les différentes valeurs de  $N_{\text{diff}}$ . L'erreur standard sur les coefficients est aux alentours de 3-4% pour  $a$  et

Tableau 3.2: Paramètres de  $f(x)$  pour ajuster le nombre d'oxydes dans la figure 3.7.

$N_{\text{diff}}$	a	erreur	b	erreur
1000	-0.90575	3.4%	45.350	5.2%
500	-0.89865	3.8%	54,669	5.4%
250	-0.89260	4.1%	63,769	5.5%
100	-0.88875	4.3%	72.172	5.6%

5% pour  $b$ . En première approximation, on observe que la puissance  $a$  est proche de  $-1$ , donc on a quasiment un comportement en inverse de la valeur de  $P_{\text{oxi}}$ . Ce comportement peut se comprendre dans le cadre d'un modèle simple. Dans le régime stationnaire, on a équilibre entre production de sites d'oxyde que nous appelons  $\delta n_{\text{ox}}$  et la dissolution de ces sites qui se fait avec une vitesse proportionnelle à leur nombre  $n_{\text{ox}}$  et à leur probabilité de dissolution  $P_{\text{oxi}}$ . On note que le paramètre de dissolution en milieu neutre est celui qui compte car du fait du peu d'évènements de corrosion, la solution reste neutre. Le paramètre  $P_{\text{oxi}}$  n'influant pas directement sur la corrosion on peut considérer que  $\delta n_{\text{ox}}$  est indépendant de ce paramètre. On a donc en régime stationnaire égalité entre production et dissolution de sites oxydes ce qui donne

$$n_{\text{ox}} \approx \frac{\delta n_{\text{ox}}}{P_{\text{oxi}}} \quad (3.3)$$

ce qui justifie le comportement en inverse de la probabilité  $P_{\text{oxi}}$ .

En réalité, la valeur moyenne de l'exposant est  $-0.896$  avec des écarts de moins de 1%. Il faut effectivement tenir compte du fait que  $\delta n_{\text{ox}}$  n'est pas rigoureusement indépendant de  $P_{\text{oxi}}$ . Le nombre de sites réactifs, non passivés, pour une rugosité chimique, dont on a vu qu'elle dépend peu des paramètres  $P_{\text{oxi}}$  et  $N_{\text{diff}}$ , dépend de la surface disponible restante non consommée par les  $n_{\text{ox}}$  sites d'oxyde. Ce nombre de sites d'oxyde dépendant lui même de  $P_{\text{oxi}}$ . Pour  $P_{\text{oxi}}$  petit le nombre de sites d'oxyde est grand sur la surface donc

le nombre de sites réactifs plus faible, ce qui fait que le nombre de sites oxyde produit  $\delta n_{\text{ox}}$  est plus petit. Et inversement dans le cas d'une forte dissolution avec  $P_{\text{oxi}}$  grand.  $\delta n_{\text{ox}}$  est donc une fonction croissante de  $P_{\text{oxi}}$ , si on suppose que l'on peut l'écrire comme une loi de puissance, en mettant une telle expression dans l'équation 3.3, on obtiendrait bien un exposant inférieur en valeur absolue à  $-1$ .

En résumé, on observe donc bien une diminution du nombre d'oxydes avec  $P_{\text{oxi}}$  et un effet beaucoup plus réduit de  $N_{\text{diff}}$ . La dépendance en fonction  $P_{\text{oxi}}$  est en première approximation en inverse du paramètre comme on pourrait naïvement attendre. Mais plus précisément, la variation est moins forte due à des corrections liées à l'état de surface, à la passivation.

### 3.6 Cinétique et concentration en oxygène

Nous étudions dans cette partie, les effets sur la cinétique de la concentration en oxygène. On présentera les vitesses de corrosion pour trois concentrations en oxygène. Il s'agit d'expériences de pensée car il est impossible dans des conditions normales de pression et température d'obtenir de telles amplitudes sur les concentrations, la concentration en oxygène étant dans ces conditions déjà prise à sa valeur à saturation. On peut considérer de changer les conditions de température ou pression, comme c'est le cas typiquement dans l'eau supercritique. La solubilité de l'oxygène change de quatre ordres de grandeur dans l'eau supercritique à  $500^\circ\text{C}$  dans [89,90]. Mais il faudrait également reconsidérer les valeurs utilisées pour d'autres paramètres tels les coefficients de diffusion.

En un premier temps, on présente dans la figure 3.8 des images de la surface pour les paramètres  $P_{\text{oxi}} = 0.0001$  et  $N_{\text{diff}} = 250$ . Nous choisissons la valeur de  $N_{\text{diff}} = 250$  et non pas 1000 valeur utilisée pour la comparaison avec les grandeurs expérimentales pour une question, principalement, de temps de calcul, mais cela ne devrait pas changer fondamentalement la discussion. On peut voir que avec l'augmentation du nombre d'oxygènes en solution, il y a aussi augmentation du nombre de sites  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  et une augmentation de la rugosité. Les deux tendances se comprennent bien, en augmentant l'oxygène on augmente le nombre de réactions électrochimiques avec production d'ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Aussi à paramètre  $P_{\text{oxi}}$  fixé, on augmente le nombre de sites d'oxyde en surface. Leur répartition

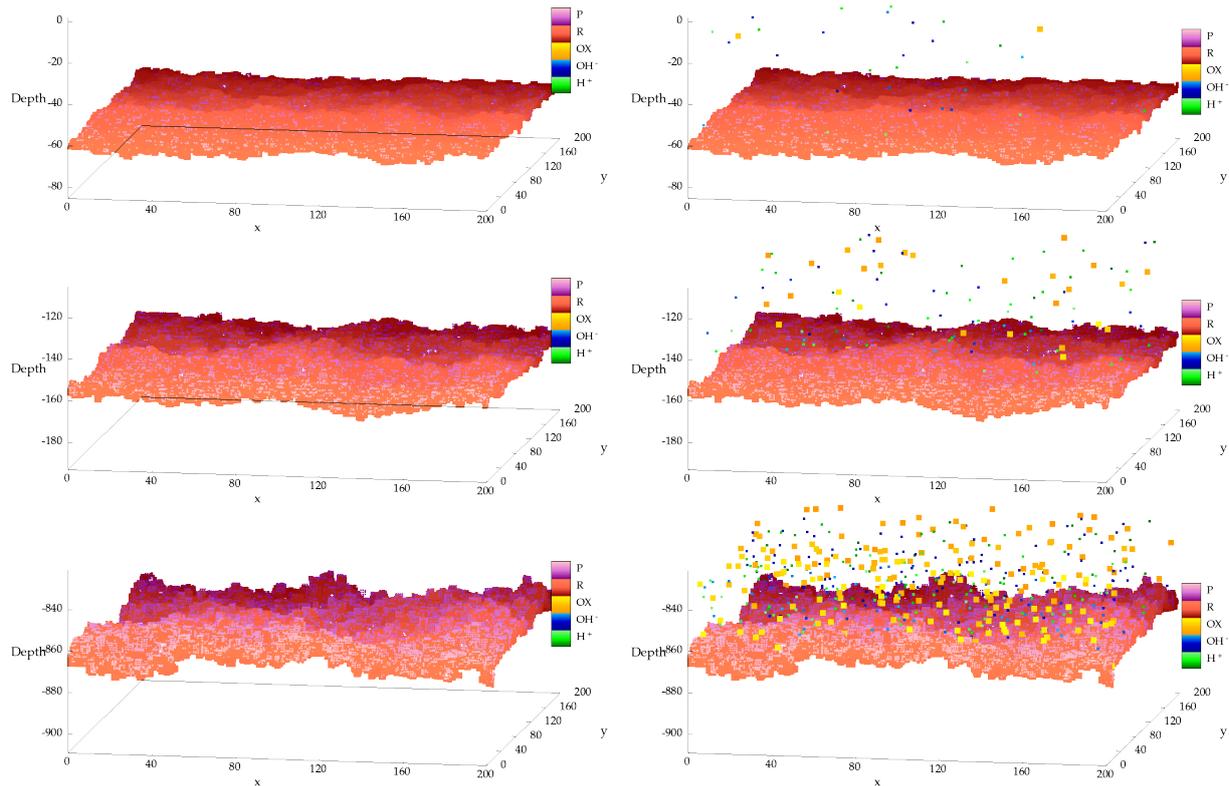


FIGURE 3.8: Surface du métal corrodé, les différentes lignes correspondent à des concentrations en oxygène dissous de  $c_{O_2} = 2 \cdot 10^{-6}, 2 \cdot 10^{-5}, 2 \cdot 10^{-4}$  exprimée en nombre de sites pour le dernier plan tenu constant ( $2 \cdot 10^{-6}$  sites correspondant à une concentration de  $6ppm$ ). La colonne de droite montre les surfaces de gauche avec également l'oxygène et les ions  $H^+$  et  $OH^{-1}$ .

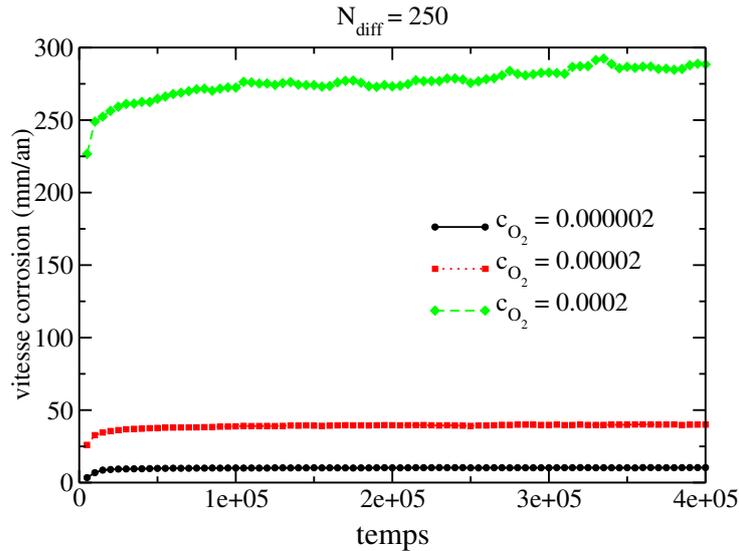


FIGURE 3.9: Vitesse de corrosion pour  $N_{\text{diff}} = 250$ ,  $P_{\text{oxi}} = 0.0001$  et différentes valeurs de la concentration en oxygène.

est aléatoire à la surface, car quoique plus nombreuses, les réactions ne nous font pas passer vers un régime de corrosion localisée avec séparation de zones anodiques/cathodiques et acido-basiques. Il s'en suit que la corrosion ne peut advenir qu'entre les sites passivés, phénomène qui se traduit par une augmentation de la rugosité de la surface.

La figure 3.9, donne l'évolution de la vitesse de corrosion pour des valeurs données de  $N_{\text{diff}} = 250$  et  $P_{\text{oxi}} = 0.0001$  et différentes valeurs de la concentration en oxygène. On note que la vitesse en régime stationnaire varie sensiblement en fonction de la concentration en oxygène.

Sur la figure 3.10, on présente les vitesses en régime stationnaire pour  $N_{\text{diff}} = 250$  et pour les valeurs  $P_{\text{oxi}} = 0.0001, 0.001, 0.01$  et  $0.1$  en fonction de la concentration d'oxygène en échelle  $\log - \log$ . On peut voir que l'on a à peu près une loi d'échelle en fonction de la concentration en oxygène, en particulier pour les grandes valeurs de  $P_{\text{oxi}}$ . Si l'on ajuste les courbes en échelle  $\log - \log$  avec la fonction  $f(x) = x^a + b$ , le tableau 3.3 donne les coefficients  $a$  et  $b$  pour les différentes valeurs de  $P_{\text{oxi}}$ . On peut voir que la régression est meilleure pour  $P_{\text{oxi}}$  grand quand la dissolution de l'oxyde conduit à des surfaces peu passivées. Dans tous les cas, les exposants respectent l'ordre des valeurs de  $P_{\text{oxi}}$ , ce n'est plus le cas pour la plus petite valeur de  $P_{\text{oxi}}$  où la loi d'échelle semble moins bien suivie. Pour  $P_{\text{oxi}}$  faible, c'est-à-dire faible dissolution de l'oxyde, l'oxyde reste à la surface du métal

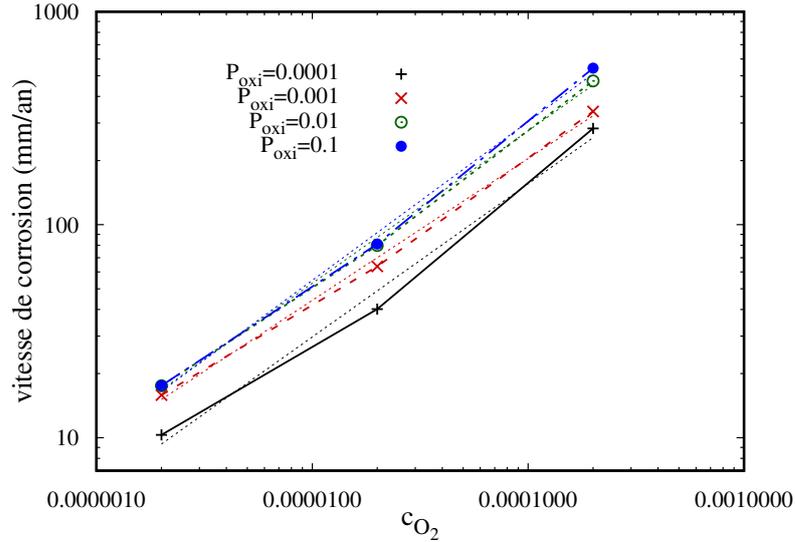


FIGURE 3.10: Vitesse de corrosion en régime stationnaire pour différentes valeurs  $P_{\text{oxi}} = 0.0001, 0.001, 0.01$  et  $0.1$  en fonction de la concentration en oxygène. Les droites en pointillé correspondent aux droites ajustées dans cette représentation log – log.

et donc ralenti la corrosion. Se comportement dépend fortement du taux de corrosion qui est lié à la corrosion en oxygène dissous. Les courbes sont dans l'ordre croissant avec la valeur de  $P_{\text{oxi}}$ .

Aussi, dans le cas de  $P_{\text{oxi}} = 0.01$  et  $0.1$ , pour lesquels on a une forte dissolution, le comportement est quasiment identique pour  $c_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-6}$  et  $2 \cdot 10^{-5}$ . Les concentrations d'oxygène étant faibles, il y a peu d'oxyde produit et pour ces deux valeurs de  $P_{\text{oxi}}$ , il est immédiatement dissous. Dans le cas de  $c_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-4}$ , il y a une légère différence car la production d'oxyde commence à être plus forte et les deux valeurs de  $P_{\text{oxi}}$  se différencient.

Globalement, on voit que la vitesse de corrosion dépend bien de la concentration en oxygène. Mais le comportement n'est pas linéaire avec la concentration mais varie avec une puissance plus faible entre  $0.66$  et  $0.74$ . Le changement de vitesse de corrosion est accompagné de variations du taux de passivation. Le taux de passivation augmente avec un taux de corrosion plus élevé du à la concentration en oxygène plus élevée et au paramètre  $P_{\text{oxi}}$  constant.

Tableau 3.3: Paramètres de  $f(x)$  permettant d'ajuster le nombre d'oxydes dans la figure 3.10.

$P_{\text{oxi}}$	$a$	erreur	$b$	erreur
0.0001	0.71926	10%	5.069	7%
0.001	0.66584	5.4%	4,974	3.4%
0.01	0.71560	4.6%	5,303	3.0%
0.1	0.74529	6.2%	5.465	4.0%

### 3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que le modèle d'automates cellulaires permet de reproduire le contrôle cathodique de la cinétique de la réaction de corrosion. Le contrôle cinétique étant ici imposé par le flux d'oxygène disponible.

Les ordres de grandeur trouvés ne sont pas éloignés pas de ceux trouvés expérimentalement, bien que nous soyons ici à la limite de ce que l'on peut simuler en termes de temps de calcul, étant donné que les concentrations d'oxygène dissous sont très faibles. En particulier, nous avons montré comment la représentation discrète de l'automate cellulaire sur des temps longs et systèmes relativement grands permettait de lisser la description pour décrire de très faibles concentrations d'oxygène.

On constate que, dans les différents régimes, en variant cinétique ou la probabilité de dissolution  $P_{\text{oxi}}$ , la rugosité chimique du système ne varie que peu et semble atteindre une valeur stationnaire.

Mais cette étude met surtout, une fois de plus, en avant le rôle non trivial de la passivation en étudiant l'effet du paramètre  $P_{\text{oxi}}$  décrivant la dissolution de l'oxyde en milieu neutre. Si en première approximation, on peut expliquer les phénomènes par l'évolution du recouvrement de la couche passivante. Le comportement exact est plus difficile à prédire car il est le résultat d'équilibres dynamiques entre passivation, rugosité et paramètres cinétiques tels que  $N_{\text{diff}}$ .

# Chapitre 4

## Méthodes de calculs quantiques

### Sommaire

---

4.1	Approche quantique . . . . .	<b>64</b>
4.2	Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	<b>65</b>
4.3	Méthode de Hartree-Fock . . . . .	<b>66</b>
4.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	<b>70</b>
4.4.1	Approche de Hohenberg et Kohn . . . . .	70
4.4.2	Approche de Kohn et Sham . . . . .	71
4.4.3	Approximation de la densité locale . . . . .	71
4.4.4	Approximation du Gradient généralisé . . . . .	72
4.5	Méthode <i>DFT + U</i> . . . . .	<b>73</b>
4.6	Système périodique et base d'ondes planes . . . . .	<b>74</b>
4.6.1	Échantillonnage des points k . . . . .	75
4.6.2	Théorème de Bloch . . . . .	76
4.6.3	Pseudopotentiel . . . . .	78
4.7	Code de calcul . . . . .	<b>78</b>
4.8	Recherche de l'état de transition : nudged elastic band (NEB) . . . . .	<b>80</b>
4.8.1	Construction des images . . . . .	80
4.8.2	Optimisation du chemin . . . . .	81

---

Dans les chapitres 2 et 3, nous avons pu voir que la stabilité de la couche d'oxyde contrôle le degré de passivation du métal et par conséquent la cinétique du processus de corrosion. Les propriétés de cette couche d'oxyde ont été introduites par des paramètres phénoménologiques.

On souhaite pouvoir donner une assise et des valeurs aux paramètres phénoménologiques de la description mésoscopique. Pour cela, il est utile de mieux connaître la couche d'oxyde et ses propriétés. Les chapitres qui suivent seront consacrés à une étude de la couche d'oxyde en adoptant une description à l'échelle atomique.

Comme modèle d'oxyde, nous avons choisi le cas de l'hématite :  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Constituée d'atomes de fer et d'oxygène, son étude nécessite de considérer comment se fait l'apport des atomes d'oxygène provenant de la solution et des atomes de fer issus du métal pour former la couche d'oxyde. A l'échelle atomique, les diffusions des cations métalliques du métal vers la solution et des anions  $\text{O}^{2-}$  provenant de la solution dans le sens inverse jouent un rôle majeur dans la formation de cette couche passivante. L'objectif principal dans ce qui suit sera de calculer les coefficients de diffusion de ces deux éléments à travers la couche d'oxyde.

Dans ce chapitre, nous présentons en premier les méthodes de calcul quantique utilisées pour cette étude en particulier la méthode de  $DFT + U$  qui sera appliquée dans le chapitre suivant pour calculer les coefficients de diffusion d'atomes d'oxygène et de fer dans des défauts : lacunes ou défauts interstitiels. Les résultats seront utilisés dans le dernier chapitre pour calculer les coefficients de diffusion macroscopiques en utilisant la méthode de MonteCarlo Cinétique (KMC).

## 4.1 Approche quantique

Pour décrire un matériau à l'échelle atomique, les méthodes de calculs de structures électroniques reposent sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Une particule est décrite par une fonction d'onde  $|\Psi\rangle$ . Considérons le cas où l'évolution de ce système est indépendante du temps, l'équation de Schrödinger, publiée la première fois en 1926, [91] est donnée par :

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (4.1)$$

$\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien non relativiste. Il est la somme des opérateurs associés à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Les solutions sont données par les fonctions propres :  $|\Psi\rangle$ , et les valeurs propres  $E$  qui sont les énergies des états décrits par les fonctions d'onde  $|\Psi\rangle$ .

Pour un système moléculaire de  $P$  noyaux de charge  $Ze$  et de masse  $M$  et  $N$  électrons de masse  $m$ , l'Hamiltonien  $\hat{H}$  est la somme des énergies cinétiques des noyaux (on optera pour le nombre des noyaux la notation  $\hat{T}_P$  pour protons pour ne pas confondre avec le nombre des électrons) et des électrons  $\hat{T}_e$  des différents atomes présents dans le système étudié ainsi que les différentes énergies potentielles d'interaction telles que :

- l'énergie d'interaction répulsive entre deux électrons  $i$  et  $j$  : ( $\hat{V}_{e-e}$ )
- l'énergie d'interaction répulsive entre deux noyaux  $I$  et  $J$  : ( $\hat{V}_{P-P}$ ),
- l'énergie d'attraction électrostatique entre les électrons et les noyaux : ( $\hat{V}_{e-P}$ ).

Ce qui donne :

$$\hat{H} = \hat{T}_P + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{P-P} + \hat{V}_{e-P} \quad (4.2)$$

$$\hat{H} = - \sum_I^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j:j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_I^P \sum_{J:J>I}^P \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{IJ}} - \sum_I^P \sum_i^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{Ii}} \quad (4.3)$$

$r_{ij}$ ,  $R_{IJ}$  et  $R_{Ii}$  sont respectivement les distances séparants deux électrons  $i$  et  $j$ , deux noyaux  $I$  et  $J$  et la distance entre un noyau  $I$  et un electron  $i$ .

Il est compliqué de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de plus qu'un

seul électron. De plus, l'interaction coulombienne entre les électrons, ou les noyaux, est corrélée avec leurs mouvements, ce qui complique l'écriture de la fonction d'onde pour un système à N corps. Plusieurs approximations peuvent être faites pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Les méthodes numériques de chimie quantique partant de "principes premiers" et ne faisant donc pas appel à des paramètres empiriques sont dites méthodes *ab-initio* (en latin : depuis le départ) [92].

## 4.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Plusieurs méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger se basent, le plus souvent, sur l'approximation de Born et Oppenheimer de 1927 [93]. Dans cette approximation, on considère qu'on peut découpler le mouvement nucléaire de celui des électrons car les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons. Il existe, donc une grande différence d'échelle de temps entre leurs deux mouvements [94].

De ce fait, les noyaux sont considérés comme quasiment immobiles devant le mouvement des électrons ce qui permet de découpler la fonction d'onde globale en une fonction d'onde nucléaire  $\Psi_p(\vec{R})$  et une électronique  $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ . Cette dernière est associée aux électrons mobiles dans un champ de noyaux fixés dans les positions  $\vec{R}$  :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_p(\vec{R}) \times \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (4.4)$$

A cette fonction d'onde, on associe alors une énergie propre décomposée en termes de contribution nucléaire et électronique :

$$E = E_p(\vec{R}) + E_e(\vec{R}) \quad (4.5)$$

La grande différence de masses entre noyaux et électrons fait que l'énergie cinétique des noyaux est négligeable devant celle des électrons :

$$M \gg \gg m \Rightarrow - \sum_I^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \ll \ll - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \Rightarrow \hat{T}_P \ll \ll \hat{T}_e \quad (4.6)$$

Dans le cadre de cette approximation, l'interaction coulombienne entre les noyaux est

considérée comme constante :

$$\widehat{V}_{P-P} = \sum_{J>I}^P \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} = \text{Cste} = E_P(\vec{R}) = V_{P-P}. \quad (4.7)$$

Ce terme  $\widehat{V}_{P-P}$  dépend de la nature des noyaux, de leurs énergies potentielles et des positions atomiques.

Avec l'approximation de Born-Oppenheimer, l'Hamiltonien du système peut être réduit à un Hamiltonien électronique, équation 4.8 ;

$$\widehat{H}_e |\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})\rangle = (\widehat{T}_e + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}_{e-P} + \text{Cste}) |\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})\rangle = E_e |\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})\rangle \quad (4.8)$$

avec

$$E_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_I^P \sum_i^N \frac{Z_I e}{4\pi\epsilon_0 R_{Ii}} \quad (4.9)$$

### 4.3 Méthode de Hartree-Fock

Il n'existe pas de solution analytique de l'équation de Schrödinger pour des systèmes au delà d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène) ou d'une molécule à un seul électron ( $H_2^+$ ). Au-delà, la résolution de l'équation de Schrödinger devient complexe. Pour la simplifier, on suppose que les électrons sont indépendants. Dans cette méthode appelée méthode de Hartree, proposée en 1926 [95], on suppose que chaque électron se déplace dans un potentiel nucléaire et un potentiel formé par les autres électrons. Ceci engendre, pour un système poly-électronique ( $N$  électrons), une fonction d'onde globale  $\Psi_e$  sous forme d'un produit de fonction d'onde mono-électroniques  $\phi_i(r_i)$  qui constituent les orbitales électroniques. Etant donné que les électrons sont des fermions, Fock et Slater proposent une fonction d'onde antisymétrique qui change de signe en permutant ses variables pour satisfaire au principe d'exclusion de Pauli qui postule que deux électrons ne peuvent pas se trouver dans le même état. Cette fonction d'onde est exprimée sous forme d'un déterminant appelé déterminant de Slater :

$$\Psi_e = \Psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \cdot & \cdot & \cdot & \phi_n(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \phi_n(r_2) \\ \phi_1(r_3) & \phi_2(r_3) & \cdot & \cdot & \cdot & \phi_n(r_3) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \phi_1(r_n) & \phi_2(r_n) & \cdot & \cdot & \cdot & \phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (4.10)$$

Pour trouver une solution approchée de l'équation de Schrödinger, on utilisera le principe variationnel de Rayleigh-Ritz, qui stipule que toute fonction d'onde approchée  $\Psi$  est liée à une énergie qui est toujours supérieure ou égale à l'énergie de l'état fondamental  $E_0$ .

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (4.11)$$

La fonction d'onde est normalisée  $\rightarrow \langle \Psi | \Psi \rangle = 1$  et l'énergie totale du système est écrite sous la forme :

$$E_{tot} = E_{HF} = \sum_i^N h_i + \sum_j (J_j - K_j) \quad (4.12)$$

Avec :  $h_i$ ,  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  les termes relatifs, respectivement à l'énergie cinétique des électrons et l'interaction electron-noyaux relative à l'intégrale de Coulomb et à l'intégrale de Fock (intégrale d'échange). Pour un électron, ces termes s'écrivent comme suit, [96] :

$$\begin{aligned} h_i &= \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{e-N}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) \\ J_j \phi(r) &= \int d\mathbf{r}' \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \\ K_j \phi(r) &= \phi_j(r) \int d\mathbf{r}' \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \end{aligned} \quad (4.13)$$

On détermine ainsi l'ensemble des orbitales moléculaires qui donne l'énergie minimale. Ces orbitales doivent être orthogonales et normalisées. L'équation de *Hartree-Fock* est

donnée par

$$\widehat{F}_i |\phi_i\rangle = \sum_j^N \epsilon_{ij} |\phi_j\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle \quad (4.14)$$

Avec

$$\widehat{F}_i = \widehat{h}_i + \sum_j^N (\widehat{J}_j - \widehat{K}_j) \quad (4.15)$$

où  $\widehat{F}_i$  est l'opérateur énergie d'un seul électron, appelé opérateur de Hartree-Fock. Cet opérateur dépend des orbitales occupées puisqu'il décrit l'énergie cinétique, son interaction avec les autres électrons et ses interactions avec les autres nucléons.

Les valeurs  $\epsilon_{ij}$ , données dans l'équation 4.14, constituent la matrice des multiplicateurs de Lagrange qui permettent d'obtenir un nouvel ensemble d'orbitales moléculaires  $|\phi'_i\rangle$  à l'aide d'une transformation unitaire, et qui sera associée aux valeurs propres  $\epsilon'_{ij}$ . La construction des orbitales moléculaires  $\phi$  qui sont aussi reliées aux valeurs propres se fait comme une combinaison linéaire de fonctions de bases centrées sur des atomes  $\chi_\mu$ , [97].

$$|\phi'_i\rangle = \sum_{\mu=1}^M C_{\mu i} \chi_\mu \quad (4.16)$$

Par conséquent, les équations de Hartree-Fock peuvent s'écrire sous la forme :

$$\widehat{F} \sum_{\mu=1}^M C_{\mu i} \chi_\mu = \epsilon'_{ij} \sum_{\mu=1}^M C_{\mu i} \chi_\mu \quad (4.17)$$

En intégrant cette équation en un système matriciel, on obtient les équations de Roothaan-Hall, [98–100] :

$$\begin{pmatrix} F \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

Où les éléments de matrice sont définis par :

$$F_{\mu l} = \langle \chi_\mu | \begin{pmatrix} F \end{pmatrix} | \chi_l \rangle \quad (4.19)$$

$$S_{\mu l} = \langle \chi_\mu | \chi_l \rangle$$

Les éléments de la matrice ( $C$ ) sont les coefficients du développement linéaire des orbitales moléculaires  $\phi$ . La résolution de l'équation de Hartree-Fock nous donne un ensemble d'orbitales moléculaires canoniques, appelés aussi orbitales SCF (self consistent field) ou orbitales du champ auto-cohérent.

Le principe variationnel est efficace pour calculer l'énergie fondamentale du système mais il est lourd de point de vue calculatoire. Pour déterminer les éléments de matrices de Fock, une intégrale à deux électrons est calculée avant la procédure SCF, figure 4.1, et utilisée dans chaque itération. Après avoir diagonalisé la matrice de Fock, les valeurs propres contiennent les coefficients des orbitales moléculaires. Si la différence entre les résultats de deux itérations est minimale, le cycle d'itération est arrêté, sinon le cycle continue. En plus de la lourdeur calculatoire de cette procédure, sa convergence n'est pas garantie en particulier pour les métaux qui ont une dernière couche électronique non complète et pour les géométries complexes où les matériaux avec des niveaux d'énergie très proches.

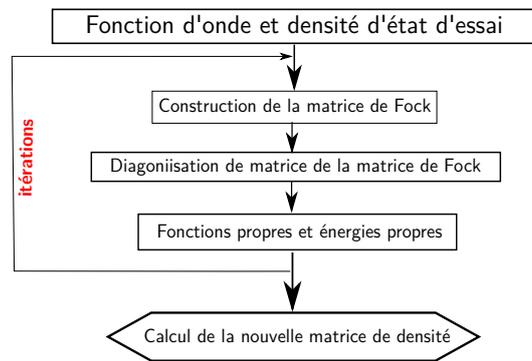


FIGURE 4.1: Procédure de calcul SCF, [92].

L'opérateur de Fock contient les termes décrivant la répulsion entre un électron  $i$  et tous les autres électrons qui l'entourent à travers les deux termes  $J$  et  $K$ . A cause de la répulsion coulombienne, cette méthode sur-estime la valeur exacte de l'énergie.

## 4.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

En 1927, Thomas et Fermi ont proposé l'idée d'utiliser la densité d'état électronique pour décrire toutes les propriétés électroniques. L'énergie fondamentale du système est une fonctionnelle de la densité électronique. L'expression de la densité s'écrit [101] :

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (4.20)$$

Cette méthode n'a connu de succès qu'après trois décennies, avec les travaux de Kohn et Sham en 1965 [102] et 1966 [103], en prenant forme dans la théorie ab-initio appelée : **la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**. L'énergie totale du système est donnée sous forme de fonctionnelles ayant comme variable la densité électronique. Elle inclue une fonctionnelle de l'énergie cinétique  $T[\rho]$ , l'attraction noyau-électron  $V_{n-e}[\rho]$  et la répulsion électron-électron  $V_{e-e}[\rho]$  tandis que la répulsion nucléon-nucléon est une constante en se référant à l'approximation de Born-Openheimer.

Les piliers de la DFT sont les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

### 4.4.1 Approche de Hohenberg et Kohn

**Théorème 1 :** Pour un système à  $N$  électrons en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$ , la densité électronique du système,  $\rho(\vec{r})$ , détermine ce potentiel, de façon unique à une constante additive près [104]. Ceci veut dire que l'énergie totale d'un gaz non-homogène à  $N$  électrons, en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$ , est une fonctionnelle de la densité électronique  $E_{tot}[\rho(\vec{r})]$  :

$$E_{tot} = D_{HK}(\vec{r}) + \langle \Psi | V_{ext}(\vec{r}) | \Psi \rangle = D_{HK}(\vec{r}) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) dr \quad (4.21)$$

Où  $D_{HK}(\vec{r})$  présente le terme de la fonctionnelle de la densité de Hohenberg-Kohn. Il comporte le terme de l'énergie cinétique  $T$  et le terme de le terme d'interaction électron-électron  $V_{e-e}$  :

$$D_{HK}(\vec{r}) = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (4.22)$$

**Théorème 2 :** Ce théorème est appelé le principe variationnel de Hohenberg-Kohn qui est dérivé du principe de Rayleigh-Ritz. Ici, au lieu d'une fonction d'onde d'essai, on utilise

une densité d'état d'essai. Dans un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, en appliquant le principe de minimisation de l'énergie, la densité électronique minimale  $\rho_0(\vec{r})$  correspond à l'état fondamental du système  $E_0$  :

$$E_{tot}[\rho] \geq E_0[\rho_0] \quad (4.23)$$

#### 4.4.2 Approche de Kohn et Sham

Kohn et Sham introduisent un Hamiltonien décrivant un système de  $n$  particules sans interactions mais ayant la même densité que le système réel. Le problème revient alors à la résolution de  $n$  équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock.

$$E_{KS} = T_{KS} + E_{e-n}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4.24)$$

où  $T_{KS}$  est l'énergie cinétique des électrons sans interaction,  $J$  l'énergie d'interaction coulombienne et  $E_{xc}$  l'énergie d'échange corrélation. L'énergie d'échange corrélation est définie par :

$$E_{xc} = (T - T_{KS}) + (E_{e-e}[\rho] - J[\rho]) \quad (4.25)$$

$(T - T_{KS})$  est considéré comme une énergie cinétique de corrélation. L'énergie totale  $E_{KS}$  doit satisfaire l'équation de l'énergie de Hohenberg-Kohn, équation 4.21. Formellement la DFT est une méthode exacte mais la forme exacte de la fonctionnelle d'échange corrélation reste inconnue. Le modèle le plus simple est l'approximation de la densité locale.

#### 4.4.3 Approximation de la densité locale

Dans cette approximation connue sous l'acronyme **LDA** (local density approximation), on suppose que la densité électronique varie lentement, de sorte que l'énergie d'échange-corrélation peut être calculée en utilisant des formules dérivées à une densité électronique constante [92].

Dans cette approximation, pour un gaz d'électrons uniforme de densité  $\rho$ , l'énergie

d'échange corrélation est donnée par :

$$E_{xc}^{LDA} = \int d\vec{r} \rho[\vec{r}] \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (4.26)$$

L'équation 4.28, peut être aussi écrite sous la forme [105] :

$$E_{xc}^{LDA} = -C_x \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}[\vec{r}] \quad (4.27)$$

$$\text{où } C_x = \frac{3}{4} \left[ \frac{3}{\pi} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4.28)$$

Et  $\epsilon_{xc}$  est l'énergie d'échange et de corrélation d'une seule particule qui dépend de la densité d'état à une position  $\vec{r}$  donnée :  $\rho_{\sigma}$  qui est relative uniquement aux électrons de même spin (soit des spins  $\uparrow$  soit des spins  $\downarrow$ ).

Sachant que dans l'expression de l'énergie,  $E_{xc}$ , on peut séparer la fonctionnelle d'échange et celle de corrélation :

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (4.29)$$

et pour tenir compte des deux états de spins  $\alpha$  et  $\beta$ , le principe de la LDA a été généralisé pour donner la **LSDA** (Local Spin-Density Approximation) :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -2^{\frac{1}{3}} C_x \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \left( \rho_{\alpha}^{\frac{4}{3}}[\vec{r}] + \rho_{\beta}^{\frac{4}{3}}[\vec{r}] \right) \quad (4.30)$$

La DFT est une méthode exacte pour les gaz à électrons homogènes. En revanche, pour les molécules, elle sous-estime la valeur de l'énergie d'échange de 10%, sachant que la densité électronique n'est pas toujours constante dans tout l'espace. Toutefois, la LSDA donne des résultats en concordance avec l'approche de Hartree-Fock. Elle était largement utilisée pour l'étude de quelques métaux où la densité électronique varie faiblement [92].

#### 4.4.4 Approximation du Gradient généralisé

Pour améliorer l'approche LSDA, il faut tenir compte de la variation de la densité et corriger l'expression de la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation. L'approxima-

tion du Gradient généralisé (Generalised Gradient Approximation **GGA**) est introduite. En plus de l'état de spin, de la densité locale, on tient compte aussi de la dérivée de la densité :  $\nabla\rho$ . En 1983, Langreth et al. ont pu réduire l'erreur sur l'énergie d'échange corrélation issue de la LDA, [106].

Dans l'approximation GGA, pour deux polarisations de spin  $\alpha$  et  $\beta$ , l'énergie d'échange corrélation est proportionnelle à une fonctionnelle qui dépend de  $\rho$ ,  $\nabla\rho$  et de l'état de spin, elle est donnée par [107] :

$$E_{xc}^{GGA} = \int d\vec{r} f_{sc}^{GGA}[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})] \quad (4.31)$$

Plusieurs expressions de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été proposées comme celle de Perdew-Wang [108] ou celle de Becke-Lee-Yang-Parr (la méthode BLYP) qui combine la fonctionnelle d'échange de Becke [105] et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Par [109].

La limitation des différentes approches de la DFT discutées est qu'elles ne sont pas valables pour les systèmes à électrons fortement corrélés comme dans le cas des isolants de Mott [110]. Il existe également les fonctionnelles hybrides qui ne sont pas détaillées ici, qui combinent une partie d'échange dépendante des orbitales de type Hartree-Fock et d'une partie de corrélation basée sur une autre approche ab-initio ou semi-empirique.

## 4.5 Méthode $DFT + U$

Une des méthodes utilisées pour modéliser les systèmes à électrons fortement corrélés est la  $DFT + U$  qui donne des résultats proches des résultats expérimentaux pour l'énergie du gap électronique, ainsi que pour le moment magnétique. La  $DFT + U$  se base sur le modèle de Hubbard où l'une des approches standard de la DFT : la LDA, LSDA ou GGA [111] est combinée à l'approche de Hubbard [112]. Cette approche est l'une des plus simples qui décrit bien les systèmes à électrons  $d$  et  $f$  fortement corrélés. Les bases de cette méthode sont introduites par Liechtenstein et al. [113] et par Dudarev et al. [114]. Dans cette approche, l'expression de l'énergie est donnée par :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT}[\rho] + E_{Hub}[n_{imm'}^{i\sigma}] - E_{dc}[N^{i\sigma}] \quad (4.32)$$

Le terme  $E_{DFT}$  désigne l'énergie calculée par l'une des fonctionnelles standard de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

$E_{Hub}[n_{mm'}^{l\sigma}]$  est la fonctionnelle de Hubbard, elle présente l'énergie de Hartree-Fock provenant des interactions sur sites entre électrons localisés.

$E_{dc}[n^{l\sigma}]$  est la fonctionnelle qui corrige le double comptage des interactions coulombiennes dans  $E_{DFT}$  et  $E_{Hub}$ .

$n_{mm'}^{l\sigma}$  et  $N^{l\sigma}$  sont respectivement, le nombre d'occupation obtenu par projection des orbitales localisées et le nombre total d'électrons de spin  $\sigma$  et moment angulaire  $l$  et localisés sur un atome  $i$ , eq. 4.34. Ce nombre d'occupation est obtenu par une projection des fonctions d'onde des états de valence électroniques  $\langle \psi_k |$  de vecteur d'onde  $\vec{k}$  et de spin  $\sigma$  sur l'ensemble des orbitales localisées et centrées sur l'atome  $i$  [115]

$$n_{imm'} = \sum_k f_k^\sigma \langle \psi_k^\sigma | \phi_{m'}^i \rangle \langle \phi_{m'}^i | \psi_k^\sigma \rangle \quad (4.33)$$

$$N_{i\sigma} = \sum n_{ilm\sigma} \quad (4.34)$$

Pour calculer l'énergie  $E_{DFT+U}$ , on considère la solution proposée par Dudarev et al., en 1998 :

$$E_{DFT+U}[\rho, n_{ilm}] = E_{DFT}[\rho] + \sum_{i,l,m,\sigma} \frac{U_{il} - J_{il}}{2} (n_{ilm\sigma} - n_{ilm\sigma}^2) \quad (4.35)$$

La valeur du paramètre  $U$ , peut être obtenue de deux manières, soit en utilisant des calculs ab-initio, soit en utilisant une méthode empirique en étudiant la variation des propriétés du système étudié en modifiant la valeur de  $U_{\text{effectif}} = (U - J)$ .

Le matériau que nous avons étudié est l'hématite  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ce métal est caractérisé par des électrons de couches  $d$  fortement corrélés [116]. Donc, nous avons choisi la  $DFT+U$  comme approche et nous avons utilisé l'approche empirique pour optimiser la valeur du coefficient de Hubbard  $U$ . Les détails calculatoires sont précisés plus bas dans la section 5.2.

## 4.6 Système périodique et base d'ondes planes

Un cristal est défini comme un assemblage régulier d'atomes ou de molécules dont l'organisation est invariante par des symétries de translation. La connaissance des positions

des atomes dans le cristal, permet de déterminer les symétries existantes et le groupe d'espace relatif du cristal. Ces opérations permettent de simplifier les calculs quantiques. Ainsi, un motif atomique ou maille élémentaire est répété périodiquement dans l'espace en suivant les trois directions selon les vecteurs fondamentaux  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ . Les coordonnées des atomes sont indiquées en tant que coordonnées fractionnaires  $x_i$ ,  $y_i$  et  $z_i$  qui sont inférieures à 1 par rapport à la maille élémentaire de volume  $V$  qui est égal au produit scalaire d'un vecteur de base par rapport au produit vectoriel des deux autres :

$$\begin{aligned} \vec{r}_i &= x_i\vec{a} + y_i\vec{b} + z_i\vec{c} \\ V &= \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) \end{aligned} \quad (4.36)$$

La périodicité, dans l'espace réel, peut être générée par translation de la cellule unitaire par un vecteur de transition  $\vec{t}$  et constitue un réseau régulier appelé réseau de Bravais [117].

Dans l'espace réciproque, la maille élémentaire est appelée première zone de Brillouin et elle est définie par les trois vecteurs  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$ , tel que :

$$\begin{aligned} \vec{a}^* &= 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} \\ \vec{b}^* &= 2\pi \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} \\ \vec{c}^* &= 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V} \end{aligned} \quad (4.37)$$

Un point dans l'espace réciproque est défini par un vecteur  $\vec{K}$  (au lieu de  $\vec{r}$  dans l'espace réel). La norme de  $\vec{K}$  est inversement proportionnelle à la norme de  $\vec{r}$ , il est appelé vecteur d'onde

$$\vec{K}_{abc} = k_a\vec{a}^* + k_b\vec{b}^* + k_c\vec{c}^* \quad (4.38)$$

### 4.6.1 Échantillonnage des points $k$

Pour un système périodique, les intégrales dans l'espace réel sur un système infini, sont remplacées par des intégrales finies, uniquement sur la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque.

Nous avons utilisé la méthode d'échantillonnage de H.J. Monkhorst et J.D. Pack, [118]

où la règle d'échantillonnage est construite à l'aide du vecteur  $\vec{k}$  donné par :

$$\begin{aligned}\vec{K}_{abc} &= k_a \vec{a}^* + k_b \vec{b}^* + k_c \vec{c}^* \\ k_{a,b,c} &= \frac{2r - q_r - 1}{2q_r} \\ r &= 1, 2, 3, \dots, q_r\end{aligned}\tag{4.39}$$

$q_r$  détermine le nombre de points  $k$  suivant les trois directions du réseau réciproque défini par  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$ . Le choix d'un maillage de points d'intégration  $k$  est crucial pour la convergence des résultats, et constitue donc l'un des objectifs majeurs lors des premiers tests de convergence.

## 4.6.2 Théorème de Bloch

La périodicité des cristaux implique que le potentiel extérieur qui agit sur les électrons est périodique :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{t})\tag{4.40}$$

où  $\vec{t}$  est le vecteur de translation :

$$\vec{t} = n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c}\tag{4.41}$$

et  $n_i$  est un multiple entier des vecteur fondamentaux du réseau dans l'espace réel. La symétrie du potentiel entraîne que l'Hamiltonien lui aussi est périodique et commute avec l'opérateur de translation  $T$ . De ceci résulte le théorème de Bloch [119] : pour un Hamiltonien périodique toute fonction propre (les états  $\Psi_{n,k}$ , avec  $n$  : nombre quantique) peut être le produit d'ondes planes et d'une fonction périodique de même périodicité que le potentiel cristallin :

$$\forall \Psi_{n,k}(\vec{r}), \exists u_{n,k}(\vec{r}) = u_{n,k}(\vec{r} + \vec{t})$$

tel que

$$\Psi_{n,k}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,k}(\vec{r})\tag{4.42}$$

Avec  $u_{n,k}(\vec{r})$  une fonction ayant la symétrie de périodicité de réseau. La fonction d'onde devient :

$$\Psi_n(\vec{r} + \vec{t}) = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{t})} u_{n,k}(\vec{r} + \vec{t}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{t}} u_{n,k}(\vec{r}) \quad (4.43)$$

D'où :

$$\Psi_n(\vec{r} + \vec{t}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{t}} \Psi_{n,k}(\vec{r}) \quad (4.44)$$

Pour les fonctions  $u_{n,k}$ , ayant la symétrie du réseau, elles peuvent s'écrire sous forme d'une transformée de Fourier sur une base d'ondes planes de vecteurs de translation  $\vec{G}$  du réseau réciproque :

$$u_{n,k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_n \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (4.45)$$

Avec

$$\vec{G} \cdot \vec{t} = 2\pi p \quad \text{avec } p \text{ entier} \quad (4.46)$$

On vérifie bien que  $u_{n,k}(\vec{r} + \vec{t}) = u_{n,k}(\vec{r})$

En combinant les deux équations 4.42 et 4.46, chaque fonction d'onde peut s'écrire sous forme d'une série de Fourier :

$$\Psi_{n,k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_n e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (4.47)$$

En théorie, la taille de la base d'ondes planes est infinie, mais en pratique, on se projette sur un ensemble discret pour rendre possible la diagonalisation de l'Hamiltonien. Ceci implique un ensemble discret de vecteurs d'onde  $\vec{k}$  et  $\vec{G}$ . Par conséquent, on limite l'énergie du système par une énergie de coupure  $E_{cut}$  [120] :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (4.48)$$

L'importance de la zone de Brillouin réside dans les propriétés de la première zone de Brillouin qui nous donne une caractérisation de tout le cristal en appliquant le théorème de Bloch. Ce théorème nous donne les fonctions propres de l'équation de Schrödinger.

### 4.6.3 Pseudopotentiel

Si la taille du système est très grande, le temps de calcul augmente de manière exponentielle. Pour le réduire, on utilise la méthode des pseudopotentiels où on considère que les électrons de coeur sont fixes autour du noyau. En effet, les liaisons chimiques dépendent essentiellement des orbitales de valence. On utilisera le potentiel des atomes de coeur comme un potentiel analytique et ceci peut réduire l'effort de calcul. Toutefois, la densité de charge proche des noyaux peut être erronée [121]. Cette approche remonte à 1940, avec les travaux de C. Herring qui a introduit la méthode des ondes planes orthogonales [122]. Ensuite, Phillips et al. [123] et Antončik et al., en 1959 [124] ont remplacé la condition de l'orthogonalité par le potentiel effectif qui remplace la répulsion de Pauli des électrons du coeur ce qui compense l'attraction électrostatique.

Dans cette thèse, on utilise la méthode PAW (Projected Augmented Wave) développée par P. E. Bloch en 1994, [121] où les fonctions d'onde complexes sont remplacées par des fonctions d'ondes plus faciles à traiter : Bloch les appellent "fonctions d'onde auxiliaires". Les méthodes PAW donnent de bons résultats pour les molécules isolées, ainsi que pour les métaux, donc nous avons combiné cette méthode avec la méthode  $DFT + U$  dans nos calculs.

## 4.7 Code de calcul

Pour nos calculs à l'échelle atomique, nous avons utilisé le logiciel de calcul VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) développé par G. Kresse, Furthmuller et J. Hafner [125], qui est adapté aux calculs quantiques sur les systèmes périodiques. VASP les équations de Kohn et Sham de manière itérative. Les densités de charge électronique et le potentiel local sont exprimés dans des bases d'ondes planes. Une partie des interactions entre les électrons et les ions sont décrites avec les pseudopotentiels à projecteur d'onde augmenté (PAW). Nous avons utilisé la fonctionnelle de type GGA : PBE de Perdew-Burke-Ernzerhoff [107] qui est efficace pour décrire correctement les oxydes [126]. Pour réduire le temps de calcul, le calcul de la fonction d'onde est limité à un nombre fini de points  $k$  avec échantillonnage de Monkhorst et Pack.

Le calcul est effectué de manière itérative en se basant sur des cycles de calculs auto-

cohérents, où le résultat d'un pas  $n - 1$  est enregistré et utilisé dans le pas de calcul  $n$ . En partant d'une densité électronique d'essai et d'une fonction d'onde d'essai, l'Hamiltonien est construit. On calcule les fonctions propres et les valeurs propres (les énergies). Si on atteint le critère de convergence sur l'énergie du système, on calcule les différentes propriétés électroniques telle que la densité de charge totale, la structure électronique, la distribution de charge. Si on ne l'atteint pas, on réalise alors une nouvelle itération, figure 4.2 et on utilise les nouvelles fonctions propres pour calculer un nouvel Hamiltonien.

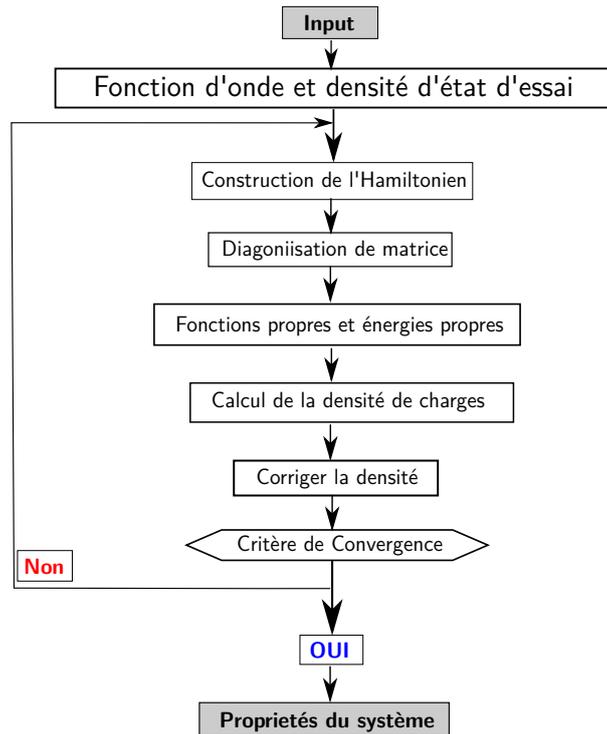


FIGURE 4.2: Cycle VASP d'auto-cohérence.

Pour la construction du fichier input qui contient la structure étudiée et ses positions atomiques, nous avons utilisés le logiciel ModelView développée par Boubakar Diawara [127]. Ce logiciel nous a permis de construire notre structure de l'hématite massif, et de manipuler les différents défauts que nous avons étudiés. Il permet également de lire les fichiers de sortie des logiciels VASP à travers des outils pertinents donnant accès à plusieurs fonctionnalités telles que :

- Une analyse précise des modifications structurales et des animations des étapes des calculs d'optimisation de géométries.
- Visualisation des modes de vibrations

- Représentations de différentes propriétés électroniques telles que la densité d'état, la densité de charges autour des atomes, les représentations des charges de Bader, ainsi que la structure de Bande.

## 4.8 Recherche de l'état de transition : nudged elastic band (NEB)

La présence d'un défaut cristallin entraîne la possibilité d'un réarrangement des atomes voisins pour se positionner dans une configuration d'énergie plus basse. Pour un atome qui diffuse afin d'occuper une lacune, on attribue un chemin d'énergie minimale appelé *MEP* (minimum energy path). L'identification de ce chemin est nécessaire pour déterminer les coordonnées de l'état de transition et en déduire ses caractéristiques. Les MEP peuvent également être calculés pour caractériser les réactions chimiques, les changements de conformation de molécules ou bien la diffusion dans les solides. Dans ces différents cas, on a une transition entre un état initial et un état final. La différence entre l'énergie de l'état initial et celle du maximum d'énergie d'un MEP entre deux états, est définie comme l'énergie de la barrière d'activation de la transition [128].

Différentes méthodes ont été élaborées pour trouver le (les) états de transitions, qui correspondent à un (aux) point(s) selle. Pour déterminer un MEP, il faut tout d'abord, déterminer deux minimums locaux d'une surface énergie potentielle représentant l'état initial et l'état final. Ensuite, le chemin le plus stable est calculé de manière itérative avec la méthode NEB. En revanche, il peut ne pas conduire nécessairement au point selle [129–131].

### 4.8.1 Construction des images

La première étape d'un calcul NEB consiste à créer une chaîne d'images entre l'état initial et l'état final par interpolation linéaire [132]. On suppose d'abord qu'au cours d'une transition, les atomes se déplacent en suivant le chemin le plus simple à construire géométriquement, qui issu d'une interpolation linéaire (une droite), à partir de l'état initial en se rendant vers l'état final. L'interpolation consiste à diviser ce chemin en plusieurs images et chacune d'elle correspond à un état intermédiaire.

## 4.8.2 Optimisation du chemin

Chaque image est optimisée à travers l'algorithme d'optimisation, tout en prenant en compte l'état initial et l'état final et les images voisines. Ceci donne une série d'états reliés entre eux indirectement par des forces qui s'exercent sur chaque image, ce qui conduit à concevoir la série des images comme une bande de plusieurs images reliées par des élastiques, progressivement réajustée pour obtenir le chemin optimal d'où le nom "nudged elastic band".

Les forces  $F_i$  sont constituées d'une composante tangente au chemin  $F_{\parallel}$  et une composante perpendiculaire  $F_{\perp}$  :

$$F_i = F_i_{\parallel} + F_i_{\perp} = k (|R_{i+1} - R_i| - |R_i - R_{i-1}|) \tau_i - \nabla E(R_i) \quad (4.49)$$

Avec  $\tau_i$  la tangente au chemin au niveau de chaque image  $i$ . Comme le montre la figure 4.3, la force perpendiculaire au chemin sert à déplacer les images sur la surface d'énergie potentielle. La composante parallèle sert à conserver une distance égale entre chaque images.

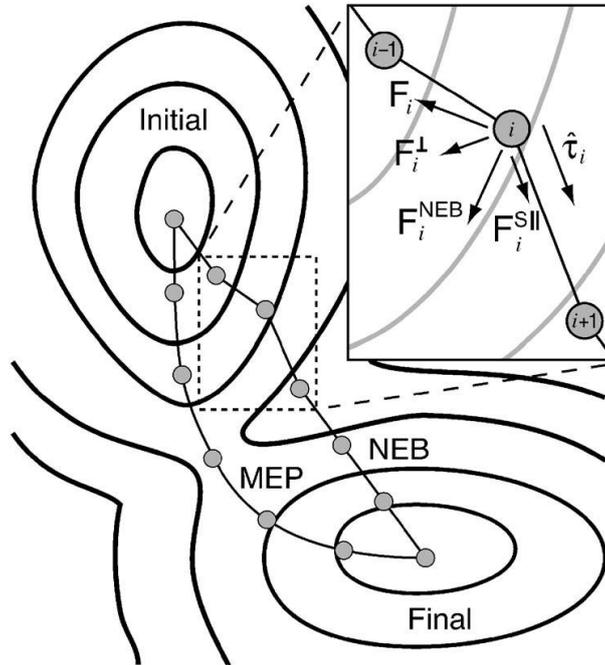


FIGURE 4.3: Schéma représentant un chemin de diffusion entre un état initial et un état final et la direction des forces exercées sur une image par rapport au chemin [133].

Pour trouver le MEP, dans un premier temps, la valeur de la tangente est estimée

comme le vecteur entre l'image  $i$  et son image voisine de plus haute énergie. Dans un deuxième temps, les forces exercées sur chaque image sont minimisées en utilisant le gradient de l'énergie issue du calcul  $DFT$ . L'optimisation des images peut se faire en parallèle sur plusieurs processus ou sur plusieurs cartes graphiques [134].

Le coefficient de diffusion de l'atome qui diffuse entre l'état initial et l'état final est calculé et dépend de la fréquence de vibrations, de la distance parcourue ainsi que de l'énergie de barrière :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{kT}\right) \quad (4.50)$$

$E_D$  est égale à l'énergie de barrière,  $k$  : la constante de Boltzman,  $T$  : la température et  $D_0$  (facteur pré-exponentiel) est le coefficient de diffusion indépendant de la température :

$$D_0 = \frac{na^2}{6} \nu_d \quad (4.51)$$

où  $n$  est le nombre des transitions équivalentes pour une même distance  $a$  qui sépare l'état initial de l'état final,  $\nu_d$  est la fréquence de vibration de l'atome diffusant. Cette fréquence de vibration est calculée par le rapport du produit des fréquences de l'état initial  $\nu_{j,init}$  et le produit des fréquences réelles de l'état de transition  $\nu_{j,TS}$  :

$$\nu_d = \frac{\prod_{j=1}^{3N} \nu_{j,init}}{\prod_{j=1}^{3N} \nu_{j,TS}} \quad (4.52)$$

Le calcul de la fréquence de vibration de l'état de transition permet de savoir si une image est un état de transition ou un état stable. Les états de transition sont caractérisés par une et une seule fréquence imaginaire.

# Chapitre 5

## Etude de l'hématite massif

### Sommaire

---

5.1	Propriétés structurales et magnétiques de l'hématite . . . . .	84
5.2	Détails calculatoires . . . . .	86
5.3	Etude des effets des lacunes de fer et d'oxygène dans l'hématite massif	89
5.3.1	Énergie de formation de défauts . . . . .	90
5.3.2	Effets des défauts sur la structure de l'hématite . . . . .	92
5.3.3	Effets des défauts sur les propriétés électroniques . . . . .	94
5.4	Etude de la diffusion . . . . .	99
5.4.1	Diffusion lacunaire d'un atome d'oxygène . . . . .	99
5.4.2	Diffusion lacunaire d'un atome de fer . . . . .	106
5.4.3	Diffusion interstitielle d'un atome de Fer . . . . .	114
5.4.4	Fréquences de vibration et facteur pré-exponentiel de diffusion	117
5.4.5	Comparaison $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . . . . .	119

---

Nous avons pu voir dans les chapitres 2 et 3 le rôle de la couche d'oxyde dans l'évolution de la corrosion. Dans le deuxième chapitre, l'étude mésoscopique de la surface à motifs d'oxydes est caractérisé par une transition vers un régime de corrosion localisée rapide. Ce comportement est aussi observable dans les travaux de Cheng et al. et T. Huang [78,79] sur les stents cardiaques à base l'oxyde de fer le  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nous avons donc choisi d'étudier les propriétés intrinsèques de l'hématite.

Dans ce chapitre, en utilisant la méthode de  $DFT + U$ , nous étudions les effets engendrés par la présence des différents défauts sur les propriétés structurales et électroniques de l'oxyde de fer massif et calculons les coefficients de diffusion des atomes d'oxygène et de fer pour occuper les lacunes cristallines. Les barrières d'énergie d'activation des différentes transitions possibles sont étudiées. Ensuite une comparaison avec l'oxyde de chrome,  $\alpha - \text{Cr}_2\text{O}_3$  sera présentée.

## 5.1 Propriétés structurales et magnétiques de l'hématite

L'hématite possède la même structure que l'oxyde d'aluminium  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  et l'oxyde de chrome le  $\alpha - \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ils possèdent une structure hexagonale de type corindon [116] de groupe d'espace  $R\bar{3}c$ , figure 5.1.

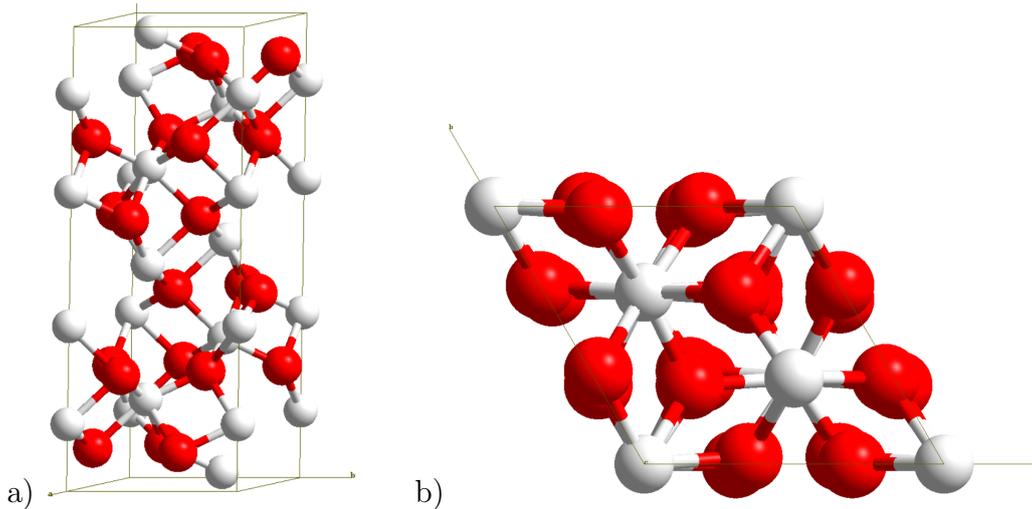


FIGURE 5.1: Structure de l'hématite : structure 3D a) en perspective, b) vue de dessus.

Les paramètres de maille expérimentaux de l'hématite sont  $a = 5.038 \text{ \AA}$  et  $c = 13.77 \text{ \AA}$

déterminés en utilisant une technique de diffraction des rayons X [135]. La maille unitaire consiste en un empilement hexagonal compact d'ions  $O^{2-}$ , avec une alternance de plans notés : A et B ; les ions  $Fe^{3+}$  occupent les deux tiers des sites interstitiels octaédriques, suivant une alternance de plans notés : a, b et c. Les plans se succèdent suivant le schéma : A-a-b-B-c-a-A-b-c-B-a-b-A-c-a-B-b-c-A-a..., figure 5.2

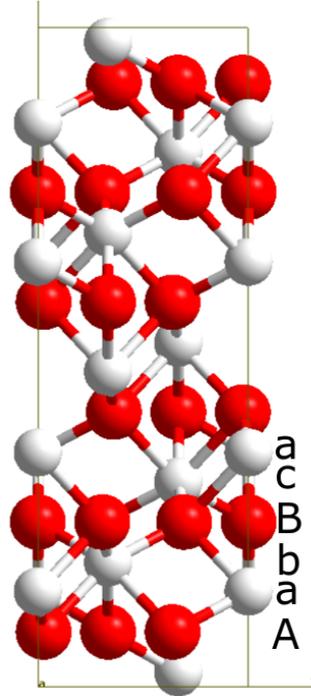


FIGURE 5.2: Structure de l'hématite, vue de profil.

L'hématite est généralement considéré comme un semiconducteur en raison de la forte répulsion de Coulomb et de la localisation des électrons  $3d$  du fer qui produisent une coupure des états  $d$  dans la densité des états électroniques avec une bande interdite aux alentours de  $2 eV$ . En revanche sa bande de valence est dominée par les états  $p$  des atomes d'oxygène [116].

L'état fondamental de l'hématite est antiferromagnétique. Pour cette configuration, plusieurs possibilités sont envisageables pour les états de spin des atomes de fer. Suivant l'axe des  $z$ , entre deux plans d'oxygène, plusieurs structures sont possibles :

1. Structure  $++--$  ou  $--++$  : La même configuration de spin  $\uparrow\uparrow$  pour les deux plans de fer existants entre les deux plans d'oxygène et une structure opposée  $\downarrow\downarrow$ , pour les deux plans suivants, figure 5.3 a.

2. Structure  $+ - + -$  : Les deux plans de fer existants entre deux plans d'oxygène ont deux signes de spin opposés :  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ , figure 5.3 b.
3. Structure  $+ - - +$  : La troisième configuration est la même que la précédente mais la différence est dans le voisinage de l'atome d'oxygène. Dans ce cas, le plan d'oxygène intercale deux couches de fer de même spin. Ce qui donne une configuration :  $\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$ , figure 5.3 c.

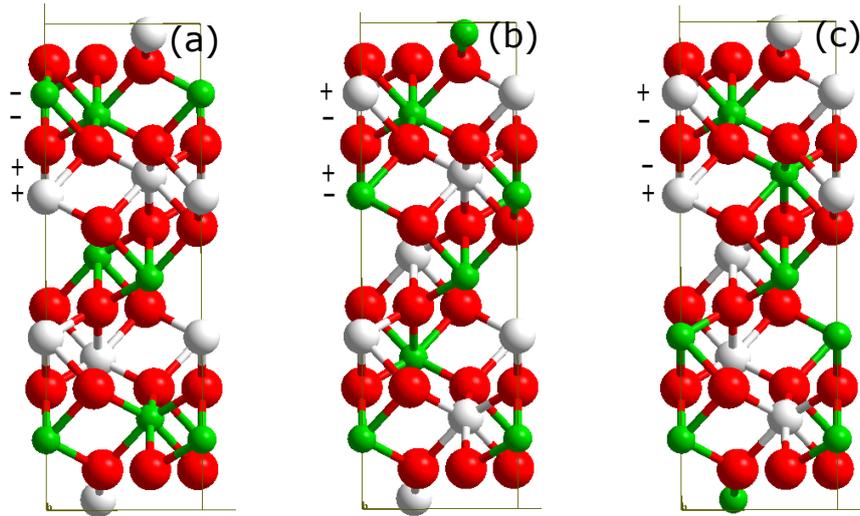


FIGURE 5.3: Structure antiferromagnétique de l'hématite, a) structure  $++--$  ou  $--++$ , b) Structure  $+ - + -$ , c) Structure  $+ - - +$ . Code couleurs : rouge : atome d'oxygène, gris : atomes de fer de spin  $\uparrow$ , vert : atome de fer de spin  $\downarrow$ .

Les calculs théoriques DFT à 0K ont montré que la configuration anti-ferromagnétique  $++--$  de l'hématite est la plus stable [136,137]. Ceci a été vérifié par Aurélie Gouron, post-doc dans le laboratoire (IRCP équipe I2E) .

## 5.2 Détails calculatoires

Les calculs d'optimisation de structures sont faites sur les machines CPU au sein du laboratoire IRCP et au sein du laboratoire LPC2M. Les calculs de l'énergie de formation de défauts sont faits sur la machine mesopsl. Nous avons testé aussi une version de VASP sur GPU, et les résultats sont bien similaires entre les deux versions de VASP sur GPU et sur CPU.

## Choix de $E_{cut}$ et du nombre des points $K$

La première étape consiste à choisir la valeur de l'énergie de coupure et l'échantillonnage des points  $K$ . Cette énergie correspond à l'énergie cinétique maximale des ondes planes constituant la base. Dans le code VASP, cette énergie est nécessaire pour déterminer la base d'onde plane. G. Rollman et al. ont vérifié qu'en augmentant la valeur de  $E_{cut}$  au delà de  $E_{cut} = 550 \text{ eV}$ , jusqu'à  $800 \text{ eV}$ , l'énergie totale ne varie pas de plus de  $3 \text{ meV}$  [116]. D'où pour tous les calculs suivants, on opte pour  $E_{cut} = 550 \text{ eV}$ .

En fixant  $E_{cut}$ , nous avons ainsi étudié le choix du nombre des points  $K$  pour un bulk  $1 \times 1 \times 1$ . La courbe 5.4 montre qu'à partir d'un nombre de points  $K = 4 \times 4 \times 4$ , l'énergie du système reste stable.

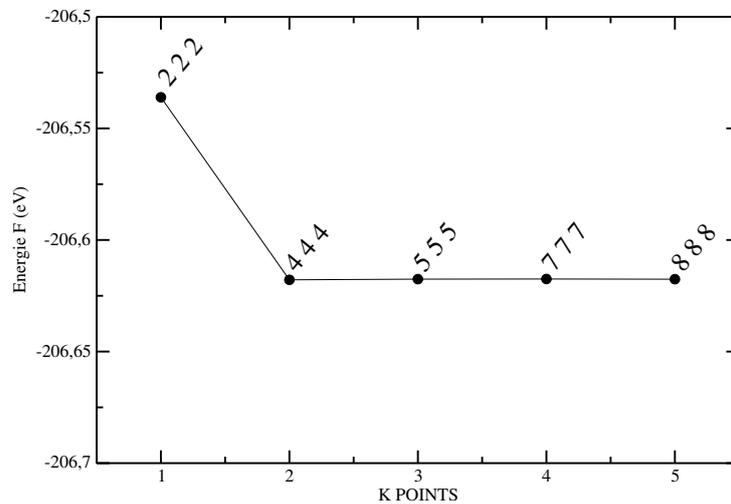


FIGURE 5.4: Variation de l'énergie totale du système en fonction de la grille des points  $k$ .

Sachant que les paramètres de maille de la cellule  $1 \times 1 \times 1$  sont différents, étant donné que l'hématite est de structure hexagonale et que la norme du vecteur  $\vec{c}$  est 3 fois plus grande que la norme de  $\vec{a}$ , il serait possible de diviser le nombre de points  $K$  suivant  $\vec{c}^*$  par 3 pour optimiser le temps de calcul.

## DFT + U

L'hématite présente une forte corrélation intra-atomiques entre ses électrons  $3d$  localisés. Plusieurs études ont montré que la forte corrélation des électrons  $d$  ne peut pas être décrite correctement avec une simple approche  $DFT$ . Les approximations LSDA et GGA donnent des valeurs sous-estimées de son énergie du gap  $E_g(LSDA) = 0.51 \text{ eV}$  [138] et

$E_g(GGA) = 0.5 eV$ , contre une valeur expérimentale de  $2 eV$  [137]. Par ailleurs, le moment magnétique calculé à l'aide de ces deux approximations est plus petit que le moment magnétique expérimental :

$$\left. \begin{array}{l} \mu_B(LSDA) = 3.43 \mu_B/atome \\ \mu_B(GGA) = 3.45 \mu_B/atome \end{array} \right\} < \mu_B(Exp) = 4.6 - 4.9 \mu_B/atome \quad (5.1)$$

En plus, elles donnent une localisation incorrecte des orbitales  $3d$  et une caractérisation erronée de la conductivité de l'hématite en tant qu'un isolant de Mott-Hubbard, alors qu'il est un isolant à transfert de charges.

Plusieurs études ont montré que la méthode  $DFT + U$  décrit convenablement les propriétés électroniques de l'hématite et tout autre matériau avec des fortes corrélations des électrons  $d$  comme les métaux de transitions.

La modélisation de l'hématite avec le logiciel VASP, en utilisant l'approche  $DFT + U$ , a été largement étudiée pour différentes fonctionnelles avec une énergie de coupure  $E_{cut}$ , entre  $350$  et  $600 eV$ . Ces études concluent toutes une valeur optimale de  $U_{eff} = 4$  [136, 137, 139–142].

### Vérification du choix du coefficient de Hubbard $U$

Pour vérifier la valeur du coefficient  $U$ , nous avons choisi la méthode empirique. Dans le tableau 5.1, on a représenté la variation des paramètres de mailles et du moment magnétique en fonction de la valeur de la correction de Hubbard :  $U$ .

Tableau 5.1: Paramètres de maille et propriétés magnétique de l'hématite en fonction de  $U$ .

	a (Å)	c (Å)	c/a	$\mu_B$ ( $\mu_B/atome$ )
$U_{eff} = 2.5$	5.0644	13.8925	2.743	4.005
$U_{eff} = 3.0$	5.0682	13.8832	2.739	4.058
$U_{eff} = 3.5$	5.0726	13.8756	2.735	4.107
$U_{eff} = \mathbf{4.0}$	5.0764	13.8615	<b>2.731</b>	4.154
Valeurs expérimentales	5.0347 [143]	13.7473 [143]	2.731 [143]	4.6 – 4.9 [137]

Ces résultats ont permis de vérifier que la meilleur valeur est celle de  $U = 5$  et  $J = 1$ , ce qui correspond à  $U_{eff} = 4$  et donne des résultats en concordance avec les valeurs

expérimentales, tels que :

- Paramètres de maille : le rapport  $\frac{c}{a}$  indique une valeur très proche des paramètres de maille expérimentaux.
- le moment magnétique global :  $(\mu_B)_{calcul} = 4.154 \mu_B/atom$  contre  $(\mu_B)_{exp} = 4.6 - 4.9 \mu_B/atom$

Pour les calculs d'optimisation, nous avons utilisé les fonctions du "gaussienne du smearing". Ces dernières sont des fonctions qui permettent d'assurer une continuité de manière artificielle en transformant les niveaux d'énergie discrets en fonctions de distributions de Fermi Dirac ou de type gaussienne. Pour les semi-conducteurs, on opte pour le calcul de structures cristallines pour un smearing de type gaussienne, par contre, pour le calcul de densité d'états électronique, pour un smearing utilisant la méthode des tétraèdres en utilisant les corrections de Bloch [144]. La largeur de la bande interdite calculée avec un  $U_{eff} = 4$ , est de  $2.139 eV$  ce qui est proche de la valeur expérimentale qui est égale à  $2 eV$  [116]. D'où dans ce qui suit, pour l'hématite  $1 \times 1 \times 1$ , nous choisissons le coefficient de Hubbard  $U = 4$ , avec une grille de Monkroost Pack  $KPOINTS = 4 \times 4 \times 4$  pour la maille élémentaire  $1 \times 1 \times 1$  et une énergie de coupure :  $E_{cut} = 550 eV$ .

### 5.3 Etude des effets des lacunes de fer et d'oxygène dans l'hématite massif

Dans l'oxyde de fer, il peut exister différents types de défauts : des lacunes d'atomes d'oxygène, d'atomes de fer et des défauts de Frenkel d'atomes de fer. Dans notre étude, nous avons considéré le cas où une lacune cristalline peut être occupée seulement par un atome de même type. C'est le cas du défaut de Frenkel, où un atome de fer quitte une position régulière du cristal pour occuper une cavité inoccupée. Nous n'avons pas étudié le cas de défaut de Schottky. Afin d'évaluer l'effet de la concentration en lacune sur nos calculs, nous avons étudié l'effet d'un seul défaut, à la fois, sur une maille élémentaire de taille  $(1 \times 1 \times 1)$ , ainsi que sur des mailles multiples de tailles  $(2 \times 2 \times 1)$  et  $(3 \times 3 \times 1)$ . La taille de ces deux dernières mailles multiples s'approche d'une maille cubique, où  $a = b$  est proche de  $c$ . En optant pour la présence d'un défaut dans une maille multiple, on diminue la concentration de défauts par maille et on évite l'interaction entre un défaut et

son image (le défaut appartenant à la maille voisine), voir tableau 5.2.

Tableau 5.2: Concentration en défaut en fonction de la taille de la maille.

Dimension de la maille	atomes par maille sans défauts	a (Å)	c (Å)	$\frac{N_{défaut}}{N_{total\ atomes}} \times 100$
$1 \times 1 \times 1$	30	5.08	13.86	3.33
$2 \times 2 \times 1$	120	10.15	13.86	8.40
$3 \times 3 \times 1$	270	15.229	13.86	0.37

Les défauts neutres ont été étudiés pour les deux défauts de fer et d'oxygène. Par ailleurs, nous avons étudié la différence entre un défaut de fer de spin  $\uparrow$  et un fer de spin  $\downarrow$ . Après l'étude de l'effet de ces défauts sur la structure électronique de l'hématite, nous avons étudié leurs diffusion dans le cristal.

### 5.3.1 Énergie de formation de défauts

L'énergie de formation de défaut,  $E_f$ , est calculée avec la formule ci-dessous.

$$E_f = E_{bulk+lacune} + \mu(X) - E_{bulk} \quad (5.2)$$

Avec :

- $E_{bulk+lacune}$  : l'énergie du cristal massif contenant un défaut.
- $E_{bulk}$  : l'énergie du bulk sans défauts.
- $\mu(X)$  : le potentiel chimique de l'atome correspondant à la lacune : O ou Fe.

A  $T = 0K$ , le potentiel chimique de l'oxygène ou du fer est égal à l'énergie d'un atome seul dans la phase la plus stable. Le potentiel de l'oxygène est calculé comme  $\frac{1}{2} E_{O_2}$  avec  $E(O_2)$  l'énergie de  $O_2$  dans une boîte de  $15 \times 15 \times 15$  Å, figure 5.5a et KPOINTS =  $1 \times 1 \times 1$ . Le potentiel du Fe est calculé comme l'énergie du bulk de Fe, figure 5.5b, avec KPOINTS =  $15 \times 15 \times 15$  et ENCUT =  $550 eV$ .

On trouve que dans ces conditions à  $0K$ , le potentiel chimique de l'oxygène est égal à  $\mu_O = -4.93 eV$  et celui du fer est égal à  $\mu_{Fe} = -8.31 eV$ . Les calculs des énergies de formation de défauts  $E_f$  ont été effectués pour les tailles de cellules du tableau 5.3. On

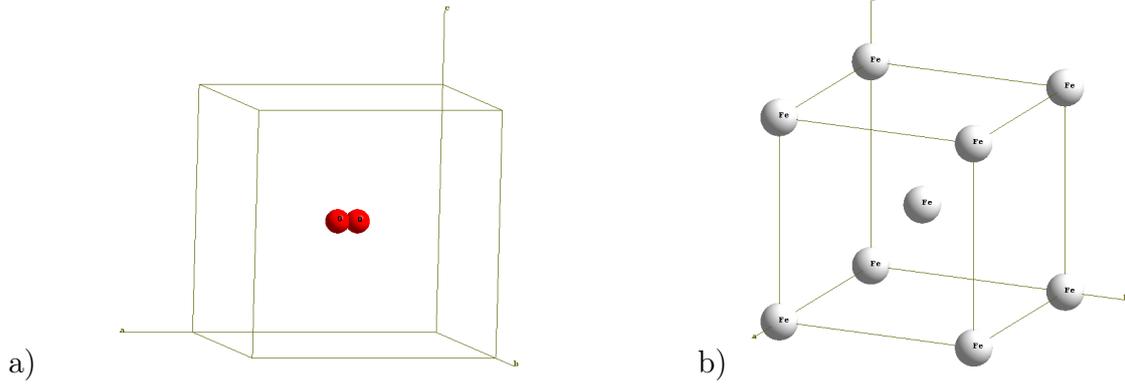


FIGURE 5.5: a) la molécule  $O_2$  dans une boîte, b) le bulk du fer cubique centré.

Tableau 5.3: Energie de formation de défauts.

type de défaut	1x1x1	2x2x1	3x3x1
O	3.16	3.25	3.27
Fe spin $\uparrow$	4.15	4.39	4.43
Fespin $\downarrow$	4.15	4.39	4.43

remarque d'après le tableau 5.3, que  $E_f(O) < E_f(Fe)$ , ce qui signifie que les défauts d'oxygène dans l'oxyde de fer sont plus probables que les défauts de fer. Par ailleurs, l'énergie de formation de défauts est la même que l'on ait une lacune de fer de spin  $\uparrow$  ou de fer de spin  $\downarrow$ . Entre la maille  $1 \times 1 \times 1$  et la maille multiple  $2 \times 2 \times 1$ , la différence dans l'énergie de formation de défaut est de  $0.09 eV$  et de  $0.24 eV$  respectivement pour le cas d'un défaut d'oxygène et celui du défaut de fer. Par contre, entre la maille multiple  $2 \times 2 \times 1$  et la maille multiple  $3 \times 3 \times 1$  la différence est de  $0.02 eV$  et de  $0.04 eV$  respectivement pour le cas d'un défaut d'oxygène et celui du défaut de fer. Ceci montre bien qu'en augmentant la taille du réseau, on diminue l'interaction d'un défaut et son image de la maille voisine. Dans notre cas, à partir d'une maille multiple  $2 \times 2 \times 1$ , l'énergie de formation de défaut devient stable. Etant donné que la maille  $3 \times 3 \times 1$  contient 270 atomes et nécessite une grande mémoire et un temps de calcul relativement long, nous avons choisi la maille  $2 \times 2 \times 1$  pour étudier les propriétés électroniques de l'hématite et la diffusion des atomes d'oxygène et de fer.

### 5.3.2 Effets des défauts sur la structure de l'hématite

Dans cette partie, on étudie l'effet d'une lacune de fer et d'une lacune d'oxygène sur la structure de l'hématite. Pour un bulk sans défauts, la distance séparant les plan d'oxygène est de 2.31 Å. La présence d'une lacune, engendre une modification locale des positions d'équilibre des ions. Cette déformation engendre une variation des distances inter-atomiques. En enlevant un atome, les positions d'équilibre des atomes au voisinage de la lacune, changent de manière différente en fonction de la distance qui les sépare de la lacune. Dans le tableau 5.4 et le tableau 5.5, on présente la moyenne de l'espacement vertical entre les atomes se trouvant dans le même plan de la lacune et les atomes se trouvant dans les plans au voisinage, voir figure 5.6.

Tableau 5.4: Moyenne de l'espacement vertical entre les plans dans le cas d'une lacune d'oxygène, (1ppv : premier proche voisin et 2ppv : deuxième proche voisin).

Structure	$V_O - O_1$	$V_O - O_2$	$V_O - Fe_{1ppv}\uparrow$	$V_O - Fe_{1ppv}\downarrow$	$V_O - Fe_{2ppv}\uparrow$	$V_O - Fe_{2ppv}\downarrow$
bulk	2.310	2.310	0.865	0.865	1.445	1.445
lacune O	2.230	2.327	0.875	0.865	1.472	1.461

Tableau 5.5: Moyenne de l'espacement vertical entre les plans dans le cas d'une lacune de fer.

Structure	$O_1 - O_2$	$V_{Fe} - Fe_{1ppv}$	$V_{Fe} - Fe_{2ppv}$	$V_{Fe} - Fe_{3ppv}$
bulk	2.310	0.580	1.730	2.310
lacune Fe	2.381	0.572	1.727	2.334

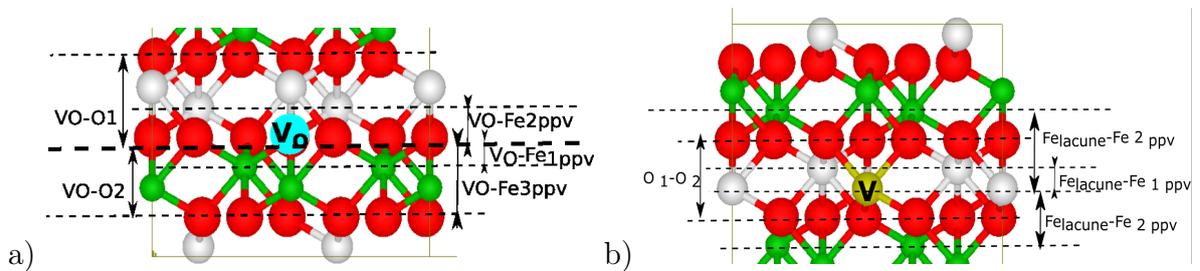


FIGURE 5.6: Schéma des espacements verticaux calculés pour le cas d'une lacune d'oxygène  $V_O$  (a) et le cas d'une lacune de fer  $V_{Fe}$  (b).

En présence d'une lacune d'oxygène, la distance entre les plans d'oxygène voisins et celui de la lacune diminuent et celle entre les plans des atomes de fer voisins et le plan de la lacune augmente. Cela s'explique par la perte d'une partie de la répulsion électrostatique entre les atomes d'oxygène et l'attraction électrostatique entre les atomes de fer et d'oxygène.

En présence d'une lacune de fer, une partie de l'attraction électrostatique qui attirait les atomes d'oxygène voisins et une partie de la répulsion électrostatique avec les atomes de fer proches voisins sont perdus. Par conséquent, l'espacement entre les deux plans d'oxygène  $O_1 - O_2$  entourant la lacune augmente et les atomes de fer premier et deuxième proches voisins de la lacune se rapprochent ( $V_{Fe} - Fe_{1ppv}$  et  $V_{Fe} - Fe_{2ppv}$ ). On remarque aussi en calculant les différentes distances entre les atomes qui entourent la lacune, que la distance entre les atomes de fer diminue de  $0.268 \text{ \AA}$ , pour le fer premier proche voisin et de  $0.257 \text{ \AA}$  pour le fer deuxième proche voisin. La diminution pour le premier proche voisin est donc, de 5.3% et 6.8% pour le deuxième.

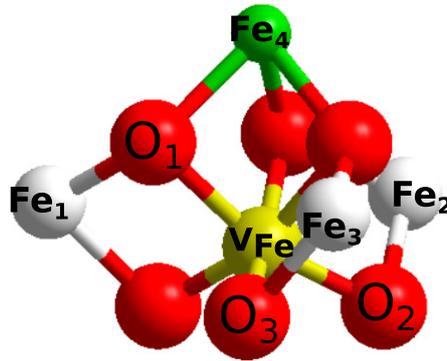


FIGURE 5.7: Schéma des atomes considérés pour le calcul des distances inter-atomiques autour d'une lacune de fer.

Par contre, la distance du plan séparant le plan de la lacune et le plan de fer de même spin diminue légèrement d'une valeur égale à  $8 \text{ m\AA}$ . On crée une cavité supplémentaire entre les deux plans d'oxygène entourant la lacune. Cette cavité engendre la dilatation des distances inter-planaires entourant la lacune. Il faut noter, qu'en s'éloignant de la lacune, la perturbation diminue et les atomes tendent à se rapprocher de leurs positions d'équilibre en présence de la lacune.

Tableau 5.6: Distances inter-atomiques dans le cas d'une lacune de fer.

$atome_1 - atome_2$	bulk	bulk + lacune de Fer	$\Delta d\%$
$Fe_1 - Fe_2$	5.076	4.808	- 5.3%
$Fe_1 - Fe_3$	5.076	4.808	- 5.3%
$Fe_1 - Fe_4$	3.762	3.505	- 6.8%
$O_1 - O_2$	4.042	5.029	+ 24.4%
$O_2 - O_3$	4.042	5.272	+ 30.4%

### 5.3.3 Effets des défauts sur les propriétés électroniques

#### Charges de Bader

Pour comprendre l'effet des défauts sur les propriétés électroniques, nous avons étudié les charges de Bader des atomes voisins d'un défaut cristallin. Les propriétés d'un atome sont données essentiellement par sa densité de charges électronique. La densité de charges électronique est une quantité mesurable qui détermine la forme des atomes dans l'espace [145]. Bader utilise ce qu'on appelle des surfaces à flux nul pour diviser la densité électronique entre les atomes dans l'espace. Une surface à flux nul est une surface sur laquelle, la densité de charges est minimale et perpendiculaire à la surface.

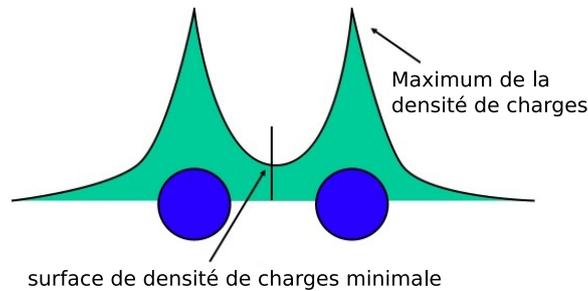


FIGURE 5.8: Illustration de la densité de charges à 2D entre deux atomes [146].

De façon générale, il existe une région où la densité de charges atteint un minimum entre les atomes, ce qui constitue un bon endroit pour définir la surface de séparation des atomes. L'algorithme qui calcule la distribution de charges de Bader, que nous avons utilisé, a été développé par Henkelman et al. [147–149] et implémenté dans VASP. Dans notre étude, un atome neutre du bulk massif est retiré. Ce type de lacune crée une modification dans la répartition de charges dans le réseau.

Pour le bulk sans défauts, les atomes de fer ont une charge égale à  $+1.71e$ , et les atomes d'oxygène ont une charge égale à  $-1.14e$ . En enlevant un atome d'oxygène, les charges de Bader des atomes de fer proches voisins de la lacune diminuent de  $0.08e$  à  $0.39e$ , voir tableau 5.7. Inversement, pour une lacune de fer, les charges de Bader des atomes d'oxygène proches voisins augmentent de  $0.18e$  à  $0.08e$ , tableau 5.8.

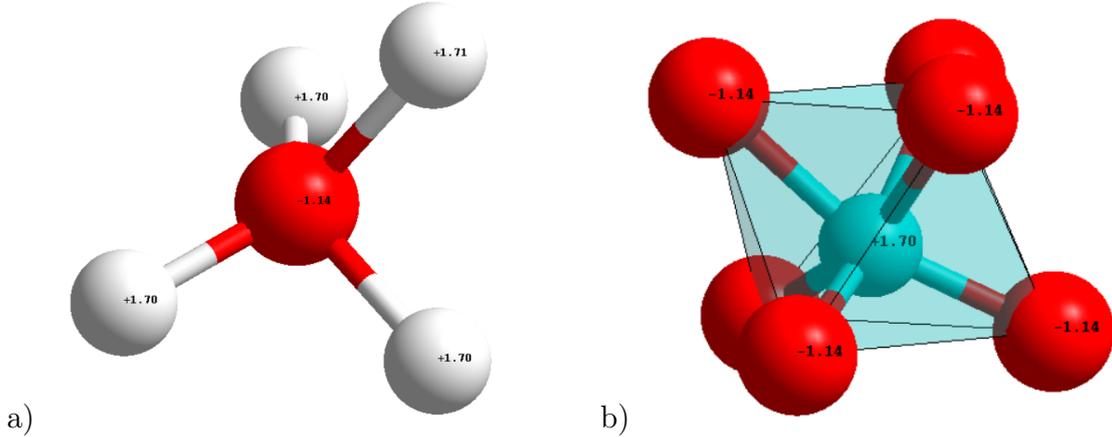


FIGURE 5.9: Charges Bader dans l'oxyde massif au voisinage a) d'un atome d'oxygène et b) d'un atome de fer.

Tableau 5.7: Charges Bader pour une lacune d'oxygène.

atome / charges de Bader	bulk	bulk+ $V_O$
O ppv	-1.14	-1.17
Fe 1 ppv	+1.71	+1.32 / +1.33
Fe 2 ppv	+1.71	+1.63 / +1.64

Tableau 5.8: Charges Bader pour une lacune de fer.

atome / charges de Bader	bulk	bulk+ $V_{Fe}$
O 1 ppv	-1.14	-0.96
O 2 ppv	-1.14	-1.06
Fe 1 ppv	+1.71	+1.72
Fe 2 ppv	+1.71	+1.72

Pour résumer, dans le bulk, les atomes d'oxygène ont tendance à attirer des électrons des atomes de fer voisin. Dans le cas d'une lacune d'oxygène, les atomes de fer voisins

conservent leurs électrons et donc, la charge sur les atomes de fer va diminuer par rapport au bulk. Dans le cas d'une lacune de fer, les atomes d'oxygène voisin ne peuvent plus récupérer des électrons de l'atome de fer donc leurs charges augmentent.

### Effet des lacunes sur les niveaux d'énergie

Comme nous avons vu dans le paragraphe précédent, en présence de lacunes les positions d'équilibre des atomes changent. En outre, la variation du nombre d'atomes ou de leurs positions modifie les différents niveaux d'énergie du système y compris le niveau de Fermi. Ce dernier est défini comme étant le dernier niveau électronique occupé [150]. Dans la figure 5.10, on présente le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction pour l'hématite massif, ainsi qu'avec une lacune d'oxygène et avec une lacune de fer.

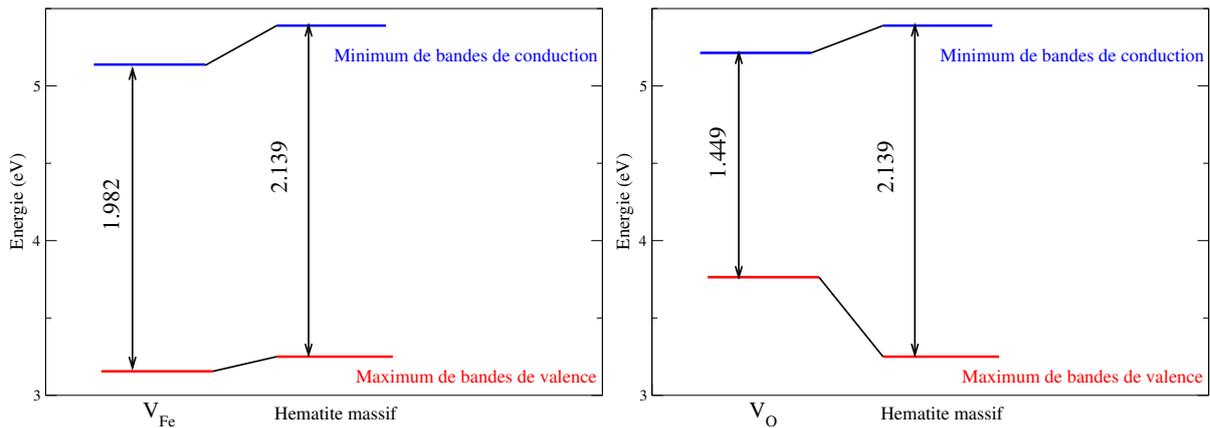


FIGURE 5.10: Limites des bandes de valence et de conduction pour l'hématite massif et en présence de lacunes de fer et d'oxygène.

Pour l'oxyde de fer, le maximum de la bande de valence se trouve en  $K = (0.1667, 0.1667, 0.0)$  et le minimum de la bande de conduction se trouve en  $K = (0.1667, 0.0, 0.5)$ . Par conséquent, l'hématite est un matériau semi-conducteur, avec un gap indirect à  $2.139 eV$ . La présence de lacunes de fer ou d'oxygène produit le rétrécissement de la bande interdite. Pour le cas d'une lacune de fer, la largeur de cette bande diminue faiblement de  $0.159 eV$ . La lacune de fer ajoute un niveau accepteur. Par contre, dans le cas où on a une lacune d'oxygène, la largeur diminue de  $0.69 eV$ . L'énergie de Fermi est respectivement de :

- Bulk massif :  $E_F = 3.232 eV$

- Défaut d'oxygène :  $E_F = 5.213eV$
- Défaut de fer :  $E_F = 3.156eV$

Dans le cas de la présence d'une lacune d'oxygène, le décalage du niveau de Fermi indique l'ajout de niveau donneurs, par contre la présence d'une lacune de fer indique un ajout de niveau accepteur. Ceci est vérifié par le calcul de densité d'états électroniques.

### Densité d'états

En nous adaptant à nos capacités de calcul, pour le calcul de densité électronique, nous avons choisi un nombre de **KPOINTS** =  $6 \times 6 \times 6$  pour la maille  $2 \times 2 \times 1$  en utilisant la méthode des tétraèdres avec la correction de Bloch qui est efficace pour le calcul de densité d'état pour les oxydes mais ne l'est pas pour le calcul les calculs d'optimisation.

D'après le tableau 5.9, on remarque qu'en présence de défauts, la largeur de la bande interdite diminue de  $0.693 eV$  et de  $0.157 eV$ , respectivement pour une lacune d'oxygène et une lacune de fer. Ce qui confirme le rôle des défauts dans l'augmentation du caractère conducteur de l'hématite. Dans le cas d'une lacune d'oxygène, un niveau supplémentaire proche de la bande de valence est observé, voir figure 5.12 et est dû aux orbitales  $3d$  des atomes de fer voisins. En enlevant un atome de fer, on remarque bien l'ajout d'un niveau accepteur dans la bande interdite, proche de la bande de valence et ce niveau est de signe opposé à celui de la lacune. Par exemple, on voit dans la courbe 5.13, en présence d'une lacune de fer de spin  $\uparrow$ , un niveau accepteur de signe négatif est rajouté dans une bande interdite. Ceci est en concordance avec les travaux de Joohee Lee et Seungwu Han [151] pour le cas du défaut de fer. Le niveau supplémentaire proche de la bande de valence est dû aux orbitales  $2p$  de l'oxygène.

Tableau 5.9: Propriétés électroniques et magnétiques en présence de défauts.

type de défaut	Gap (eV)	$\mu_B$ ( $\mu_B/atome$ )
bulk 2x2x1	2.139	0.000
O	1.446	0.001
Fe spin $\uparrow$	1.982	-2.150
Fespin $\downarrow$	1.983	2.151

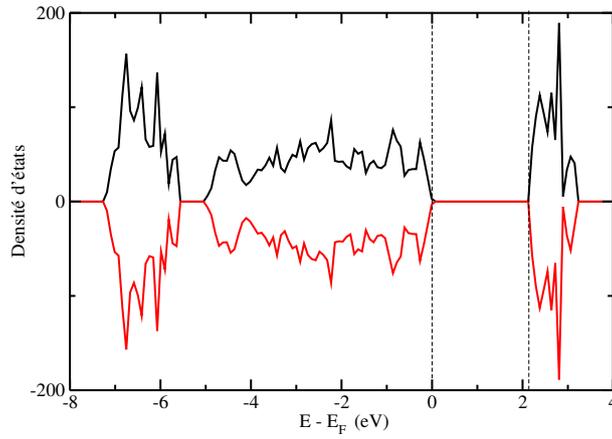


FIGURE 5.11: Densité électronique de l'hématite massif  $2 \times 2 \times 1$  sans défauts.

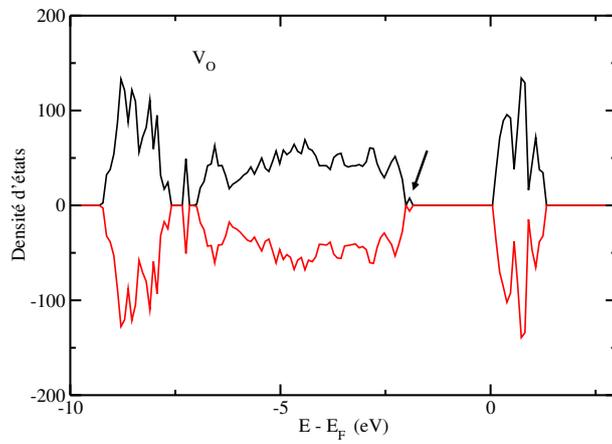


FIGURE 5.12: Densité électronique de l'hématite en présence d'une lacune d'oxygène. La flèche indique le niveau  $3d$  de l'atome de fer voisin de la lacune.

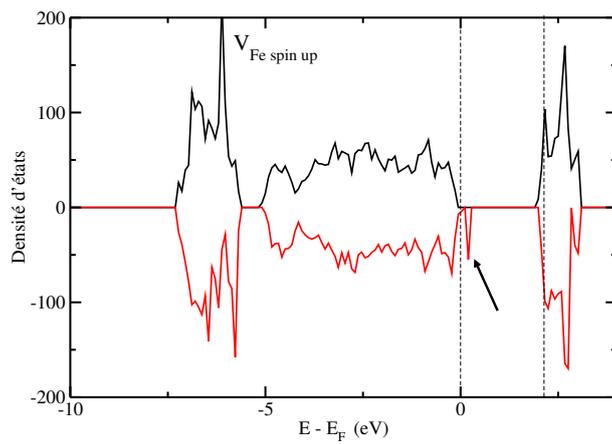


FIGURE 5.13: Densité électronique de l'hématite en présence d'une lacune de Fer de spin  $\uparrow$ . La flèche indique le niveau  $2p$  de l'atome d'oxygène voisin de la lacune.

## 5.4 Etude de la diffusion

Dans cette section, nous étudions la diffusion :

- diffusion d'un atome d'**oxygène** vers une lacune d'**oxygène**
- diffusion d'un atome de **fer** vers une lacune de **fer**
- diffusion d'un atome de **fer** vers un défaut de **Frenkel**

Pour ces trois cas de diffusion, afin de trouver les MEP (Minimum Energy Path) des différentes transitions possibles, nous avons choisi de faire un calcul NEB (Nudged Elastic Band) avec 5 images intermédiaires entre l'état initial et l'état final.

Au cours de la diffusion, l'optimisation des images intermédiaires peut être réalisée avec différentes méthodes. Nous avons utilisé la méthode de quasi-Newton [152] pour le calcul d'optimisation. Par contre, pour le calcul NEB, après plusieurs tests, nous avons observé que cette méthode n'est pas efficace. Il est recommandé d'utiliser la méthode de damped molecular dynamic combinée avec l'algorithme de limited-memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (LGBFS) [153].

### 5.4.1 Diffusion lacunaire d'un atome d'oxygène

#### Chemins équivalents

La lacune d'oxygène ayant différents atomes voisins, différents chemins de diffusion sont étudiés. Le tableau 5.10 illustre les différents atomes d'oxygène pouvant diffuser vers une lacune d'oxygène. On étudiera la diffusion des atomes d'oxygène qui se trouvent à une distance inférieure ou égale à 3.059 Å. La lacune d'oxygène est située dans un tétraèdre formé par quatre atomes de fer premiers proches voisins à cette lacune. Chaque chemin de diffusion passe par une arête ou par une facette de ce tétraèdre.

Toutes les distances présentées dans les tableaux qui suivent, sont les distances calculées pour un segment de droite qui relie l'atome qui diffuse et la lacune, ce qui est le chemin le plus court. Les différents voisins que nous avons étudiés sont :

1.  $A_1$  et  $A_2$  : à une distance égale à 2.690 Å de ce défaut cristallin, se trouvent les deux premiers oxygènes proches voisins de la lacune et ils se situent tout les trois dans le même plan  $(x,y)$ . Le chemin le plus court passe par une facette du tétraèdre formé par les quatre atomes de fer.

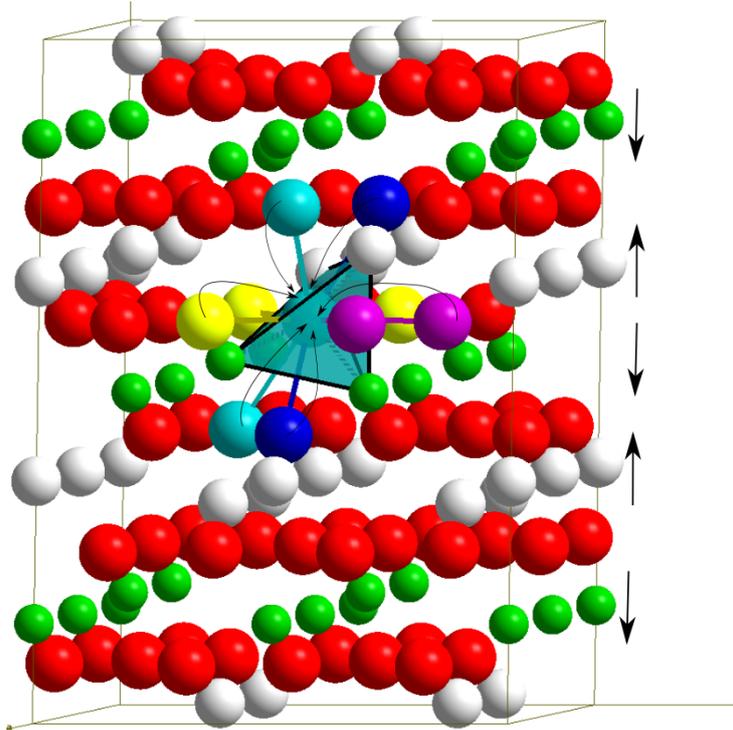
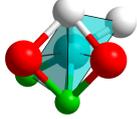
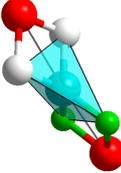
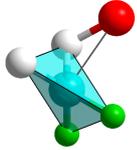
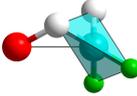


FIGURE 5.14: Diffusion dans l'hématite massif, super cellule  $2 \times 2 \times 1$ . Les premiers voisins en violet, les seconds en bleu foncé, les troisièmes en bleu ciel et les quatrièmes en jaune. Les spins des plans de fer sont indiqués latéralement.

2.  $B_1$  et  $B_2$  : pour le deuxième proche voisin de la lacune, on trouve deux atomes à une distance égale à  $2.794 \text{ \AA}$ . Le premier est en position  $B_1$  et il est séparé par un plan de fer de *spin*  $\downarrow$ . Par contre, le second  $B_2$  est séparé de la lacune par des fer de *spin*  $\uparrow$
3. De même pour le troisième oxygène proche voisin de la lacune, de type  $C$ . On a quatre atomes équivalents, deux au dessus de la lacune et deux en dessous à une distance de  $2.908 \text{ \AA}$ .
4. L'oxygène le plus éloigné de la lacune  $D$ , que nous avons étudié se trouve à une distance égale à  $3.059 \text{ \AA}$ , il existe également quatre atomes d'oxygènes à cette distance de la lacune.

Avant d'étudier de façon exhaustive l'ensemble des chemins, nous avons effectué des tests préalables pour nous assurer que deux chemins équivalents donnaient effectivement les mêmes résultats pour les calculs de diffusion. Dans les deux tableaux 5.11 et 5.12, on présente la convergence des forces et des énergies en fonction du nombre de pas ioniques

Tableau 5.10: Principaux chemins diffusifs de l'oxygène où on indique l'ordre du voisin, la distance où  $N$  indique le nombre d'atomes équidistants et le type de chemin.

type de voisin	chemin	$d_{O-V_O}$	N	type de chemin
$A_{1,2}$		2.690	2	facette
$B_{1,2}$		2.794	2	arête
$C$		2.908	4	facette
$D$		3.059	3	arête

effectués durant le calcul NEB pour les cinq images :

- Tableau 5.11 : deux atomes équivalents ( $A_1$  et  $A_2$ ) du même plan horizontal que la lacune et distants de la lacune d'une distance  $d = d(A_1 \rightarrow V_O) = d(A_2 \rightarrow V_O) = 2.690 \text{ \AA}$ .
- Tableau 5.12 : deux atomes ( $B_1$  et  $B_2$ ) deuxième oxygènes proches voisins de la lacune distants de la lacune d'une distance  $d = d(B_1 \rightarrow V_O) = d(B_2 \rightarrow V_O) = 2.794 \text{ \AA}$ . Un des chemins traverse un plan de fer de spin  $\uparrow$  et l'autre traverse un plan de fer de spin  $\downarrow$ .

On remarque que la manière dont les forces tangentielles convergent est légèrement différentes entre deux atomes équivalents et équidistants de la lacune, mais l'énergie globale de chaque système est la même.

### Energies d'activation

Après avoir vérifié l'équivalence des résultats pour deux chemins équivalents, nous avons effectué les calculs pour tous les chemins en choisissant un seul chemin dans chaque groupe de chemins équivalents.

Tableau 5.11: Comparaison de la convergence des forces et des énergies des différentes images dans la transition des deux premiers voisins  $A_1 \rightarrow V_O$  et  $A_2 \rightarrow V_O$ .

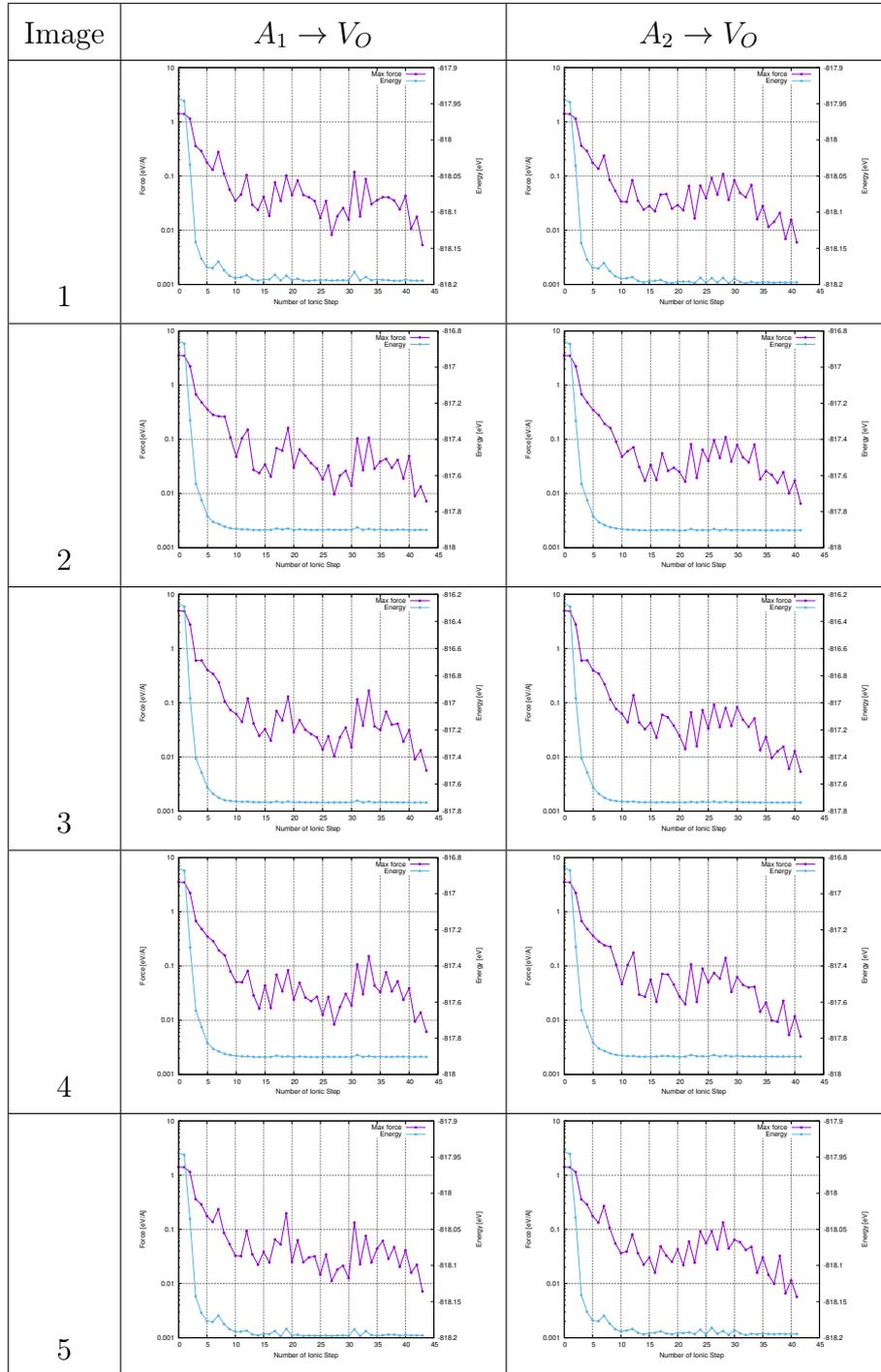
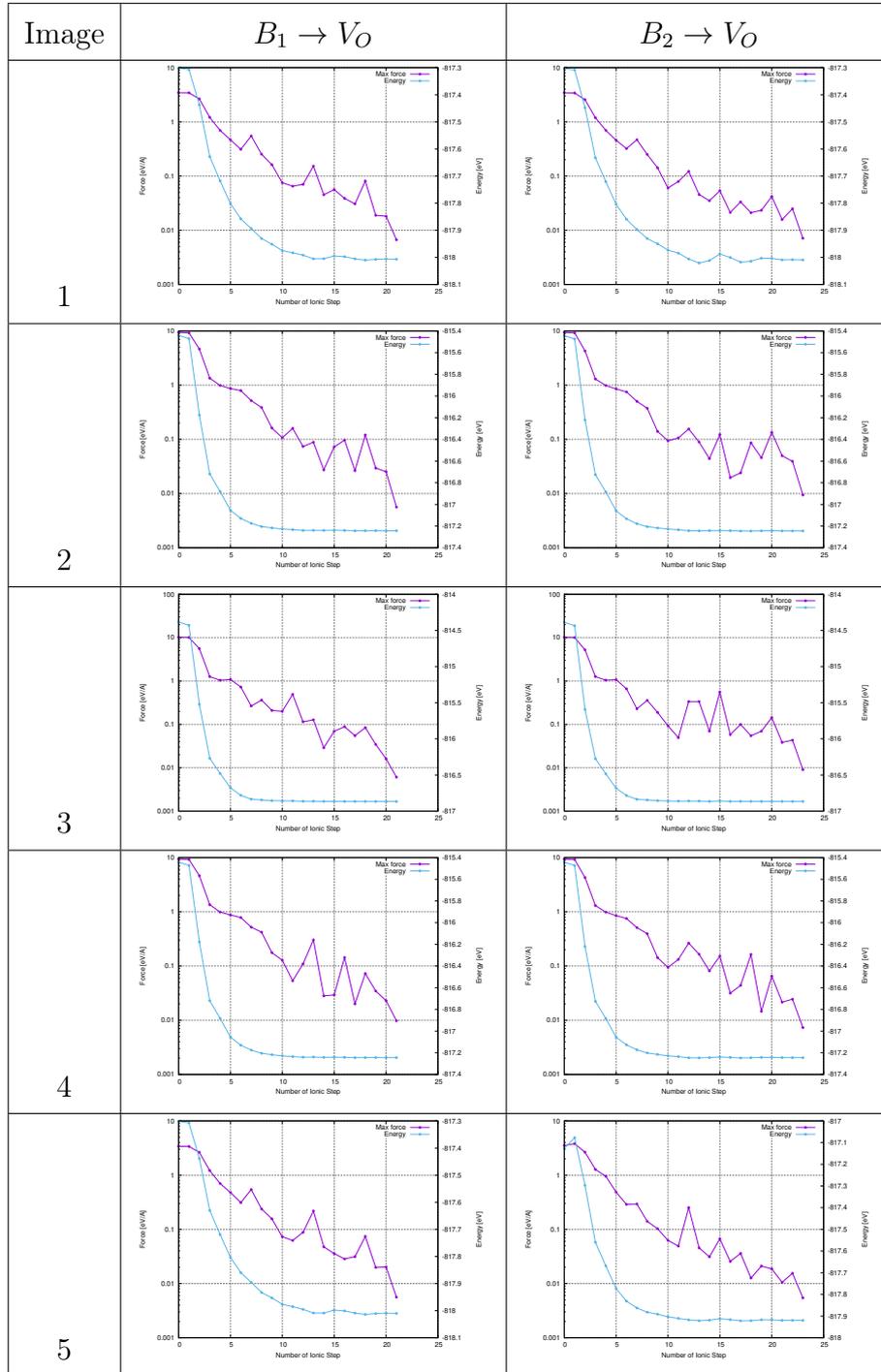


Tableau 5.12: Comparaison de la convergence des forces et des énergies des différentes images dans la transition des deux premiers voisins  $B_1 \rightarrow V_O$  et  $B_2 \rightarrow V_O$ .



Un défaut d'oxygène permet la diffusion des anions  $O^{2-}$  voisins dans la lacune. Selon la distance qui les sépare et le type de chemin, l'énergie de la barrière d'activation de la transition est différente.

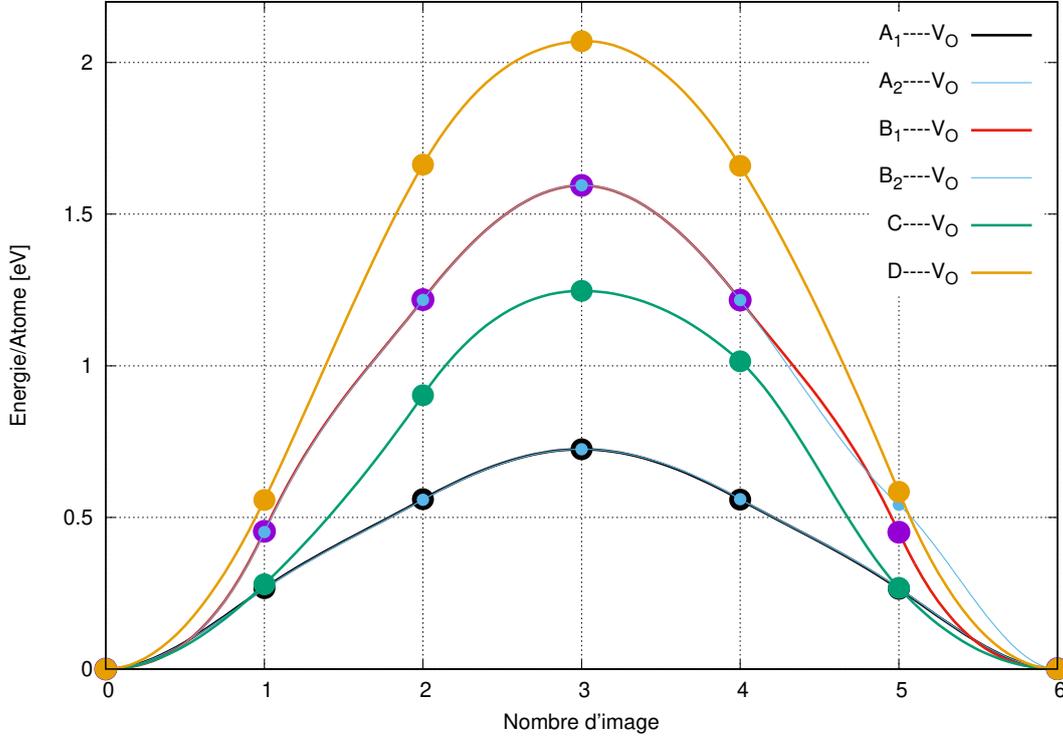


FIGURE 5.15: Energie en fonction des images constituant les chemins de diffusion entre la lacune et son 1ppv :  $A_1 \rightarrow V_O$ , 2ppv :  $B_1 \rightarrow V_O$  (rouge), 3ppv :  $C \rightarrow V_O$  et 4ppv :  $D \rightarrow V_O$  ainsi que les chemins équivalent pour les atomes 1ppv et 2ppv :  $A_2 \rightarrow V_O$  et  $B_2 \rightarrow V_O$

Dans la figure 5.15, on présente l'évolution des énergies des images constituant les chemins de diffusion entre la lacune et son premier, deuxième, troisième et quatrième atome d'oxygène voisin avec les caractéristiques des chemins données dans le tableau 5.10 et les voisins de type  $A$  ou  $B$  dont le nom ne diffère que par leur indice étant à des distances équivalentes. Dans le tableau 5.13, on peut vérifier que les chemins de diffusion entre les atomes qui se trouvent à la même distance de la lacune ont des barrières énergétiques équivalentes avec des écarts relatifs de l'ordre de  $10^{-4}$ . Dans le cas des transitions avec les voisins  $B_1$  et  $B_2$  où le chemin traverse des plans de fer de spins différents, l'énergie de transition n'est pas modifiée ce qui est normal étant donné que l'oxygène n'est pas magnétique. La courbe de la figure 5.16, représente l'énergie de transition en fonction du type de voisin qui diffuse.

Tableau 5.13: Energies de transition pour deux types de voisins équivalents.

Chemin	Energie de transition (eV)
$A_1 \rightarrow V_O$	0.72495
$A_2 \rightarrow V_O$	0.72494
$B_1 \rightarrow V_O$	1.59483
$B_2 \rightarrow V_O$	1.59595

On remarque que l'amplitude de l'énergie de barrière n'est pas linéaire en fonction de la distance séparant la lacune et l'atome qui diffuse. Pour le troisième oxygène proche voisin de la lacune, l'énergie de barrière est inférieure à celle de l'oxygène deuxième proche voisin. Ceci est dû à la nature du chemin traversé. En effet, les chemins de diffusion passant par des facettes du tétraèdre formé par les atomes de fer autour de la lacune sont plus favorables que ceux passant par une arête pour des raisons d'encombrement stérique. A chemin de diffusion équivalent, ce sont les atomes d'oxygène passant par un chemin de plus courte distance qui sont favorisés.

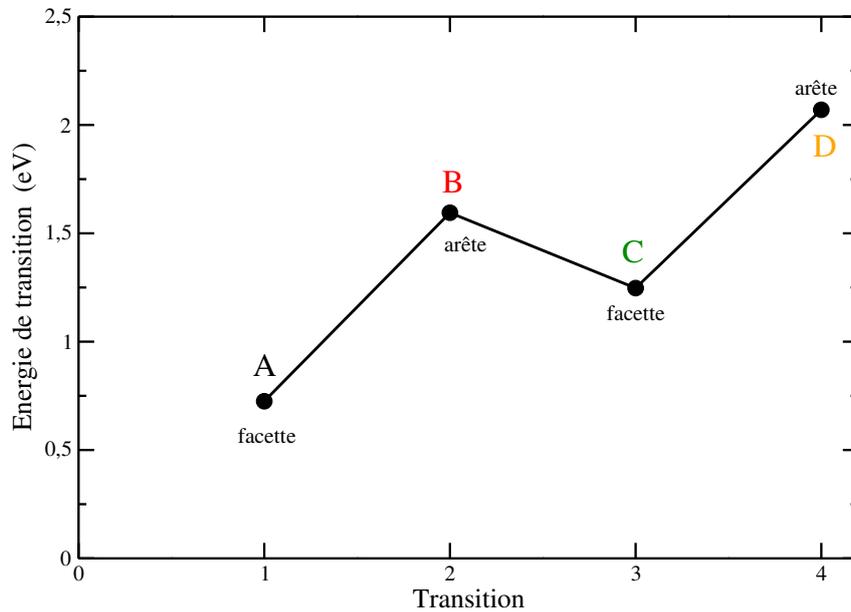


FIGURE 5.16: Energie de transition en fonction de l'ordre du voisin oxygène qui diffuse.

## Conclusion

Dans cette partie nous avons étudié les chemins de diffusion de l'atome d'oxygène pour occuper une lacune d'oxygène dans l'hématite massif de taille  $2 \times 2 \times 1$  pour une distance inférieure à  $3.059 \text{ \AA}$ . Nous avons vérifié que les chemins de diffusion entre les atomes se trouvant à la même distance de la lacune sont équivalents avec la même énergie de barrière de transition. L'étude de la diffusion des quatre premiers voisins oxygène à la lacune a montré que la traversée du tétraèdre formé par les atomes de fer voisins qui passe par une arête est moins favorable.

### 5.4.2 Diffusion lacunaire d'un atome de fer

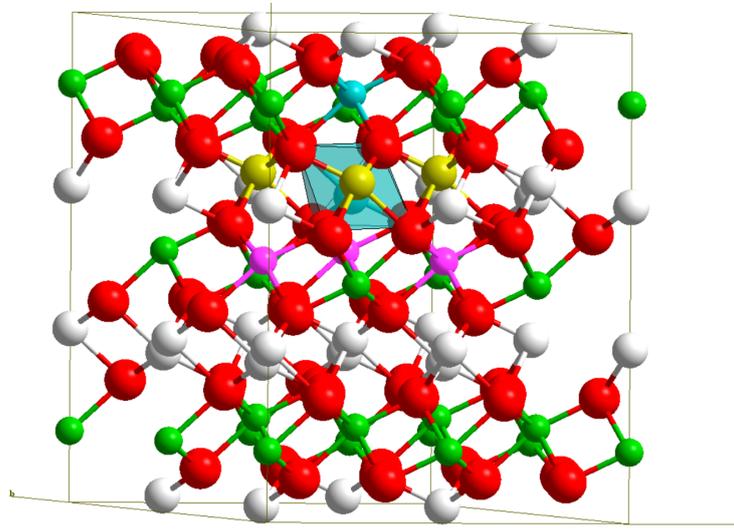


FIGURE 5.17: Diffusion du fer dans l'hématite massif, super cellule  $2 \times 2 \times 1$ . La lacune est au centre de l'octaèdre bleu ciel. Le premier voisin (A) est en bleu ciel, le second voisin (B) en jaune et le troisième voisin (C) en magenta.

Nous avons étudié la diffusion entre une lacune que l'on choisi dans un plan de spin  $\uparrow$  et son premier, deuxième et troisième proche voisin de distances respectives  $2.890 \text{ \AA}$ ,  $2.899 \text{ \AA}$  et  $3.404 \text{ \AA}$  comme présenté dans le tableau ci-dessous 5.14. Les transitions sont :

- $A \rightarrow V_{Fe}$  : le premier chemin étudié est entre la lacune et son premier voisin, à une distance égale  $2.890 \text{ \AA}$ . Cet atome nommé  $A$  est de multiplicité 1 et il est de spin opposé à celui du plan de la lacune, figure 5.18a.
- $B \rightarrow V_{Fe}$  : le deuxième chemin est entre la lacune et son deuxième proche voisin à une distance  $2.899 \text{ \AA}$  et il y a 3 atomes de fer de même spin que celui du plan de la

Tableau 5.14: Principaux chemins diffusifs du fer où on indique l'ordre du voisin, la distance, le nombre d'atomes équidistants  $N$ , le spin et le type de chemin. (N.B. La lacune de Fer se trouve dans un plan horizontal de fer de spin  $\uparrow$ ).

type de voisin	chemin	$d_{Fe-V_{Fe}}$	N	spin	type de chemin
A		2.890	1	$\downarrow$	facette
B		2.899	3	$\uparrow$	arête
C		3.404	3	$\downarrow$	facette

lacune à cette distance, figure 5.18b.

- $C \rightarrow V_{Fe}$  : le troisième chemin est entre la lacune et son troisième proche voisin à une distance 3.404 Å et il y a 3 atomes de fer de spin opposé à celui du plan de la lacune à cette distance, figure 5.18c.

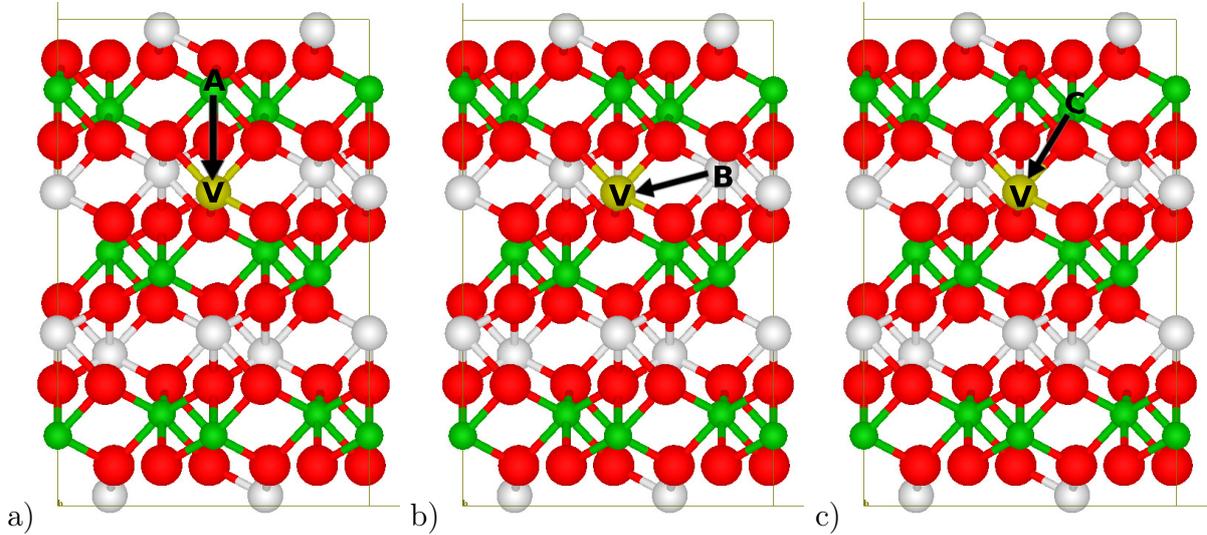


FIGURE 5.18: Chemins de diffusion de la lacune vers son premier, deuxième et troisième voisin. Code couleurs rouge atome d'oxygène, gris Fe spin  $\uparrow$ , vert Fe spin  $\downarrow$ .

## Effet du changement de spin de l'atome diffusant

Pour les chemins *A* et *C*, l'atome de fer qui diffuse va être accueilli dans une couche d'atomes de fer avec des spins opposés à celui de son état initial. Deux transitions sont envisageables :

- 1.<sup>er</sup> cas : l'atome de fer qui diffuse ne change pas son spin durant la diffusion. Mais dans l'état final, l'atome de fer sera de spin opposé à celui de la couche d'accueil.
- 2.<sup>eme</sup> cas : l'atome change son spin durant la diffusion. Dans l'état final, il aura un spin de même signe que celui de la couche d'accueil.

Ces deux cas de diffusion  $A \rightarrow V_{Fe}$  sont illustrés dans la figure 5.19.

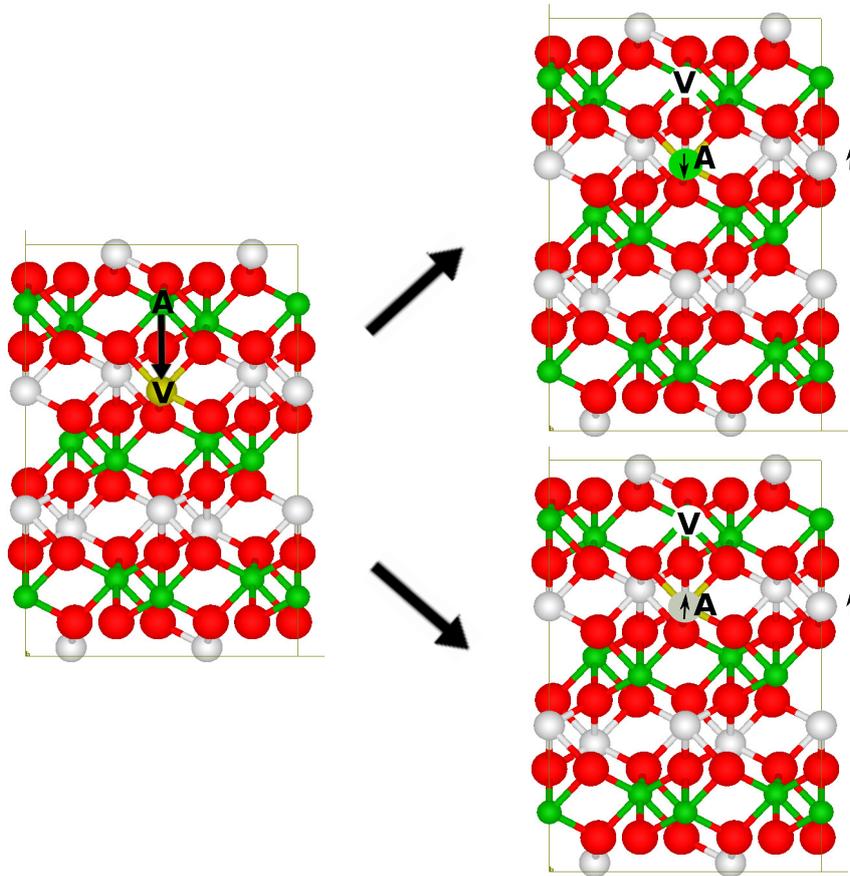


FIGURE 5.19: 1.<sup>er</sup> cas et 2.<sup>eme</sup> cas pour la diffusion  $A \rightarrow V_{Fe}$ . Le spin de *A* dans sa position finale est indiqué et sur le côté de la maille est indiqué le spin du plan d'accueil.

Pour trouver l'état final le plus favorable de l'atome de fer, il faut étudier l'énergie de l'état final ainsi que le chemin de diffusion pour les deux cas. Ceci nécessite de pouvoir contrôler l'état de spin de l'atome de fer diffusant. Il faut ici préciser une contrainte du NEB pour le

calcul d'un MEP entre deux états. Le programme compare les positions atomiques deux par deux dans l'ordre qu'on lui donne dans la liste du fichier POSCAR entre l'état initial et l'état final. Par exemple si on ne faisait qu'inverser la position de deux éléments dans la liste dans l'état final, bien que le système reste globalement le même, le programme NEB essaiera néanmoins de calculer une trajectoire et d'échanger ces deux atomes. La position dans la liste, de l'atome qui diffuse, est donc importante et doit rester la même dans l'état initial et l'état final et tous les autres atomes doivent conserver la même position dans la liste. Cette contrainte est aisément résolue dans le cas de l'oxygène car on met l'atome qui diffuse en fin de liste des atomes d'oxygène. Dans le cas du fer, le fichier des paramètres nécessite de préciser non seulement le nombre d'atome de chaque espèce mais également le nombre pour chaque état de spin ce qui est fait par le paramètre MAGMOM, qui définit le nombre de spins  $\uparrow$ ,  $\downarrow$  et atomes sans spin. La difficulté est ici que l'atome de fer doit changer de liste en passant d'un état de spin à l'autre. Ceci serait problématique si on le mettait simplement à la fin d'une liste. Pour résoudre ce problème sans chambouler l'ordre des atomes, notre solution a consisté à isoler l'atome de fer qui diffuse et séparer explicitement son moment magnétique de celui des autres atomes. En supposant que l'on ait créé une lacune d'un atome de fer de spin  $\downarrow$ , on écrirait le système comme suit :

– POSCAR : 23 Fe  $\uparrow$  + 1 Fe<sub>diff</sub>  $\uparrow$  + 23 Fe  $\downarrow$  + 72O

– INCAR, MAGMOM : 23  $\times \mu(\text{Fe } \uparrow)$  + 1  $\times \mu(\text{Fe}_{diff} \uparrow)$  + 23  $\times \mu(\text{Fe } \downarrow)$  + 0  $\times \mu(\text{O})$

Pour les deux cas de diffusion, c'est une minimisation différente dans l'état final à selon que l'atome de fer a un spin identique ou pas que celui du plan d'accueil qui sélectionnera le type de transition.

Dans la figure, 5.20, on présente la convergence de l'énergie en fonction des pas ioniques pour les deux situations. On remarque que lorsque on a un atome de fer occupant un défaut cristallin avec un spin différent au plan d'accueil d'atomes de fer, l'énergie du système est plus grande que celle du cas où l'atome de fer change son spin pour s'adapter au plan de la lacune. Par contre, avoir un spin opposé aux autres fer du même plan, n'est qu'une perturbation locale qui n'empêche pas la convergence de l'énergie ou la stabilité du système.

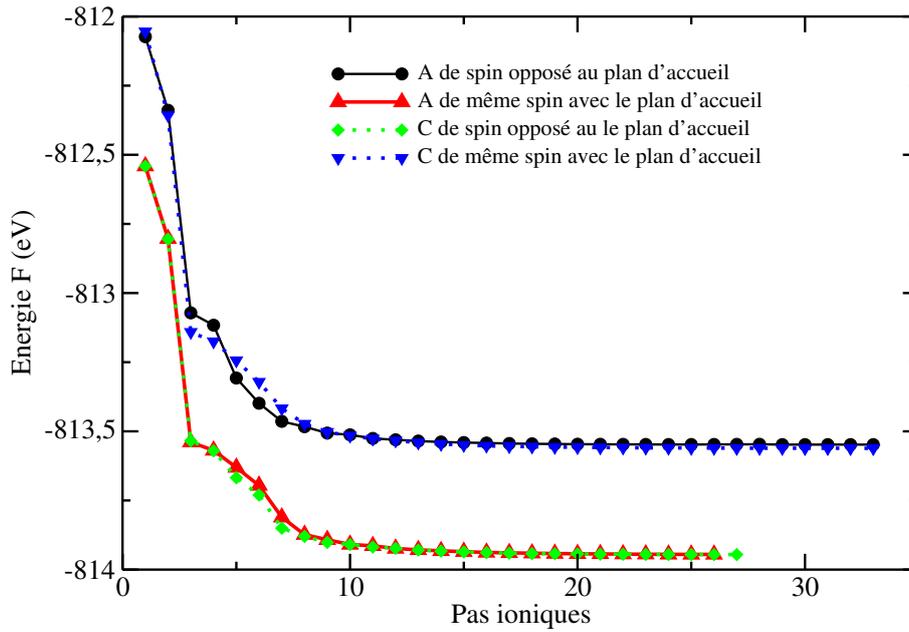


FIGURE 5.20: Convergence de l'énergie en fonction des pas ioniques pour les chemins :  $A \rightarrow V_{Fe}$  et  $C \rightarrow V_{Fe}$

Dans la figure, 5.21, on représente le profil énergétique des deux chemins de diffusion possibles pour le premier fer proche voisin vers la lacune :  $A \rightarrow V_{Fe}$ . Les états initiaux sont les mêmes et les états finaux diffèrent uniquement par le spin de l'atome de fer diffusant dans la position de la lacune.

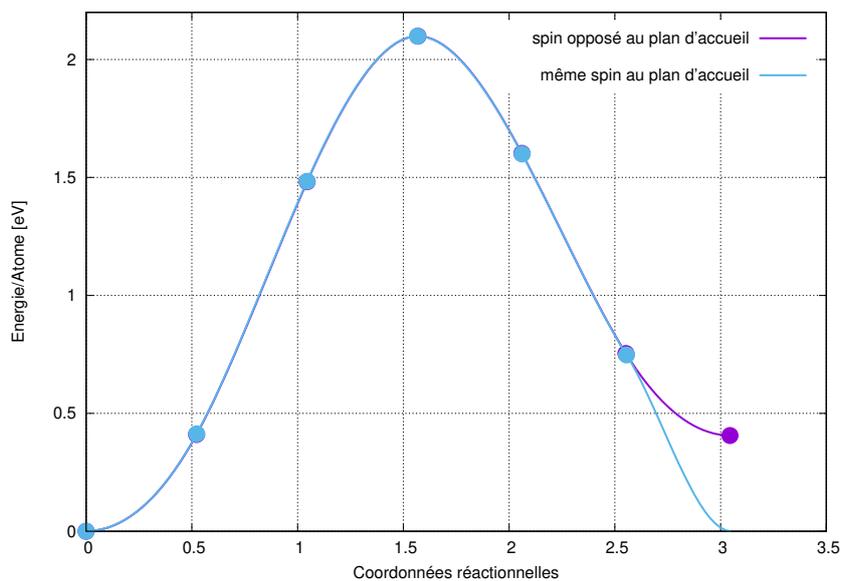


FIGURE 5.21: Effet du changement de spin sur le chemin de diffusion du premier fer proche voisin.

Pour les quatre premières images du MEP, les deux chemins de diffusion sont exactement les mêmes avec la même énergie de barrière. La différence est présente seulement entre la dernière image (numéro 5) et l'état final où le spin de l'atome de fer est changé pour s'adapter au plan de la lacune avec une énergie plus basse. On remarque bien que l'état final, avec une perturbation locale (spin opposé au plan de la lacune), a une énergie du système plus grande et le système est donc moins stable. On note que pour le calcul NEB, seul le paramètre MAGMOM de l'état initial est utilisé. Ceci explique que le spin de l'atome qui diffuse garde l'état de spin imposé dans l'état initial et ne change de spin si nécessaire que dans la dernière transition vers le spin imposé par l'état final. Pour l'heure, nous ne savons pas comment ne pas imposer cette contrainte sur les images intermédiaires dans VASP. Par la suite, pour le calcul des énergies de barrière et des chemins de diffusion, on choisit la diffusion de l'atome de fer tel que son spin à l'état final ait la même configuration magnétique que le plan de la lacune. L'atome de fer qui se trouve à une distance égale à 2.988 Å de la lacune, appartient au même plan horizontal que cette dernière ce qui élimine le problème de différence de spin pour une diffusion de fer à cette distance, chemin  $B \rightarrow V_{Fe}$ .

### Énergie de barrière de transition des atomes de fer

Les résultats des calculs MEP des trois chemins de diffusion étudiés sont présentés dans les figures 5.22, 5.23 et 5.24 respectivement pour les chemins  $A \rightarrow V_{Fe}$ ,  $B \rightarrow V_{Fe}$  et  $C \rightarrow V_{Fe}$ . On remarque que la diffusion du premier atome de fer proche voisin demande une énergie de barrière d'activation de 2.1 eV beaucoup plus grande que la diffusion des deuxièmes et troisièmes proches voisins du fer qui est respectivement de 1.481 eV et 1.462 eV. Pour comprendre ce décalage, on étudie la nature du chemin traversé pour chaque transition.

Le premier chemin de diffusion  $A \rightarrow V_{Fe}$  : entre l'atome du fer  $A$  le plus proche voisin de la lacune et la position de cette dernière  $V_{Fe}$ , passe par une facette de l'octaèdre formé par les atomes d'oxygène entourant la lacune, voir figure 5.22. La distance la plus courte entre les deux positions initiale et finale de l'atome diffusant est de 2.89 Å. En terme de coordonnées réactionnelles, l'atome diffusant a traversé 3 Å au court de ce MEP. Ces coordonnées sont inférieures à celles de la deuxième ou de la troisième transition. Malgré

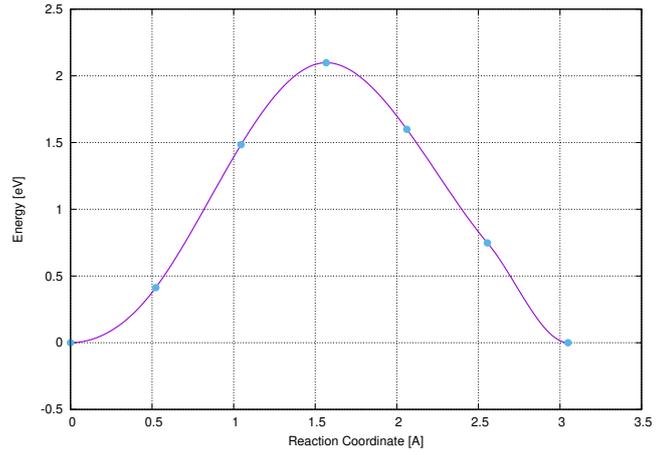
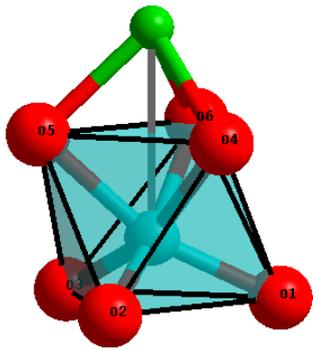


FIGURE 5.22: Chemin de diffusion du premier atome de fer proche voisin passant par une facette.

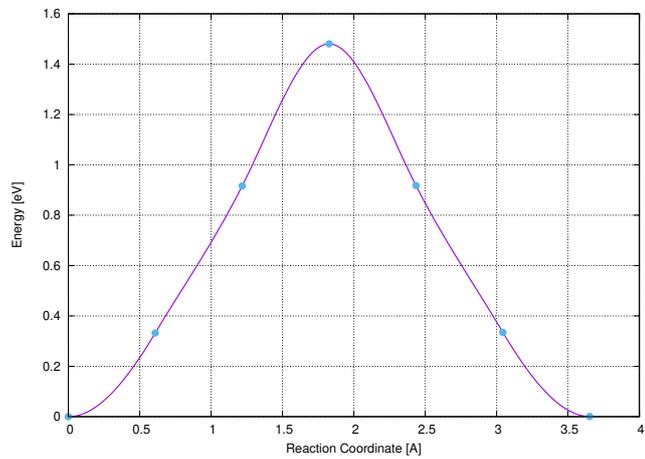
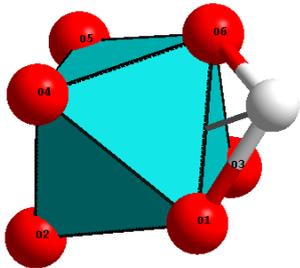


FIGURE 5.23: Chemin de diffusion du deuxième atome de fer proche voisin passant par une arête.

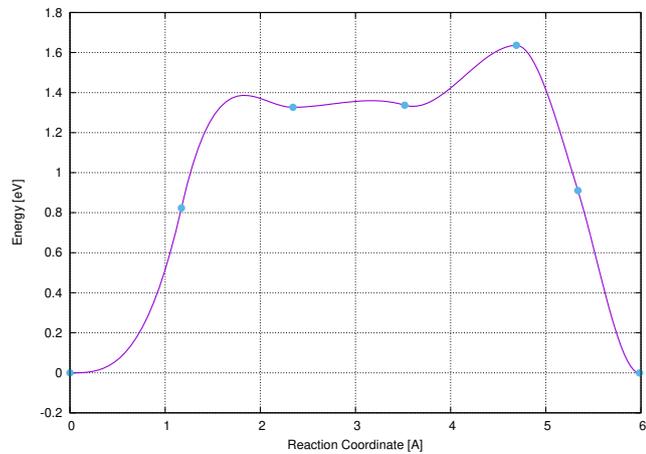
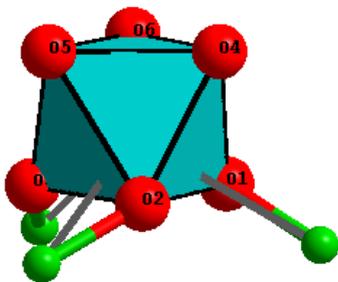


FIGURE 5.24: Chemin de diffusion du troisième atome de fer proche voisin passant par une facette.

cela, du point de vue énergétique, cet atome a une énergie de barrière de transition plus importante que l'énergie de barrière de ces dernières qui sont de  $1.48\text{ eV}$  et  $1.462\text{ eV}$ , respectivement pour le chemin  $B \rightarrow V_{Fe}$  et  $C \rightarrow V_{Fe}$ . Ceci signifie que la diffusion d'atomes de fer dans la même bi-couche se situant entre deux plans d'oxygène est plus favorable que la diffusion en traversant un plan d'oxygène. La facette traversée par l'atome  $A$ , est un triangle formé par trois atomes d'oxygène d'arête égale à  $1.806\text{ \AA}$ , ce qui est inférieur à la liaison entre un atome de fer et un atome d'oxygène et ceci justifie la forte valeur de l'énergie de barrière de la transition  $A \rightarrow V_{Fe}$ .

Pour le troisième chemin  $C \rightarrow V_{Fe}$ , l'atome  $C$  en traversant une couche d'oxygène, dans un premier temps, passe une barrière de  $1.46\text{ eV}$  pour se trouver dans un site octaédrique vide, ce qui le stabilise temporairement avant de continuer son chemin pour occuper la lacune. Ce qui explique la présence de deux maximums d'énergie dans la courbe du MEP à  $1.46\text{ eV}$  et  $1.63\text{ eV}$ , figure 5.24. Pour s'assurer du chemin traversé par l'atome  $C$ , nous avons étudié le chemin de diffusion  $C \rightarrow V_{Fe}$  avec 9 images intermédiaires entre l'état initial et l'état final. Dans la figure 5.25, on remarque bien la présence d'un puit d'énergie entre les deux maximums du MEP (minimum local), et ce puit confirme bien le caractère métastable de l'atome diffusant dans un site octaédrique vide.

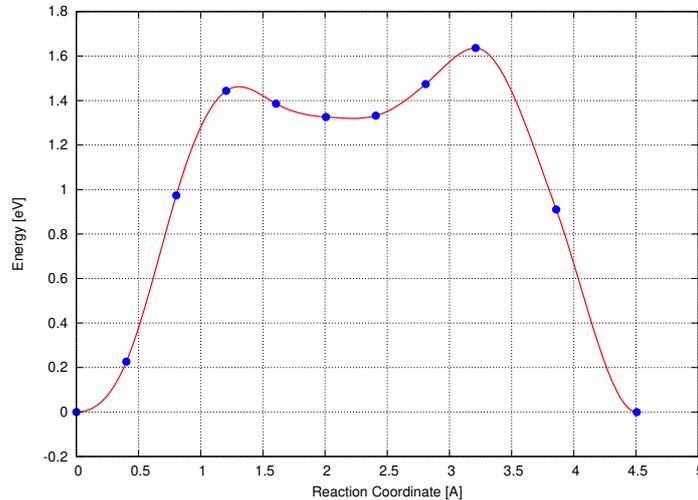


FIGURE 5.25: Chemin de diffusion du troisième atome de fer proche voisin de la lacune  $C \rightarrow V_{Fe}$

Pour comparaison, les énergies de transitions des trois chemins de diffusion sont portées en fonction des images dans la figure 5.26.

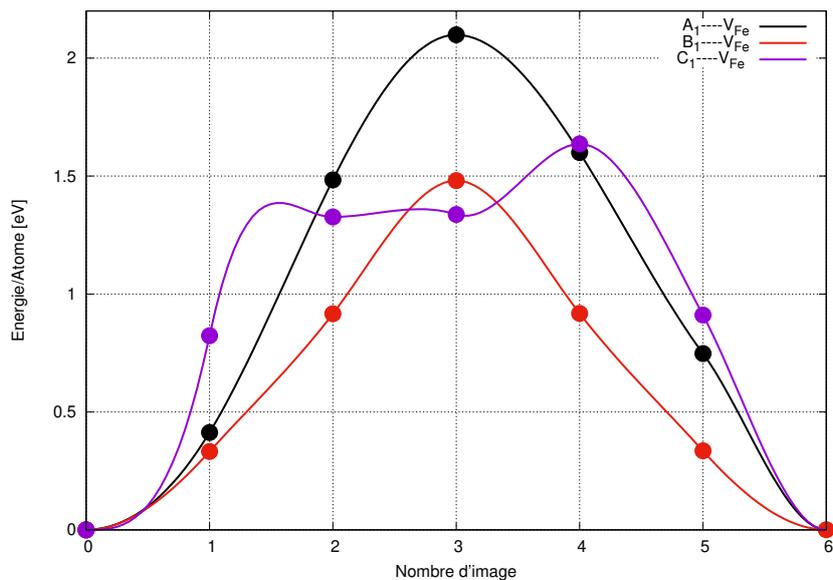


FIGURE 5.26: Chemins de diffusion du fer entre la lacune et le 1 ppv  $A_1 \rightarrow V_{Fe}$  (noir) le 2 ppv  $B_1 \rightarrow V_{Fe}$  (rouge) et le 3 ppv  $C_1 \rightarrow V_{Fe}$  (violet).

## Conclusion

La diffusion lacunaire des atomes de fer dans l'hématite dépend essentiellement de la distance qui les séparent de la lacune et du chemin (si on traverse une couche d'oxygène ou non). Les trois chemins étudiés nous confirment que la diffusion des atomes de fer dans l'hématite se fait dans la même bi-couche entre deux plans d'oxygène avec une énergie de barrière de  $1.481 \text{ eV}$ , ou en traversant une couche d'oxygène, la diffusion est plus favorable pour les atomes qui peuvent passer vers des sites octaédriques vides avec une énergie de  $1.46 \text{ eV}$ .

### 5.4.3 Diffusion interstitielle d'un atome de Fer

La structure de l'hématite comporte des sites octaédriques vides. Pour conserver la stoechiométrie, l'étude de la diffusion à travers le défaut de Frenkel a été réalisée en déplaçant un atome d'une position régulière dans le réseau vers un site octaédrique vide. Il s'agit soit d'un atome de fer du même plan  $x, y$  que celui de la lacune soit un atome du plan horizontal voisin.

Pour un atome de fer du même plan qui diffuse pour occuper le site octaédrique vide, on n'a pas de différence de spin entre l'état initial et l'état final. Par contre, pour un fer

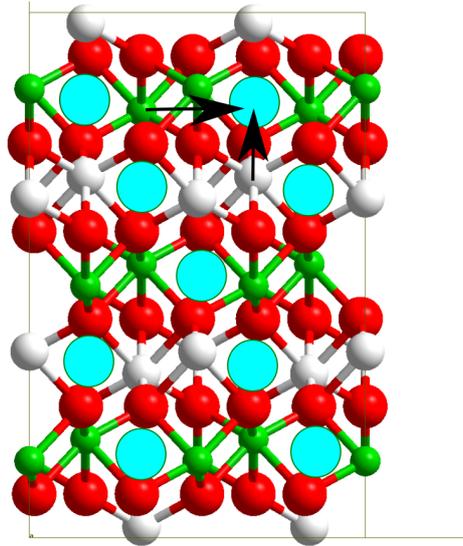


FIGURE 5.27: Chemins de diffusion d'un atome de fer dans le même plan ou dans un plan différent vers un défaut de Frenkel.

du plan supérieur ou inférieur, comme on l'a vu précédemment dans le cas de diffusion lacunaire, l'atome de fer qui diffuse aura deux possibilités d'états du spin final. Le chemin de diffusion montre bien que l'état le plus stable est l'état où l'atome diffusant change son spin pour s'adapter au spin du plan du défaut de Frenkel. Ceci est visible sur l'optimisation des états finaux à selon des états de spin finaux, voir figure 5.28. Par ailleurs, la diffusion est exactement la même avec une énergie de barrière équivalente pour les deux cas, la seule différence est entre les deux états finaux, figure 5.29.

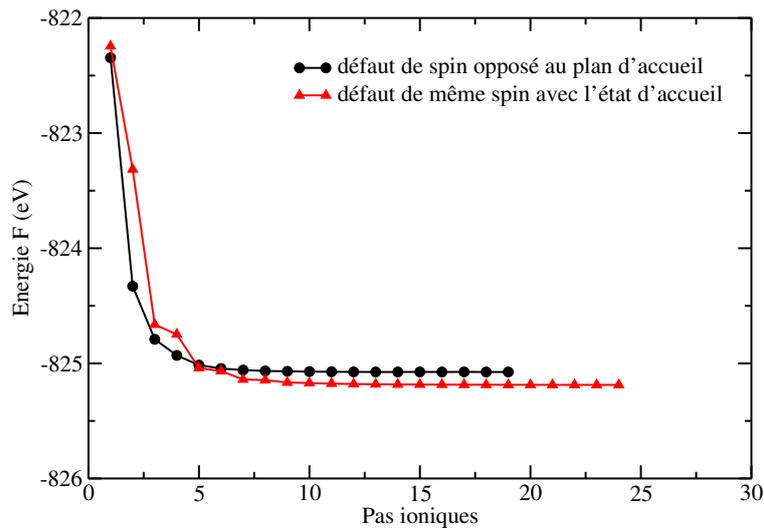


FIGURE 5.28: Optimisation des états finaux en présence d'un défaut de Frenkel.

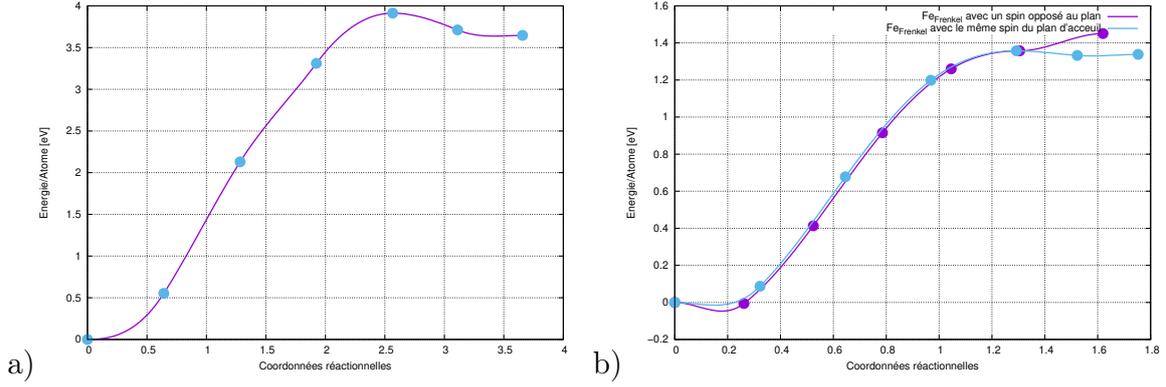


FIGURE 5.29: Diffusion interstitielle de l'atome de Fer a) diffusion horizontale dans le même plan b) diffusion verticale entre deux plans.

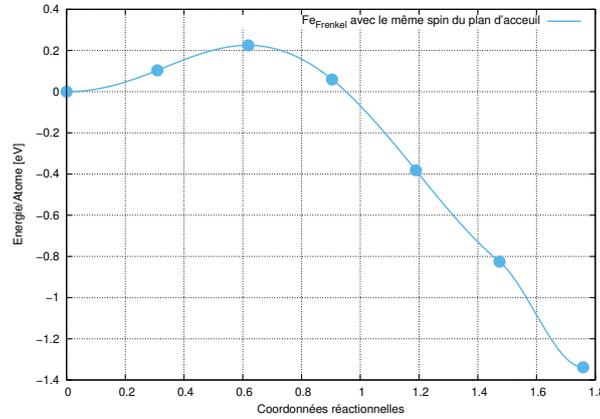


FIGURE 5.30: Chemin de diffusion d'un atome de fer d'un site interstitiel vers une lacune.

La barrière de diffusion des atomes de fer vers un site interstitiel est de  $1.357 eV$  lorsque l'atome diffusant traverse une couche d'oxygène, et de  $3.913 eV$  quand l'atome diffuse suivant le plan horizontal pour occuper le site octaédrique vide voisin.

La courbe 5.30, montre l'énergie pour un calcul NEB d'un atome de fer pour le chemin inverse, c'est-à-dire en partant dans l'état initial d'un site octaédrique vide pour occuper une lacune de fer. On remarque bien que à cet endroit l'atome du fer a besoin uniquement d'une énergie d'activation de transition de  $0.2 eV$  pour quitter ce site et occuper une lacune. Ceci confirme bien l'idée que les atomes de fer qui passent par un site octaédrique vide dans l'hématite ne sont pas stables. Ces sites servent, donc, pour faciliter la diffusion lacunaire des atomes de fer comme dans le cas vu précédemment pour le chemin  $C \rightarrow V_{Fe}$  dans la section 5.4.2.

#### 5.4.4 Fréquences de vibration et facteur pré-exponentiel de diffusion

Notre objectif est de calculer le coefficient de diffusion des atomes d'oxygène et de fer dans l'oxyde de fer. Comme on l'a vu dans la section 4.8.2, le coefficient  $D_0$  dans l'équation de diffusion eq. 4.50 dépend dans l'éq. 4.51 de la distance séparant l'état initial et final, du nombre de voisins se trouvant à cette distance et de sa fréquence de vibration. Cette dernière dépend aussi du volume entourant chaque atome qui autorisera leur mobilité dans l'oxyde. Pour calculer les fréquences de vibrations des atomes d'oxygène et de fer, on déplace uniquement l'atome diffusant de coordonnées  $(x_i, y_i, z_i)$  dans les trois directions de l'espace avec un pas petit de 0.02 Å tel que :  $x_i \pm 0.02, y_i \pm 0.02, z_i \pm 0.02$ . Après avoir optimisé chaque chemin, on calcule la fréquence de vibration  $\nu_d$  correspondant à cette position. Ce calcul est fait en calculant pour tous les états de transition, les différents chemins que nous avons étudié, les fréquences de vibration et en vérifiant que l'on a bien des états de transition non stables caractérisés par la présence d'une et une seule fréquence imaginaire. On applique enfin la relation 4.52. Les résultats sont résumés dans les tableaux 5.15 et 5.16, dans lesquels nous avons présenté les fréquences de vibration pour les atomes diffusants dans l'hématite.

On remarque que pour les atomes d'oxygène, les fréquences de vibration ont le même ordre de grandeur quelque soit la distance de déplacement.

Tableau 5.15: Fréquences de vibration pour les différentes transitions étudiées dans le cas de la lacune d'oxygène.

Chemin	Distance ( Å )	$E_T$ (eV)	$\nu_d(cm^{-1})$	$D_0 (cm^{-1}/s)$
$A_O \rightarrow V_O$	2.690	0.72	230	$1.67 \times 10^{-3}$
$B_O \rightarrow V_O$	2.794	1.59	260	$2.03 \times 10^{-3}$
$C_O \rightarrow V_O$	2.908	1.25	278	$4.71 \times 10^{-3}$
$D_O \rightarrow V_O$	3.059	2.07	286	$5.36 \times 10^{-3}$

En revanche, les atomes d'oxygène plus légers que les atomes de fer se déplacent plus facilement et en moyenne, leur fréquence de vibration est plus grande que celle des atomes de fer. Nous avons vu comment la traversée d'une arête du polyèdre formé des atomes de

Tableau 5.16: Fréquences de vibration pour les différentes transitions étudiées dans le cas de la lacune de fer.

Chemin	Distance ( Å )	$E_T$ (eV)	$\nu_d$ ( $cm^{-1}$ )	$D_0$ ( $cm^{-1}/s$ )
$A_{Fe} \rightarrow V_{Fe}$	2.890	2.10	97.5	$4.1 \times 10^{-4}$
$B_{Fe} \rightarrow V_{Fe}$	2.988	1.48	328	$4.4 \times 10^{-3}$
$C_{Fe} \rightarrow V_{Fe}$	3.404	1.46	161	$2.8 \times 10^{-3}$

fer ppv de la lacune au milieu du chemin de diffusion pour le deuxième chemin  $B_O \rightarrow V_O$  augmente son énergie de barrière. Ce comportement n'est pas le même pour la fréquence de diffusion. Pour tous les chemins calculés, la fréquence de vibration augmente, lorsque la distance entre l'état initial et l'état final augmente, ainsi le coefficient pré-exponentiel pour les différents chemins de diffusion des atomes d'oxygène augmente.

Dans le cas de la diffusion des atomes de fer, le premier chemin de diffusion, où l'atome diffusant est très proche de la couche d'oxygène d'au dessus et ne peut pas bouger librement, sa fréquence de vibration est la plus faible  $97.5 cm^{-1}$  et son coefficient de diffusion de l'ordre de  $4.1 \times 10^{-4}$  est aussi le plus faible. Le deuxième chemin  $B_{Fe} \rightarrow V_{Fe}$  correspond au déplacement dans une bi-couche de fer se situant entre deux plans d'oxygène. Ce chemin possède la fréquence de vibration la plus élevée parmi les trois chemins de diffusion du fer que nous avons considérés. Ceci montre de nouveau la facilité de déplacement des atomes de fer dans la même bi-couche de fer qui se situe entre deux plans d'oxygènes ainsi son coefficient de diffusion est 10 fois plus grand que le premier chemin  $A_{Fe} \rightarrow V_{Fe}$  qui traverse un plan d'oxygène pour une distance plus petite. Le troisième chemin considéré pour les atomes de fer traverse aussi une couche d'oxygène pour passer par un site octaédrique vide avant d'arriver à la lacune, ce qui lui laisse plus de liberté de mouvement et sa fréquence de vibration reste grande par rapport au premier chemin qui lui aussi traverse une couche d'oxygène, ainsi son coefficient de diffusion reste comparable par rapport à la deuxième transition. Par conséquent, le coefficient de diffusion  $D_0$  dépend à la fois de la distance séparant l'état initial et l'état final de l'atome diffusant et aussi de l'environnement par le biais du chemin adopté.

### 5.4.5 Comparaison $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$

A une température  $T \neq 0$ , le coefficient de diffusion est obtenu en multipliant  $D_0$  par  $\exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$  avec  $E$  l'énergie de barrière, équation 4.50. Pour les cas des diffusions lacunaires des atomes d'oxygène et des atomes de fer dans l'hématite, nous avons calculé le coefficient de diffusion à une température  $T = 1173K$ . Nous avons choisi de comparer nos résultats avec ceux de l'oxyde de chrome étudié précédemment par F. Lebreau et al. [154], en utilisant la même approche  $DFT + U$  et la méthode NEB pour calculer les énergies de barrière et les coefficients de diffusion des atomes d'oxygène et des atomes de chrome qui diffusent dans le  $\alpha - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Les deux oxydes  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  et le  $\alpha - \text{Cr}_2\text{O}_3$  ont la même structure cristalline de type corindon et de groupe d'espace  $R\bar{3}c$  [137] avec des paramètres de mailles comparables :

Tableau 5.17: Paramètres de mailles calculés par la  $DFT + U$  de l'hématite et de l'oxyde de chrome

	a (Å)	c (Å)	c / a
$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	5.076	13.861	2.731
$\alpha - \text{Cr}_2\text{O}_3$ [154]	5.074	13.850	2.729

D'un point de vue théorique, pour les deux oxydes, la corrélation des électrons  $d$  fortement localisés joue un grand rôle dans la détermination des propriétés physiques. Les deux oxydes sont des isolants anti-ferromagnétiques. En revanche l'état stable des deux oxydes diffère du point de vue du magnétisme de la bi-couche métallique existante entre deux plans d'oxygène en suivant l'axe des  $z$ . Comme décrit précédemment au paragraphe 5.1, l'oxyde de fer est en configuration  $++--$  ( $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ ) pour les bi-couches de fer en suivant l'axe des  $z$ . Par contre, l'oxyde de chrome stable est en configuration  $+ - + -$  ( $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ ).

La bande interdite de l'hématite est de  $2.139eV$  contre  $3.4eV$  pour l'oxyde de chrome. Les températures de Néel sont respectivement  $T_N(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 955K$  [155] et  $T_N(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 308K$  [156]. Cette grandeur correspond à la température au-dessus de laquelle, le matériau perd son ordre magnétique le plus stable et devient paramagnétique. En ce qui concerne la conduction, l'hématite est un isolant à transfert de charges, tandis que l'oxyde de chrome est une isolant de Mott-Hubbard [157].

Tableau 5.18: Energie de transition des atomes d'oxygène vers une lacune d'oxygène.

d	1ppv	2ppv	3ppv	4ppv
dist Å( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	2.690	2.794	2.908	3.059
dist Å( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	2.6	2.7	2.8	3
$E_T$ eV ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	0.7249	1.5948	1.247	2.0698
$E_T$ eV ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	2.21	2.35	3.22	3.65
$D_0$ $\text{cm}^{-1}/\text{s}$ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	$1.67 \times 10^{-3}$	$2.03 \times 10^{-3}$	$4.4 \times 10^{-3}$	$5.36 \times 10^{-3}$
$D_0$ $\text{cm}^{-1}/\text{s}$ ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	$5.8 \times 10^{-4}$	$3.4 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-3}$
$D$ $\text{cm}^{-1}/\text{s}$ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), $T = 1173\text{K}$	$1.28 \times 10^{-6}$	$2.84 \times 10^{-10}$	$1.93 \times 10^{-8}$	$6.85 \times 10^{-12}$
$D$ $\text{cm}^{-1}/\text{s}$ ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), $T = 1173\text{K}$	$8.0 \times 10^{-15}$	$5.6 \times 10^{-13}$	$3.8 \times 10^{-17}$	$8.6 \times 10^{-19}$

Tableau 5.19: Energie de transition des atomes de fer vers une lacune de fer.

d	1ppv	2ppv	3ppv
dist Å( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	2.890	2.988	3.404
dist Å( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	2.7	2.9	4.9
$E_T$ eV ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	2.099	1.481	1.462
$E_T$ eV ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	3.21	2.73	2.57
$D_0$ $\text{cm}^{-1}/\text{s}$ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	$4.0710^{-4}$	$4.410^{-3}$	$2.8110^{-3}$
$D_0$ $\text{cm}^{-1}/\text{s}$ ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	$5.810^{-4}$	$9.410^{-4}$	$2.410^{-4}$
type de transition $\text{Fe}_2\text{O}_3$	facette	arête	arête même plan
type de transition $\text{Cr}_2\text{O}_3$	facette	arête	facette O plan
$D$ $\text{cm}^{-1}/\text{s}$ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), $T = 1173\text{K}$	$3.91 \times 10^{-13}$	$1.9 \times 10^{-9}$	$1.46 \times 10^{-09}$
$D$ $\text{cm}^{-1}/\text{s}$ ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), $T = 1173\text{K}$	$9.4 \times 10^{-18}$	$1.7 \times 10^{-15}$	$2.2 \times 10^{-15}$

Dans les tableaux 5.18 et 5.19, on note que les distances des transitions sont comparables à l'exception du troisième voisin du fer car cette transition correspond chez F. Lebreau à une transition à travers deux couches d'oxygène. Comme on peut le voir dans la figure 5.31, en général les distances de transition pour le chrome sont plus petites mais il est difficile d'être catégorique car la précision des distances dans [154], n'est que

de deux chiffres significatifs.

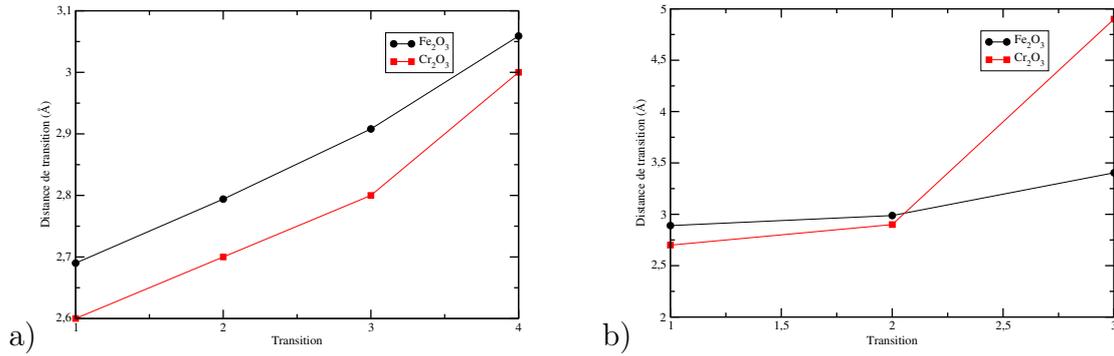


FIGURE 5.31: Distances considérées pour a) la diffusion lacunaire d'un atome d'oxygène et b) diffusion lacunaire d'atome de fer dans le bulk massif le  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  (ligne noir) et dans le  $\alpha - \text{Cr}_2\text{O}_3$  [154] (ligne rouge)

On note aussi que les énergies de barrière de transition sont beaucoup plus élevées dans le cas du chrome par rapport au fer, voir figure 5.32.

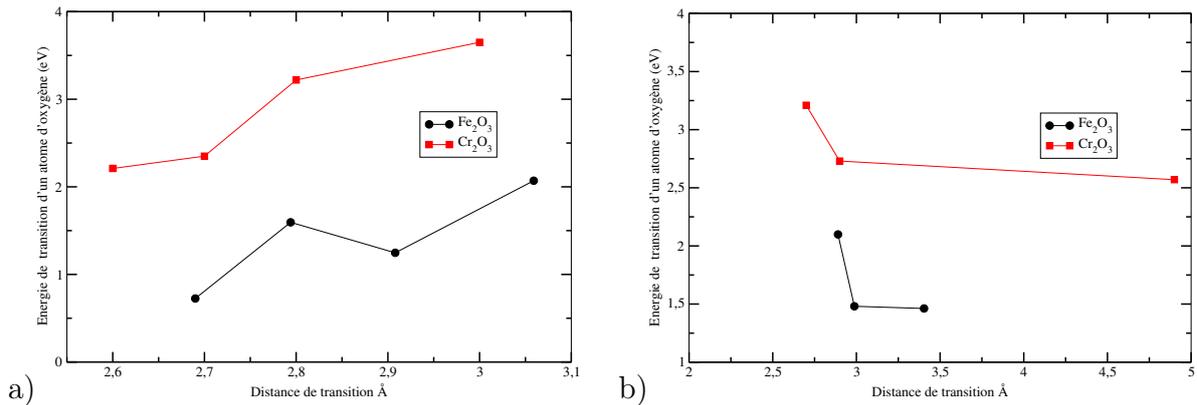


FIGURE 5.32: Énergies de transition a) des atomes d'oxygène et b) des atomes de fer ou du chrome pour les oxydes de fer (ligne noire) et de chrome (ligne rouge) [154].

Nous pensons que cela puisse être relié au fait que les rayons atomiques et ioniques du chrome sont plus grands que ceux du fer ce qui rend plus difficile leur diffusion dans le réseau. Ces valeurs sont présentés dans le tableau : 5.20. Par contre les coefficients  $D_0$  sont du même ordre de grandeur dans le cas des deux oxydes.

Tableau 5.20: Rayons atomiques et ioniques du fer et chrome [158]

	Fe	Cr
Rayon atomique ( $pm$ )	140	166
Rayon ionique ( $pm$ )	55	62

Une comparaison détaillée des deux études est difficile car ce ne sont pas exactement les mêmes transitions qui ont été étudiées en particulier pour le fer et le chrome. Dans l'étude de F. Lebreau seules les transitions conservant le spin ont été étudiées. On peut néanmoins conclure que ce sont essentiellement les différences dans les énergies barrières qui sont à l'origine des différences entre les coefficients de diffusion dans les deux oxydes. On peut penser que les valeurs beaucoup plus faibles des coefficients de diffusion dans le chrome sont à l'origine de leur meilleures propriétés protectrices, passivantes.

# Chapitre 6

## Coefficient de diffusion global, approche de MonteCarlo cinétique

### Sommaire

---

6.1	Approche de MonteCarlo cinétique . . . . .	<b>124</b>
6.2	Résultats . . . . .	<b>126</b>
6.3	De l'utilité de la KMC . . . . .	<b>127</b>
6.3.1	Effet de la concentration de lacunes. . . . .	127
6.3.2	Effet de la température. . . . .	129
6.3.3	Comparaison avec les coefficients de diffusion expérimentaux. . . . .	130
6.4	Conclusion . . . . .	<b>131</b>

---

Dans le chapitre précédent, nous avons considéré les transitions correspondant à des sauts élémentaires des atomes vers des lacunes ou défauts de Frenkel. La diffusion effective dans le matériau correspond à la succession d'un grand nombre de tels évènements qui combine alors différentes de ces transitions. Pour simuler ce comportement, on a choisi la méthode de Monte Carlo Cinétique, connue sous l'acronyme KMC (Kinetic Monte Carlo) en anglais. Il s'agit d'une méthode stochastique de type Monte Carlo permettant de simuler l'évolution d'un système comportant des processus avec vitesses connues ce qui permet de relier le temps KMC avec un temps réel. De plus, comme nous le verrons ci-dessous les évènements dans la KMC étant tabulés, il est possible pratiquement de simuler la succession d'un grand nombre d'évènements et ainsi d'aller de l'échelle atomique à celle macroscopique et de se comparer aux cinétiques réelles à l'échelle macroscopique.

## 6.1 Approche de MonteCarlo cinétique

Dans l'approche de KMC, on établit pour un état donné du système la liste de tous les processus possibles au nombre de  $N$ , ces derniers étant par hypothèse indépendants les uns des autres. Dans le cas qui nous intéresse, celui de la diffusion, ces évènements sont les transitions d'un atome vers une lacune ou défaut par exemple défaut de Frenkel. Nous considérerons les transitions pour les atomes de fer et d'oxygène. Les vitesses de réalisation de ces transitions sont déterminées par des fréquences  $\nu_j$ . Ces fréquences sont données par les fréquences de vibrations  $\nu_j^0$  de l'atome dans sa position initiale. On comprend intuitivement que cette fréquence correspond à la fréquence à laquelle un atome va "tenter" de réaliser une transition. Mais la réussite de ces "tentatives" sera pondérée par un facteur de Boltzmann lié à la barrière énergétique  $E_j$  que l'atome doit franchir pour effectivement réaliser la transition. On a donc pour une transition  $j$

$$\nu_j = \nu_j^0 e^{-E_j/(k_B T)}. \quad (6.1)$$

On définit ensuite les fréquences cumulées  $\Gamma_i$  comme

$$\Gamma_i = \sum_{j=1}^i \nu_j. \quad (6.2)$$

La somme portant sur les transitions dans la liste jusqu'à une transition donnée  $i$ . La fréquence cumulée totale, c'est-à-dire incluant toutes les transitions, étant  $\Gamma_N$ . Ce qui nous permet de définir la probabilité d'une transition  $P_j$  comme

$$P_j = \frac{\nu_j}{\Gamma_N} \quad (6.3)$$

Pour déterminer le tirage d'un évènement nous utiliserons l'algorithme de Bortz-Kalos-Lebowitz (BKL) [159]. Dans ce cadre, on tire un nombre aléatoire  $\xi \in ]0, 1]$ , on cherche alors l'évènement  $i$  dont la fréquence cumulée encadre la fréquence cumulée totale  $\Gamma_N$  multipliée par  $\xi$  :

$$\Gamma_{i-1} < \xi \Gamma_N \leq \Gamma_i. \quad (6.4)$$

On réalise alors l'évènement  $i$ , typiquement la transition d'un atome et on calcule alors le temps écoulé  $\Delta t$  associé à cette transition en appliquant la relation

$$\delta t = -\frac{\ln(\xi')}{\Gamma}, \quad (6.5)$$

où  $\xi'$  est un nouveau nombre aléatoire tel que  $\xi' \in ]0, 1]$ . Nous avons vu ci-dessus comment implémenter le tirage d'un évènement. La diffusion sera formée de la succession de ces transitions élémentaires, pour chaque transition la distance parcourue par l'atome est celle correspondant à cette transition. Finalement, on a choisi de s'intéresser au coefficient de diffusion séparément de chaque type d'atome, en réalisant des simulations de KMC où un type de lacune, correspondant à une seule espèce atomique, est présent. Le coefficient de diffusion est alors obtenu comme la moyenne sur différentes réalisations de KMC. Typiquement on considèrera des simulations avec 200000 pas de temps élémentaires et  $10^5 - 10^6$  réalisations. Le coefficient de diffusion est alors calculé par

$$D_{\text{Fe ou O}} = \frac{\langle r^2 \rangle}{6\Delta t} \quad (6.6)$$

où  $\langle r^2 \rangle$  est la distance au carré de diffusion de la lacune au cours d'une simulation, moyenné sur les différentes réalisations. Dans le cas où l'on considère simultanément plusieurs lacunes, la distance est aussi moyennée sur les différentes lacunes.  $\Delta t$  est le temps écoulé

depuis le début de la simulation. Typiquement pour obtenir une précision suffisante,  $10^5$  réalisations seront effectués comportant  $2 \cdot 10^5$  pas de temps élémentaires et cela pour chaque combinaison des paramètres.

## 6.2 Résultats

Les résultats ont été établis en utilisant un code de KMC adapté à notre problème de diffusion écrit en langage *C*, par A. G. Van Der Geest qui a effectué un post-doc à l'ENSCP. Dans une première étape, on a appliqué des hypothèses simplificatrices. Elles seront remises en question au vu des résultats.

On a effectué le calcul des coefficients de diffusion du fer et de l'oxygène pour différentes températures et en variant le nombre de lacunes initiales, ce nombre étant naturellement conservé lors de la simulation. Les transitions retenues sont au nombre de trois transitions pour le fer pour les distances de 2.89, 2.989, 3.404 Å, avec une multiplicité respectivement de 1, 3 et 3 (tableau 5.14). Pour simplifier, les transitions vers les lacunes interstitielles n'ont pas été retenues étant donné la faible stabilité de l'état final. Pour l'oxygène, on décrit quatre transitions pour les distances de 2.690, 2.794, 2.908 et 3.059 Å avec une multiplicité respectivement de 2, 2, 4 et 4 (tableau 5.10).

Nous avons choisi un multiple de la maille élémentaire dans une configuration  $12 \times 12 \times 4$ , comme précédemment les facteurs multiplicatifs dans les directions horizontales sont plus grands pour obtenir une maille totale approximativement cubique. Le nombre d'atomes de cette maille est de 6912 atomes de fer et 10368 atomes d'oxygène, au total 17280 atomes et des conditions périodiques sont appliquées dans les trois directions principales de la maille. Pour cette taille de système, on a choisi une concentration de défauts comparables à celle trouvée expérimentalement par exemple dans le cas de l'oxygène on l'on donne le taux de défauts sous la forme d'écart à la stoechiométrie :  $\text{Fe}_2\text{O}_{3-\varepsilon}$  [160]. Nous avons considéré des simulations avec typiquement 1, 2, 10 lacunes sur le réseau, ce qui correspond des valeurs de  $\varepsilon$  d'environ  $2.89 \cdot 10^{-4}$ ,  $5.78 \cdot 10^{-4}$ ,  $2.89 \cdot 10^{-3}$  qui sont des valeurs du même ordre de grandeur de celles déterminées expérimentalement dans [160] ou utilisées dans des simulations dans [161]. Dans [162], une lacune d'oxygène a été considérée pour 120 atomes ce qui correspondrait dans notre maille à 144 lacunes d'oxygène. Ce

qui est une concentration beaucoup plus grande. Ces valeurs sont indicatives de l'ordre de grandeur car la concentration réelle de lacunes dépend de la température, de la pression partielle en oxygène, mais quelque soit la valeur exacte nous sommes bien dans les ordres de grandeur.

## 6.3 De l'utilité de la KMC

Une première discussion du coefficient de diffusion peut être effectuée en se comparant à une estimation simple du coefficient de diffusion. En effet, on peut naïvement calculer le coefficient de diffusion comme la moyenne des coefficients de diffusion sur toutes les transitions vue précédemment moyennées en tenant compte du degré de multiplicité de chaque transition, sachant que des transitions, pour des atomes voisins à la même distance, sont équivalentes. Dans le cas du fer, nous avons vu que nous avons un premier voisin, trois second voisins et trois troisièmes voisins, on obtient pour la moyenne des coefficients de diffusion pour les différents voisins à  $T=1173K$ ,  $\tilde{D}_{Fe} = 1.46 \cdot 10^{-8} cm^2/s$ . Pour l'oxygène la multiplicité est, dans l'ordre de la distance du voisin, de 2, 2, 4 et 4, on obtient alors  $\tilde{D}_O = 1.6 \cdot 10^{-6} cm^2/s$ . Les résultats à cette température de la KMC donnent pour une lacune unique dans le réseau respectivement  $D_{Fe} = 9.64 \cdot 10^{-9} cm^2/s$  et  $D_O = 1.46 \cdot 10^{-7} cm^2/s$ . On remarque que dans le cas de l'oxygène il y a quasiment une différence d'un ordre de grandeur. Ceci montre l'intérêt du calcul de KMC, à savoir qu'il n'est pas suffisant de connaître le coefficient de diffusion de chaque transition mais que la manière dont laquelle ses transitions s'enchaînent en fonction de leur probabilité, joue également un rôle.

### 6.3.1 Effet de la concentration de lacunes.

On a étudié l'effet de la concentration en lacunes sur les coefficients de diffusion. La figure 6.1 donne pour  $T = 1173K$ , les coefficients de diffusion du fer et de l'oxygène en fonction du nombre de lacunes simulées.

On remarque que les coefficients de diffusion varient avec le nombre de lacunes dans le système avec un comportement quasiment linéaire. Pour les deux types de lacunes de fer et d'oxygène le coefficient augmente, ce qui semble indiquer un effet coopératif des lacunes pour faciliter la diffusion. La variation est faible dans le cas du fer, où le coefficient de

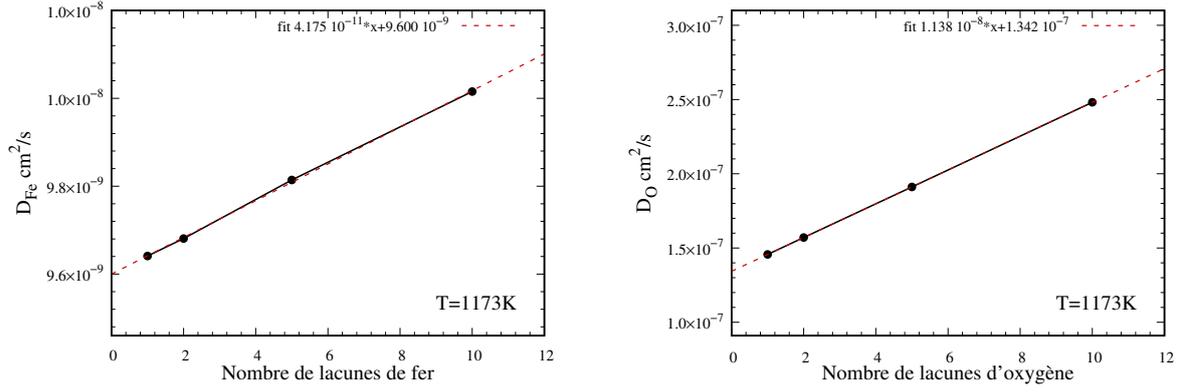


FIGURE 6.1: Coefficient de diffusion du fer et de l'oxygène dans  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  à  $T=1173$  K en fonction du nombre de lacunes simulées dans le système.

diffusion augmente de 3.6 % quand le nombre de lacunes augmente d'un ordre de grandeur. Elle beaucoup plus forte dans le cas de l'oxygène où la variation est de 52 % quand le nombre de lacunes augmente d'un ordre de grandeur.

On a également tracé, dans la figure 6.2, les histogrammes donnant la répartition des valeurs des coefficients de diffusion pour les deux types d'atome pour différentes valeurs du nombre de lacunes. Pour permettre la comparaison, l'intégrale des histogrammes a été normalisée et ramenée à un.

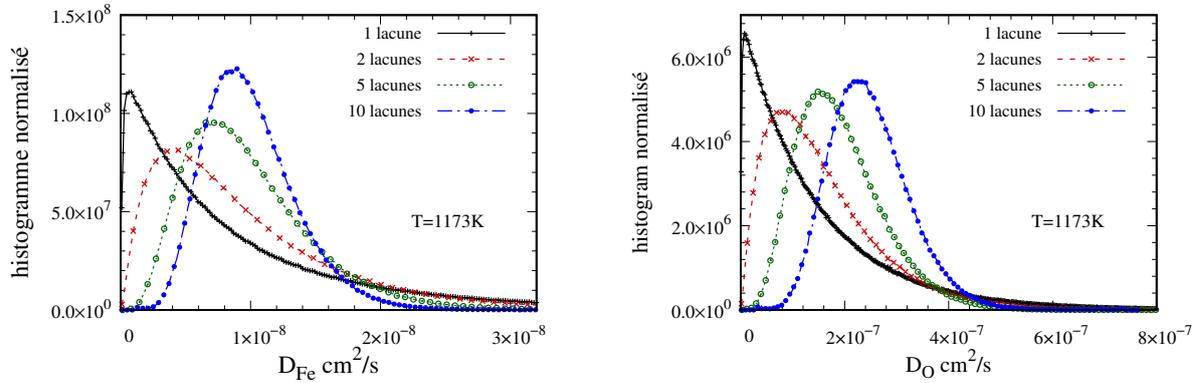


FIGURE 6.2: Histogrammes normalisés des coefficients de diffusion du fer et de l'oxygène dans  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  à  $T=1173$  K en fonction du nombre de lacunes simulées dans le système.

On constate une forme différentes des courbes dans le cas d'une lacune unique par boîte simulée. Ce cas correspond à la situation où il ne peut y avoir d'interaction entre les lacunes car il n'y en a qu'une lacune par boîte de simulation et les images de la lacune de par les conditions périodiques sont suffisamment éloignées pour la taille de système

choisi. La courbe ayant un maximum plus prononcé pour les faibles valeurs du coefficient de diffusion et un étendue des valeurs plus grande. Malgré ce comportement différent, la valeur moyenne du coefficient de diffusion pour une lacune s'aligne bien avec les autres où il y a un nombre plus grand de lacunes, comme on peut le voir dans la figure 6.1.

### 6.3.2 Effet de la température.

En un second temps, on a étudié l'effet de la température. On a choisi le cas de deux lacunes dans le système.

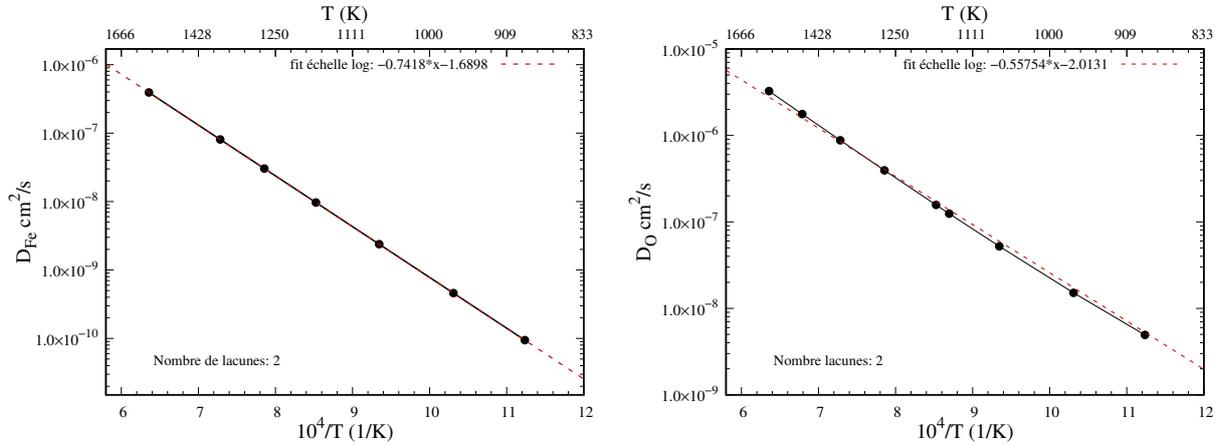


FIGURE 6.3: Coefficient de diffusion du fer et de l'oxygène dans  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  en fonction de la température.

On observe un comportement linéaire avec la température pour le logarithme du coefficient de diffusion. Ce qui est cohérent avec un facteur de Boltzmann avec une barrière d'activation. En partant des courbes et en supposant une expression du coefficient de diffusion de la forme

$$D = D_0 e^{-E/(kT)} \quad (6.7)$$

on peut déterminer à partir des droites ajustées, les valeurs des paramètres  $D_0$  et  $E$ . Dans le cas du fer on trouve  $D_0^{\text{Fe}} = 2.0410^{-2} \text{cm}^2/\text{s}$  et  $E_{\text{Fe}} = 1.47 \text{eV}$  et dans le cas de l'oxygène  $D_0^{\text{O}} = 9.7010^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$  et  $E_{\text{O}} = 1.11 \text{eV}$ . Les ordres de grandeur des barrières énergétiques sont comparables à celle que nous avons vu dans l'étude à l'échelle atomique. Pour le fer, on a trouvé des barrières d'énergie de 1.46 à 2.09 eV en considérant jusqu'au troisième voisin voir table 5.19. Pour l'oxygène, on a trouvé des barrières d'énergie plus

faibles allant de 0.73 à 2.06 eV en allant du premier au quatrième voisin, voir table 5.18. Les coefficients  $D_0$  sont également d'un ordre comparable à ceux déterminés pour les transitions élémentaires quoique plus grands. Cela peut être du au fait que, s'agissant d'un coefficient moyen, ils intègrent toutes les transitions possibles.

### 6.3.3 Comparaison avec les coefficients de diffusion expérimentaux.

Finalement, on a comparé les valeurs des coefficients de diffusion à ceux trouvés dans la littérature. Deux articles serviront pour la comparaison et on utilisera différentes valeurs de la température à selon des points expérimentaux donnés et on considèrera les articles suivants [163] et [164]. Les coefficients de diffusion dépendent fortement de l'activité de l'oxygène nous donnerons ici les valeurs des coefficients de diffusion rapportés dans ces références avec la plage correspondante de l'activité de l'oxygène. Ainsi dans [164] pour le fer à 1273 K, on a  $10^{-14.5} < D_{Fe} < 10^{-12.5} cm^2/s$  pour des pressions partielles de l'oxygène entre  $\log[P_{O_2}] \in [10^{-13}, 10^{-6}]$ , ou à 1573 K on a  $10^{-13} < D_{Fe} < 10^{-11.0} cm^2/s$  pour des activités de l'oxygène entre  $\log[P_{O_2}] \in [10^{-8}, 10^{-2}]$ . Les résultats de KMC donnent pour ces deux températures respectivement  $.3 \cdot 10^{-8}$  et  $3.9 \cdot 10^{-7} cm^2/s$ . Dans le cas de l'oxygène, les valeurs reprises de [163] indiquent à 1150 K des valeurs du coefficient de diffusion  $3 \cdot 10^{-12} < D_O < 2.38 \cdot 10^{-11} cm^2/s$  pour des activités de l'oxygène entre  $a_{O_2} \in [5.5 \cdot 10^{-4}, 6.5 \cdot 10^{-1}]$  dans le cas de l'oxygène le calcul donne à cette température  $1.2 \cdot 10^{-7} cm^2/s$ . Dans tous les cas on observe que les coefficients de diffusion simulés sont trois à quatre ordres de grandeur plus grands de ceux trouvés expérimentalement. Dans [163], on trouve une expression du coefficient avec des barrières respectivement de 578kJ/mol pour le fer et 542kJ/mol pour l'oxygène. En unité d'électrons-volt, cela correspond respectivement à 6eV et 5.6 eV. Ces valeurs sont sensiblement supérieures à celles trouvées par le calcul de DFT.

Aussi dans certains articles, on distingue les coefficients de diffusion en fonction de la direction de diffusion par rapport aux axes cristallographiques. Dans [165], on distingue deux coefficients de diffusion du fer parallèle à l'axe  $c$  de la maille et perpendiculaire. On a ainsi  $D_{Fe}^{\parallel} = 4.6 \cdot 10^{-15} cm^2/s$  et  $D_{Fe}^{\perp} = 1.8 \cdot 10^{-16} cm^2/s$  à 1273 K. Dans ce cas également les valeurs sont beaucoup plus faibles que celles obtenues dans cette étude.

## 6.4 Conclusion

Les résultats présentés, dans ce travail, sont une première étape basée sur des hypothèses simplificatrices. Par exemple, les défauts considérés ne sont pas chargés ce qui nous a permis de considérer indépendamment la diffusion des atomes de fer et d'oxygène. Si l'on considère des défauts chargés, il faut tenir compte de la répartition de la charge. Aussi dans la littérature il est question dans les mesures de conduction de la contribution de polarons [166] qui représentent un autre type de défaut pouvant exister. Ce travail se focalise sur des problèmes de transfert de charge, alors que notre objectif est la modélisation de la formation de la couche d'oxyde qui nécessite la diffusion des atomes de fer et d'oxygène. Nous avons également négligé les défauts interstitiels, quoique instables ils sont relativement nombreux. Si l'on considère, la maille  $12 \times 12 \times 4$  que nous avons utilisé, il y aurait 3456 cavités octaédriques à comparer aux quelques unités de défauts que nous avons étudiées. Ces cavités ont-elles alors un rôle dans la diffusion ?

# Conclusion et Perspectives

La corrosion est un processus complexe qui inclut de multiples facteurs. Nous nous sommes intéressés au cas où les réactions électrochimiques sont spatialement séparées, corrosion localisée. Ce type de corrosion peut être induite par une surface métallique passivée de manière non homogène.

Dans une première étude, nous avons analysé la relation entre l'état de surface réactif ou passivé et la cinétique de la corrosion. En déposant des motifs d'oxyde sur la surface métallique, nous avons localisé le processus de la corrosion entre les motifs d'oxyde en séparant les réactions anodiques et cathodiques sur la surface réactive. Les motifs d'oxyde accueillent les réactions cathodiques. Cette séparation spatiale entraîne la séparation de zones acido-basique dans la solution avec stabilité des motifs d'oxyde dans les régions basiques. La taille des motifs déposés est critique dans l'évolution du processus. On peut accélérer le processus avec des petits motifs, mais aussi en partant de motifs plus larges. En fait, on trouve qu'il existe une valeur de rayon critique vers laquelle évoluent les motifs qu'ils soient initialement plus petits ou plus grands. Le processus de corrosion de la surface métallique suit essentiellement trois étapes : formation d'oxydes sur toute la surface, nettoyage de la surface en gardant les motifs initialement déposés et finalement croissance des motifs dans les trois directions pour former des cylindres en partant de disques. La dynamique des motifs d'oxyde change en changeant la taille et la densité initiale des motifs d'oxyde déposés. La sensibilité du processus de la corrosion au taux de recouvrement de la surface par les oxydes, montre bien l'importance des réactions cathodiques dans l'évolution de la corrosion.

Ceci nous amène à la deuxième partie de la thèse où nous avons introduit dans le modèle la contribution de l'oxygène dissous sur le processus de la corrosion. Ce modèle est applicable pour les systèmes aérés. Nous avons montré que la réaction cathodique

contrôle bien le processus de la corrosion. La cinétique de la corrosion dépend de la quantité d'oxygène dissous dans la solution. Nous avons étudié ainsi la stabilité de la couche d'oxyde formé durant le processus de la corrosion, en variant la probabilité de dissolution de l'oxyde dans la solution. Nous avons remarqué que la stabilité de la couche d'oxyde joue un rôle important dans la cinétique de la corrosion en modifiant le nombre de site réactifs de surface. La dissolution de l'oxyde dans la solution, dépend non seulement de la solution entourant le métal mais aussi des propriétés intrinsèques de l'oxyde.

D'où, dans la troisième partie de la thèse, nous avons étudié les propriétés de la couche passivante à l'échelle atomistique. Nous avons pris le cas de l'oxyde de fer. La formation de cette couche protectrice est gouvernée par la diffusion des ions  $O^{2-}$  de la solution vers le métal et des ions métalliques  $M^{n+}$  dans le sens inverse. Nous avons étudié la diffusion dans l'un des oxydes les plus stable du fer : l'hématite. La diffusion des atomes se fait à travers les défauts de l'oxyde tels que les lacunes d'atomes de fer et les lacunes d'atomes d'oxygène ainsi qu'à travers les sites interstitiels de l'hématite. Nous avons trouvé que la diffusion est influencée par la distance traversée, le type de chemin et l'énergie de transition. Nous avons ensuite calculé les coefficients de diffusion globaux des atomes d'oxygène et des atomes de fer en utilisant l'approche KMC. Nous avons trouvé que nos coefficients de diffusion sont très supérieurs aux coefficients de diffusion expérimentaux, ceci peut être dû au fait que nous n'avons pas tenu compte des diffusions dans les sites octaédriques vides de l'hématite dans l'approche KMC.

Comme première perspective de ce travail, nous aimerions ajouter la contribution de la diffusion à travers les défauts de Frenkel dans l'algorithme de la KMC. Nous avons ici considéré des diffusions en volume, il faudrait à l'avenir également considérer les phénomènes aux interfaces métal | oxyde et oxyde | solution. Après avoir étudié la formation de l'oxyde, il faudrait également au niveau atomique étudier la dissolution de l'oxyde en contact avec la solution en fonction des conditions telles le pH. Cela nécessitera peut être l'utilisation de nouvelles approches par exemple de *DFT* et de dynamique moléculaire pour coupler l'oxyde et la solution. Cela devrait permettre de concrétiser notre objectif de modèle multi-échelle du processus de la corrosion. La dissolution et la croissance de l'oxyde étant incluses dans l'approche par automates cellulaires par le biais de paramètres probabilistes. Une autre perspective de l'approche mésoscopique est de rajouter de nou-

velles espèces présentes dans la solution (comme des ions agressifs tel que les chlorures) et rajouter leur précipitation sur la surface métallique. Ceci dépendra à l'échelle atomistique de l'adsorption des molécules sur la surface métallique.

Les résultats du second chapitre ont été partiellement publiés [80]. Nous envisageons de publier trois autres articles. Dans le premier, nous allons préciser la relation entre la cinétique et la morphologie. Dans le deuxième, nous allons présenter notre modèle d'automates cellulaires pour les systèmes aérés et discuter les principaux résultats étudiés dans le troisième chapitre. Finalement, une troisième publication aura pour sujet, la diffusion intrinsèque dans l'hématite massif étudiée dans les deux derniers chapitres.

# Bibliographie

- [1] Iso 8044 :2015, corrosion des métaux et alliages. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:8044:ed-4:v1:en>, 2015.
- [2] F. Moulinier. Combien coûte la corrosion? *TSM*, 7/8 :26–38, 2010.
- [3] G. Jacobson. International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study. <http://impact.nace.org/economic-impact.aspx>, 2016.
- [4] C. Solomonidou and H. Stavridou. *Les transformations des substances, enjeu de l'enseignement de la réaction chimique*. Institut national de recherche pédagogique, Paris (FRA), 1994.
- [5] N. Sato. Some concepts of corrosion fundamentals. *Corrosion science*, 27(5) :421–433, 1987.
- [6] J. Keir. Experiments and observations on the dissolution of metals in acids, and their precipitations ; with an account of a new compound acid menstruum, useful in some technical operations of parting metals. by james keir, esq. f. r. s. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 80 :359–384, 1790.
- [7] B. Jones and M. Faraday. *The life and letters of Faraday*, volume 2. Cambridge University Press, 2010.
- [8] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. Shoesmith, and R. G. Buchheit. *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*. CRC Press, 2002.
- [9] G. S. Frankel. Pitting corrosion of metals a review of the critical factors. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(6) :2186–2198, 1998.
- [10] N. Sridhar. Local corrosion chemistry—a review. *Corrosion*, 73(1) :18–30, 2016.
- [11] J. von Neumann. *The general and logical theory of Automata*, volume 5. Collected works, New York, Pergamon Press, 1963.

- [12] P. Sarkar. A brief history of cellular automata. *Acm computing surveys csur*, 32(1) :80–107, 2000.
- [13] U. Pesavento. An implementation of von Neumann’s self-reproducing machine. *Artificial Life*, 2(4) :337–354, 1995.
- [14] A. Turing. On computable numbers, with an application to entscheidungsproblem. *P. London Math. Soc.*, 42 :230–265, 1936.
- [15] E.E. Shannon and W. Weaver. *A New Kind of Science*. University of Illinois Press, Urbana, IL, 1949.
- [16] J. von Neumann. *Theory of Self-Reproducing Automata*. Edited and completed by A. W. Burks., University of Illinois Press, 1966.
- [17] M. Gardner. Mathematical games – the fantastic combinations of John Conway’s new solitaire game "life". *Scientific American*, 223 :120–123, 1970.
- [18] S. Wolfram. Statistical mechanics of cellular automata. *Review of Modern Physics*, 55 :601 – 644, 1983.
- [19] S. Wolfram. Universality and complexity in cellular automata. *Physica D*, 10 :1 – 35, 1984.
- [20] S. Wolfram. Random sequence generation by cellular automata. *Applied Mathematics*, 7 :123 – 169, 1986.
- [21] S. Wolfram. Computation theory of cellular automata. *Communications in Mathematical Physics*, 96 :16 – 57, 1984.
- [22] S. Wolfram. *A New Kind of Science*. Wolfram Media, Champaign, IL. USA, 2002.
- [23] *Fluctuations in Market Model with Heterogeneous Trading Strategies*. Berkeley CA, 2007.
- [24] H. Zhang, L. Zhou, Y. Yang, and L. Qiu. Simulation of heterogeneous financial market model based on cellular automaton. *Science Journal of Applied Mathematics and Statistics*, 3 :153 – 159, 2015.
- [25] D. Chowdhury, L. Santen, and A. Schadschneider. Statistical physics of vehicular traffic and some related systems. *Physics Reports*, 239 :199–329, 2000.
- [26] A. Schadschneider, D. Chowdhury, and K. Nishinari. *Stochastic transport in Complex systems : From Molecules to Vehicles*. Elsevier, Oxford, 2010.

- [27] C. Burstedde, K. Klauck, A. Schadschneider, and J. J. Zittartz. Simulation of pedestrian dynamics using a two-dimensional cellular automaton. *Physica A*, 3–4 :507 – 525, 2001.
- [28] M. Chraïbi, A. Seyfried, and A. Schadschneider. Generalized centrifugal-force model for pedestrian dynamics. *Phys. Rev E*, 82 :046111, 2010.
- [29] K. Yamamoto, S. Kokubo, and K. Nishinari. Simulation for pedestrian dynamics by real-coded cellular automata (RCA). *Phys. A*, 379 :2007, 2007.
- [30] A.U.K Wagoum, B. Steffen, A. Seyfried, and M. Chraïbi. Parallel real time computation of large scale pedestrian evacuations. *Adv. Eng. Softw*, 60–61 :98 – 103, 2013.
- [31] B. Breckling, G. Pe’er, and Y.G. Matsinos. *Cellular Automata in Ecological Modelling*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [32] H. Kassogu e, A. Bernoussi, M. Amharref, and M. Ouardouz. Modelling of climate change impact on water resources : cellular automata approach. In *In : S. El Yacoubi, J. Wqs, S. Bandini (eds) Cellular automata. ACRI 2016. Lecture notes in computer science*, volume 9863, pages 280–290. Springer, Cham, 2016.
- [33] D.L. Dunkerley. Banded vegetation : Development under uniform rainfall from a simple cellular automaton model. *Plant Ecology*, 129 :103 – 111, 1997.
- [34] A. Hernández Encinas, L. Hernández Encinas, S. Hoya White, A. Martin del Rey, and G. Rodriguez Sánchez. Simulation of forest fire fronts using cellular automata. *Adv. Eng. Softw.*, 38 :372 – 378, 2007.
- [35] I. Karafyllidis and A. Thanailakis. A model for predicting forest fire spreading using cellular automata. *Ecological Modelling*, 99 :87 – 97, 1997.
- [36] R. Puzone, B. Kohler, P. Seiden, and F. F. Celada. Immsim, a flexible model for in machina experiments on immune system responses. *Future Gener. Comput. Syst.*, 18 :961 – 972, 2002.
- [37] F. Devillard and B. Heit. Multi-scale filters implemented by cellular automaton for retinal layers modelling. *International Journal of Parallel, Emergent and Distributed Systems*, pages 1–24, 2018.

- [38] J.W.T. Wimpenny and R. Colasanti. A unifying hypothesis for the structure of microbial biofilms based on cellular automaton models. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 22 :1 – 16, 2006.
- [39] N.H. Packard. Lattice models for solidification and aggregation. In S. Wolfram, editor, *Theory and Applications of Cellular Automata*. World Scientific Publishing, 1986.
- [40] C. Blum. Ant colony optimization : introduction and recent trends. *Phys. Rev.*, 2 :353–373, 2005.
- [41] C. F. Pérez-Brokate, D. Di Caprio, D. Féron, J. de Lamare, and A. Chaussé. Overview of Cellular Automaton Models for Corrosion. In *Cellular Automata*, number 8751 in Lecture Notes in Computer Science, pages 187–196. Springer International Publishing, January 2014.
- [42] P. Meakin, T. Jøssang, and J. Feder. Simple passivation and depassivation model for pitting corrosion. *Physical Review E*, 48(4) :2906, 1993.
- [43] L. Balázs and J.F. Gouyet. Two-dimensional pitting corrosion of aluminium thin layers. *Physica A*, 217 :319–338, 1995.
- [44] I. Nainville, A. Lemarchand, and J.P. Badiali. Passivation of a lithium anode : A simulation model. *Electrochimica acta*, 41(18) :2855–2863, 1996.
- [45] P. Córdoba-Torres, R.P. Nogueira, L. de Miranda, L. Brenig, J. Wallenborn, and V. Fairén. Cellular automaton simulation of a simple corrosion mechanism : meso- scopic heterogeneity versus macroscopic homogeneity. *Electrochimica Acta*, 46 :2975–2989, 2001.
- [46] A. Taleb, J. Stafiej, A. Chaussé, R. Messina, and J.P. Badiali. Simulations of film growth and diffusion during the corrosion process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500(1-2) :554–561, 2001.
- [47] M. Eden. A two-dimensional growth process. In *Proceedings of the Fourth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability*, volume 4, pages 223–239. University of California Press, Berkeley, Calif., 1961.

- [48] J. Saunier, A. Chaussé, J. Stafiej, and J.P. Badiali. Simulations of diffusion limited corrosion at the metal | environment interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 563(2) :239–247, 2004.
- [49] C. Xu and W. Gao. Pilling-bedworth ratio for oxidation of alloys. *Material Research Innovations*, 3(4) :231–235, 2000.
- [50] D. Di Caprio, C. Vautrin-UI, J. Stafiej, J. Saunier, A. Chaussé, D. Féron, and J.P. Badiali. Morphology of corroded surfaces : Contribution of cellular automaton modelling. *Corrosion Science*, 53(1) :418–425, 2011.
- [51] L. Kuan-Che, C. Yitung, Y. Tsung-Kuang, H. Tzu-Chen, L. Ming-Lou, and Y. Ge-Ping. Scale removal oxidation behavior of metal in supercritical water modeled by cellular automaton. *Progress in Nuclear Energy*, 53(7) :1034–1038, September 2011.
- [52] L. Kuan-Che, C. Yitung, H. Tzu-Chen, T. Hsiao-Ming, and Y. Ge-Ping. Simulation of the growth of oxide layer of stainless steels with chromium using cellular automaton model : Verification and parameter study. *Computational Materials Science*, 77 :139–144, September 2013.
- [53] L. Lei, L. Xiaogang, D. Chaofang, and H. Yizhong. Computational simulation of metastable pitting of stainless steel. *Electrochimica Acta*, 54(26) :6389–6395, November 2009.
- [54] L. Li, X. G. Li, C. F. Dong, and Y. F. Cheng. Cellular automaton model for simulation of metastable pitting. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 46(4) :340–345, 2011.
- [55] H. Wang and H. En-Hou. Mesoscopic Simulation of Diffusion Characteristics in the Corrosion Film. *Journal of Materials Science & Technology*, 28(5) :427–432, 2012.
- [56] H. Wang and H. En-Hou. Simulation of metastable corrosion pit development under mechanical stress. *Electrochimica Acta*, 90 :128–134, 2013.
- [57] P. Van der Weeën, A. M. Zimer, E. C. Pereira, L. H. Mascaro, M. B. Odemir, and B. De Baets. Modeling pitting corrosion by means of a 3d discrete stochastic model. *Corrosion Science*, 82 :133–144, May 2014.

- [58] R. M. Pidaparti, L. Fang, and M. J. Palakal. Computational simulation of multi-pit corrosion process in materials. *Computational Materials Science*, 41(3) :255–265, January 2008.
- [59] S. V. Lishchuk, R. Akid, K. Worden, and J. Michalski. A cellular automaton model for predicting intergranular corrosion. *Corrosion Science*, 53(8) :2518–2526, 2011.
- [60] A. Taleb and J. Stafiej. Numerical simulation of the effect of grain size on corrosion processes : Surface roughness oscillation and cluster detachment. *Corrosion Science*, 53(8) :2508–2513, 2011.
- [61] D. di Caprio, J. Stafiej, G. Luciano, and L. Arurault. 3d cellular automata simulations of intra and intergranular corrosion. *Corrosion Science*, 112 :438–450, 2016.
- [62] C.F. Pérez-Brokate, D. di Caprio, E. Mahé, D. Féron, and J. de Lamare. Cyclic voltammetry simulations with cellular automata. *Journal of Computational Science*, 11 :269–278, November 2015.
- [63] C. Vautrin-Ul, A. Chaussé, J. Stafiej, and J.P. Badiali. Simulations of corrosion processes with spontaneous separation of cathodic and anodic reaction zones. *Polish Journal of chemistry*, 78(9) :1795–1810, 2004.
- [64] C. Vautrin-Ul, H. Mendy, A. Taleb, A. Chaussé, J. Stafiej, and J.P. Badiali. Numerical simulations of spatial heterogeneity formation in metal corrosion. *Corrosion Science*, 50(8) :2149–2158, 2008.
- [65] C.F. Pérez-Brokate, D. di Caprio, D. Féron, J. de Lamare, and A. Chaussé. Three dimensional discrete stochastic model of occluded corrosion cell. *Corrosion Science*, 111 :230 – 241, 2016.
- [66] C.F. Pérez-Brokate, D. di Caprio, D. Féron, J. de Lamare, and A. Chaussé. Probabilistic cellular automata model of generalized corrosion, transition to localized corrosion. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 52–51 :186–193, 2017.
- [67] C.F. Pérez-Brokate, D. di Caprio, D. Féron, J. de Lamare, and A. Chaussé. Pitting corrosion modelling by means of a stochastic cellular automata-based model. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 52(8) :605–610, 2017.

- [68] W. T. Thompson, M. H. Kaye, C. W. Bale, and A. D. Pelton, editors. *Pourbaix Diagrams for Multielement Systems*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2011.
- [69] D. Stauffer and A. Aharony. *Introduction to percolation theory*. Taylor & Francis, London, 2nd edition, 1994.
- [70] B. Bhattacharyya. *Electrochemical Micromachining for Nanofabrication, MEMS and Nanotechnology*. Elsevier, Amsterdam, 2015.
- [71] G. Marsh and E. Schaschl. The difference effect and the chunk effect. *J. Electrochem. Soc.*, 107(12) :960–965, 1960.
- [72] M. Ghahari, D. Krouse, N. Laycock, T. Rayment, C. Padovani, M. Stampanoni, F. Marone, R. Mokso, and A.J. Davenport. Synchrotron X-ray radiography studies of pitting corrosion of stainless steel : Extraction of pit propagation parameters. *Corrosion Science*, 100 :23–35, 2015.
- [73] L. Balázs. Corrosion front roughening in two-dimensional pitting of aluminum thin layers. *Physical Review E*, 54(2) :1183–1189, 1996.
- [74] D. Benson, D. Bolster, and A. Paster. A full solution of the annihilation reaction  $A + B$  based on timesubordination. *The Journal of Physical Chemistry*, 138(7) :131101 :1–4, 1983.
- [75] D. Toussaint and F. Wilczek. Particle - Antiparticle annihilation in diffusive motion. *The Journal of Physical Chemistry*, 78(5) :2642–2647, 1983.
- [76] P. Argyrakis, R. Kopelman, and K. Lindenberg. Diffusion limited  $A+B=0$  reactions : The hierarchy of non-classical regimes for random initial conditions. *Chemical Physics*, 177(3) :693–707, 1993.
- [77] D. di Caprio, J. Stafiej, and J. Stępien. Simulation study of annihilation  $A+B \rightarrow \emptyset$  of diffusing particles created at a planar wall. *Proceedings of the International Conference on Scientific Computing CSC 2016*, 16 :158–161, 2016.
- [78] J. Cheng, T. Huang, and Y.F. Zheng. Relatively uniform and accelerated degradation of pure iron coated with micro-patterned au disc arrays. *Materials Science and Engineering : C*, 48(Supplement C) :679 – 687, 2015.

- [79] T. Huang and Y. Zheng. Uniform and accelerated degradation of pure iron patterned by Pt disc arrays. *Scientific Reports*, 6 :23627, 2016.
- [80] M. Zenkri, D. Di Caprio, C. F. Pérez-Brokate, D. Féron, J. de Lamare, A. Chaussé, , F. Larbi, and F. Raouafi. Contribution of cellular automata to the understanding of corrosion phenomena. *arXiv preprint arXiv :1710.01545*, 2017.
- [81] E. Schaschl and G.A. Marsh. The effect of dissolved oxygen on corrosion steel and on current required for cathodic protection. *Corrosion*, 13(4) :35–43, 1957.
- [82] D.C. Smith and B. McEnaney. The influence of dissolved oxygen concentration in the corrosion of grey cast iron in water at 50° C. *Corrosion Science*, 19 :379–394, 1979.
- [83] R. T. Ferrell and D. M. Himmelblau. Diffusion coefficients of nitrogen and oxygen in water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 12(1) :111–115, 1967.
- [84] T. Richard. Calculating the Oxygen Diffusion Coefficient in Water. <http://compost.css.cornell.edu/oxygen/oxygen.diff.water.html>, 1996.
- [85] E.L. Cussler. *Diffusion Mass Transfert in Fluid Systems*. Cambridge University Press, 2009.
- [86] G. Engelhardt, M. Urquidi-Macdonald, and D. D. Macdonald. A simplified method for estimating corrosion cavity growth rates. *Corrosion Science*, 39(3) :419–441, March 1997.
- [87] D. di Caprio and J. Stafiej. Effect of low oxygen concentration on the oxidation behavior of Ni-based alloys 625 and 825 in supercritical water. *Electrochimica Acta*, 54 :3884–3890, 2010.
- [88] D. di Caprio and J. Stafiej. Effect of low oxygen concentration on the oxidation behavior of Ni-based alloys 625 and 825 in supercritical water. *Electrochimica Acta*, 56 :3963–3968, 2011.
- [89] X. Tang, S. Wang, L. Qian, Y. Li, Z. Lin, D. Xu, and Y Zhang. Corrosion behavior of nickel base alloys, stainless steel and titanium alloy in supercritical water containing chloride, phosphate and oxygen. *Chemical Engineering Research and Design*, 100 :530–541, 2015.

- [90] J. Yanga, S. Wanga, X. Tangb, Y. Wangc, and Y. Lia. Effect of low oxygen concentration on the oxidation behavior of Ni-based alloys 625 and 825 in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 131 :1–10, 2018.
- [91] E. Schrödinger. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der physik*, 385(13) :437–490, 1926.
- [92] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John wiley & sons, 1999.
- [93] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20) :457–484, 1927.
- [94] M. Born and R. Oppenheimer. On the quantum theory of molecules. In *Quantum Chemistry : Classic Scientific Papers*, pages 1–24. World Scientific, 2000.
- [95] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge University Press, 1928.
- [96] J. Deng Gilbert, T.B. Andrew, and P.N.W. Gill. Approaching the Hartree–Fock limit by perturbative methods. *The Journal of chemical physics*, 130 :231101, 2009.
- [97] C.C.J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of modern physics*, 23(2) :69, 1951.
- [98] C.C.J. Roothaan. Self-consistent field theory for open shells of electronic systems. *Reviews of modern physics*, 32(2) :179, 1960.
- [99] A.T. Amos and G.G. Hall. Self-consistent perturbation theory for conjugated molecules. *Theoretica chimica acta*, 5(2) :148–158, 1966.
- [100] J.S. Gómez-Jeria. A new set of local reactivity indices within the Hartree-Fock-Roothaan and density functional theory frameworks. *Canadian Chemical Transactions*, 1(1) :25–55, 2013.
- [101] W. Kohn. Nobel lecture : Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71(5) :1253, 1999.
- [102] W. Kohn and L.J. Sham. Self consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [103] L.J. Sham and W. Kohn. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. *Physical Review*, 145(2) :561, 1966.

- [104] F. Duan and J. Guojun. *Introduction To Condensed Matter Physics : Volume 1*. World Scientific Publishing Company, 2005.
- [105] A.D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6) :3098, 1988.
- [106] D.C. Langreth and M.J. Mehl. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. *Physical Review B*, 28(4) :1809, 1983.
- [107] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18) :3865, 1996.
- [108] J.P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23) :13244, 1992.
- [109] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2) :785, 1988.
- [110] I.G. Austin and N.F. Mott. Metallic and nonmetallic behavior in transition metal oxides. *Science*, 168(3927) :71–77, 1970.
- [111] B. Himmetoglu, A. Floris, S. De Gironcoli, and M. Cococcioni. Hubbard-corrected DFT energy functionals : The LDA+U description of correlated systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 114(1) :14–49, 2014.
- [112] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 276(1365) :238–257, 1963.
- [113] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, and J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions : Orbital ordering in mott-hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, 52 :R5467, 1995.
- [114] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, and A.P. Sutton. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study. *Physical Review B*, 57(3) :1505, 1998.
- [115] J.E. Elenewski and J.C. Hackett. A GGA + U approach to effective electronic correlations in thiolate-ligated iron-oxo (iv) porphyrin. *The Journal of chemical physics*, 137(12) :124311, 2012.

- [116] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner. First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite. *Physical Review B*, 69(16) :165107, 2004.
- [117] R. Dovesi, B. Civalleri, C. Roetti, V.R. Saunders, and R. Orlando. Ab initio quantum simulation in solid state chemistry. *Reviews in Computational Chemistry*, 21 :1–125, 2005.
- [118] H.J. Monkhorst and J.D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12) :5188, 1976.
- [119] C. Aslangul. *Mécanique quantique 2 : Développements et application à basse énergie*. De Boeck Supérieur, 2015.
- [120] D. Sholl and J.A. Steckel. *Density functional theory : a practical introduction*. John Wiley & Sons, 2011.
- [121] P.E. Blöchl, J. Käßner, and C.J. Först. Electronic structure methods : Augmented waves, pseudopotentials and the projector augmented wave method. In *Handbook of Materials Modeling*, pages 93–119. Springer, 2005.
- [122] C. Herring. A new method for calculating wave functions in crystals. *Physical Review*, 57(12) :1169, 1940.
- [123] J.C. Phillips and L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116(2) :287, 1959.
- [124] E. Antončík. Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 10(4) :314–320, 1959.
- [125] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47(1) :558, 1993.
- [126] A. Jain, G. Hautier, S.P. Ong, C.J. Moore, C.C. Fischer, K.A. Persson, and G. Ceder. Formation enthalpies by mixing GGA and GGA + U calculations. *Physical Review B*, 84(4) :045115, 2011.
- [127] B. Diawara. Modelview graphic software. <http://modelview.fr/>.
- [128] H. Jónsson, G. Mills, and K.W. Jacobsen. Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. In *Classical and quantum dynamics in condensed phase simulations*, pages 385–404. World Scientific, 1998.

- [129] C.J. Cerjan and W.H. Miller. On finding transition states. *The Journal of chemical physics*, 75(6) :2800–2806, 1981.
- [130] D.T. Nguyen and D.A. Case. On finding stationary states on large-molecule potential energy surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(19) :4020–4026, 1985.
- [131] W. Quapp. A gradient-only algorithm for tracing a reaction path uphill to the saddle of a potential energy surface. *Chemical physics letters*, 253(3-4) :286–292, 1996.
- [132] G. Henkelman, G. Jóhannesson, and H. Jónsson. Methods for finding saddle points and minimum energy paths. In *Theoretical Methods in Condensed Phase Chemistry*, pages 269–302. Springer, 2002.
- [133] D. Sheppard, R. Terrell, and G. Henkelman. Optimization methods for finding minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, 128(13) :134106, 2008.
- [134] G. Henkelman and H. Jónsson. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of chemical physics*, 113(22) :9978–9985, 2000.
- [135] L. Pauling and S.B. Hendricks. The crystal structures of hematite and corundum. *Journal of the American Chemical Society*, 47(3) :781–790, 1925.
- [136] N.Y. Dzade, A. Roldan, and N.H. de Leeuw. A density functional theory study of the adsorption of benzene on hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) surfaces. *Minerals*, 4(1) :89–115, 2014.
- [137] A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse. Ab initio study of the (0001) surfaces of hematite and chromia : Influence of strong electronic correlations. *Physical Review B*, 70(12) :125426, 2004.
- [138] M.P.J. Punkkinen, K. Kokko, W. Hergert, and I.J. Väyrynen. within the LSDA + U approach. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 11(11) :2341, 1999.
- [139] A. Kiejna and T. Pabisiak. Surface properties of clean and Au or Pd covered hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(0001). *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(9) :095003, 2012.

- [140] S.M.O. Souvi, M. Badawi, J.-F. Paul, S. Cristol, and L. Cantrel. A DFT study of the hematite surface state in the presence of  $H_2$ ,  $H_2O$  and  $O_2$ . *Surface Science*, 610 :7–15, 2013.
- [141] R. Ovcharenko, E. Voloshina, and J. Sauer. Water adsorption and o-defect formation on  $Fe_2O_3$  (0001) surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(36) :25560–25568, 2016.
- [142] T. Pabisiak and A. Kiejna. Fe adsorption on hematite ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ )(0001) and magnetite ( $Fe_3O_4$ )(111) surfaces. *The Journal of chemical physics*, 141(13) :134707, 2014.
- [143] L.W. Finger and R.M. Hazen. Crystal structure and isothermal compression of  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , and  $V_2O_3$  to 50 kbars. *Journal of Applied Physics*, 51(10) :5362–5367, 1980.
- [144] M. Methfessel and A. T. Paxton. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 40(6) :3616, 1989.
- [145] R.F.W. Bader. Theory of atoms in molecules. [https://www.chemistry.mcmaster.ca/aim/aim\\_1.html](https://www.chemistry.mcmaster.ca/aim/aim_1.html), 2015.
- [146] W. Tang and S. Chill. Bader charge analysis. <http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/research/bader/>.
- [147] G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson. A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 36(3) :354–360, 2006.
- [148] E. Sanville, S.D. Kenny, R. Smith, and G. Henkelman. Improved grid-based algorithm for bader charge allocation. *Journal of computational chemistry*, 28(5) :899–908, 2007.
- [149] W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(8) :084204, 2009.
- [150] A. Kahn. Fermi level, work function and vacuum level. *Materials Horizons*, 3(1) :7–10, 2016.
- [151] J. Lee and S. Han. Thermodynamics of native point defects in  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  : an ab initio study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(43) :18906–18914, 2013.

- [152] R. Schoenberg. Optimization with the quasi-newton method. *Aptech Systems Maple Valley WA*, pages 1–9, 2001.
- [153] J. Nocedal. Updating quasi-newton matrices with limited storage. *Mathematics of computation*, 35(151) :773–782, 1980.
- [154] F. Lebreau, M.M. Islam, B. Diawara, and P. Marcus. Structural, magnetic, electronic, defect, and diffusion properties of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  : a *DFT + U* study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(31) :18133–18145, 2014.
- [155] S. Mochizuki. Electrical conductivity of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . *physica status solidi (a)*, 41(2) :591–594, 1977.
- [156] D. Adler. Insulating and metallic states in transition metal oxides. In *Solid state physics*, volume 21, pages 1–113. Elsevier, 1968.
- [157] T. Uozumi, K. Okada, and A. Kotani. Theory of photoemission spectra for  $\text{M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) compounds. In *Proceedings of the 11th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*, pages 103–106. Elsevier, 1996.
- [158] S. Pereck. Les éléments chimiques. <https://www.elementschimiques.fr>, 2013.
- [159] A.B. Bortz, M.H. Kalos, and J.L. Lebowitz. A new algorithm for Monte Carlo simulation of king spin systems. *Journal of Computational Physics*, 17 :10 – 18, 1975.
- [160] R. Dieckmann. Point defects and transport in haematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_{3-\epsilon}$ ). *Philosophical Magazine A*, 68(4) :725 – 745, 1993.
- [161] J. Vaari. Molecular dynamics simulations of vacancy diffusion in chromium(iii) oxide, hematite, magnetite and chromite. *Solid State Ionics*, 270 :10 – 17, 2015.
- [162] T.J. Smart and Y. Ping. Effect of defects on the small polaron formation and transport properties of hematite from first-principles calculations. *J. Phys. Condens. Matter*, 29 :394006, 2017.
- [163] B. Amami, M. Addou, F. Millot, and A. Sabioni. Self-diffusion in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  natural single crystals. *Ionics*, 5 :358, 1999.
- [164] S. Hallström, L. Höglund, and J. Agren. Modeling of iron diffusion in the iron oxides magnetite and hematite with variable stoichiometry. *Acta Materialia*, 59 :53 – 60, 2011.

- [165] A.C.S. Sabioni, A.-M. Huntz, A.M.J.M. Daniel, and W.A.A. Macedo. Measurement of iron self-diffusion in hematite single crystal by SIMS and comparison of cation self-diffusion in corundum-structure oxides. *Philosophical Magazine Materials*, 85(31) :3643 – 3658, 2005.
- [166] S. Kerisit and K.M. Rosso. Kinetic Monte Carlo model of charge transport in hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). *Journal of Chemical Physics*, 127(12) :124706, 2007.

# Table des figures

1.1	Sens de migration ionique dans l'oxyde . . . . .	13
1.2	Voisinage dans un réseau cubique à trois dimensions (a) de Von Neumann avec 6 voisins et (b) Moore avec 26 voisins. . . . .	14
1.3	Processus pris en compte dans le modèle de corrosion. . . . .	19
1.4	Représentation du système dans l'automate cellulaire. . . . .	20
1.5	Coupe dans la couche métallique de la configuration initiale avec a) la surface métallique nue, b) la surface passivée avec un défaut et c) la surface protectrice isolante avec un défaut. . . . .	23
1.6	Evolution du front de corrosion à partir de la surface métallique nue aux pas de temps indiqués sur la figure. Corrosion généralisée pour $t < 1500$ suivie de corrosion localisée avec formation d'une péninsule recouverte d'oxyde et détachement de la péninsule à $t = 3200$ et formation d'une nouvelle péninsule. Notons que les conditions périodiques sont appliquées dans le plan horizontal. . . . .	24
1.7	Evolution d'une piqûre à partir d'une surface métallique avec un défaut dans la couche passive comme illustré figure 1.6b avec le même code couleurs. . . . .	25
1.8	Section verticale d'un piqûre dans de l'acier inoxydable 304 dans une solution 1M de NaCl par polarisation galvanostatique à $500\mu A$ [72]. . . . .	25
1.9	Images d'une corrosion occluse, en fonction du temps, la couche isolante et les sites du bulk métalliques ne sont pas représentés. La première ligne : avec seulement présentation des sites métalliques et oxydes. La deuxième ligne avec la représentation également des sites acides et bases. Code couleur comme dans la figure 1.6. . . . .	26
1.10	Différentes étapes dans la croissance d'une piqûre dans l'Al [73]. . . . .	26

1.11	Evolution de a) la hauteur moyenne dans le cas de la surface nue (l'axe des hauteurs est dirigé dans le sens négatif celui de la corrosion), b) du rayon de la piqûre ou c) du rayon de la cavité de la corrosion occluse. . . . .	27
2.1	Evolution du processus de la corrosion pour une surface partiellement protégée par des motifs d'oxydes de rayons $R_M = 100$ . Les couleurs correspondent à : violet pour $P$ , rouge briques pour $M$ , bleu pour $\text{OH}^-$ , vert pour $\text{H}^+$ . . . . .	30
2.2	Diagramme de Pourbaix de l'hématite [68]. On peut observer dans le diagramme potentiel-pH, les zones où la couche passivante est stable. . . . .	31
2.3	Etat de la surface au cours du processus pour différentes valeurs du rayons de motif $R_M$ . . . . .	33
2.4	Densité de courant en fonction du temps pour différentes valeurs de $R_M \leq 250$ . . . . .	34
2.5	Densité de courant en fonction du temps pour différentes valeurs de $R_M \geq 250$ . . . . .	35
2.6	Evolution de la surface métallique protégée à 90% au cours du temps. . . . .	36
2.7	Nombre d'oxydes $n_{ox}$ en fonction du temps pour différentes valeurs de rayon de motif $R_M$ identiques aux figures 2.4 et 2.5. . . . .	37
2.8	Evolution du processus de corrosion d'une surface avec 128 motifs de rayon initial $R_M = 100$ . . . . .	38
2.9	Densité de courant pour différentes valeurs du nombre de motifs initialement déposés pour $R_M = 100$ . . . . .	39
2.10	Evolution du nombre d'oxyde pour différentes probabilités de dissolution dans le milieu neutre $P_{oxi}$ et $R_M = 100$ . . . . .	40
2.11	Evolution de la surface métallique pour $P_{oxi} = 0.05$ et pour des temps $t = 20, 120, 500$ , ligne du haut. Agrandissement du demi système pour $t = 500$ ligne du bas. . . . .	41
3.1	Vitesse de corrosion pour $N_{diff} = 100, 250, 500$ et 1000 et différentes valeurs de $P_{oxi}$ indiquées sur chaque graphe. . . . .	49
3.2	Vitesse de corrosion en fonction de $1/N_{diff}$ pour différentes valeurs de $P_{oxi}$ . . . . .	50
3.3	Rugosité chimique $N_{diff} = 100, 250, 500$ et 1000 et pour différentes valeurs de $P_{oxi}$ . . . . .	52

3.4	Evolution du nombre de sites oxyde pour $N_{\text{diff}} = 100, 250, 500$ et $1000$ et pour différentes valeurs de $P_{\text{oxi}}$ sur chaque graphe. . . . .	53
3.5	Nombre de sites oxyde pour $P_{\text{oxi}} = 0.0001, 0.001, 0.01$ et $0.1$ pour différentes valeurs de $N_{\text{diff}}$ indiquées sur chaque graphe. . . . .	54
3.6	Nombre de sites d'oxyde en régime stationnaire en fonction de $N_{\text{diff}}$ pour différentes valeurs de $P_{\text{oxi}}$ . . . . .	55
3.7	Nombre de sites d'oxyde en régime stationnaire en fonction de $P_{\text{oxi}}$ pour différentes valeurs de $N_{\text{diff}}$ . . . . .	55
3.8	Surface du métal corrodé, les différentes lignes correspondent à des concentrations en oxygène dissous de $c_{\text{O}_2} = 2.10^{-6}, 2.10^{-5}, 2.10^{-4}$ exprimée en nombre de sites pour le dernier plan tenu constant ( $2.10^{-6}$ sites correspondant à une concentration de $6\text{ppm}$ ). La colonne de droite montre les surfaces de gauche avec également l'oxygène et les ions $\text{H}^+$ et $\text{OH}^{-1}$ . . . . .	58
3.9	Vitesse de corrosion pour $N_{\text{diff}} = 250, P_{\text{oxi}} = 0.0001$ et différentes valeurs de la concentration en oxygène. . . . .	59
3.10	Vitesse de corrosion en régime stationnaire pour différentes valeurs $P_{\text{oxi}} = 0.0001, 0.001, 0.01$ et $0.1$ en fonction de la concentration en oxygène. Les droites en pointillé correspondent aux droites ajustées dans cette représentation $\log - \log$ . . . . .	60
4.1	Procédure de calcul SCF, [92]. . . . .	69
4.2	Cycle VASP d'auto-cohérence. . . . .	79
4.3	Schéma représentant un chemin de diffusion entre un état initial et un état final et la direction des forces exercées sur une image par rapport au chemin [133]. . . . .	81
5.1	Structure de l'hématite : structure 3D a) en perspective, b) vue de dessus. . . . .	84
5.2	Structure de l'hématite, vue de profil. . . . .	85
5.3	Structure antiferromagnétique de l'hématite, a) structure $++--$ ou $--++$ , b) Structure $+ - + -$ , c) Structure $+ - - +$ . Code couleurs : rouge : atome d'oxygène, gris : atomes de fer de spin $\uparrow$ , vert : atome de fer de spin $\downarrow$ . . . . .	86
5.4	Variation de l'énergie totale du système en fonction de la grille des points $k$ . . . . .	87

5.5	a) la molécule $O_2$ dans une boîte, b) le bulk du fer cubique centré. . . . .	91
5.6	Schéma des espacements verticaux calculés pour le cas d'une lacune d'oxygène $V_O$ (a) et le cas d'une lacune de fer $V_{Fe}$ (b). . . . .	92
5.7	Schéma des atomes considérés pour le calcul des distances inter-atomiques autour d'une lacune de fer. . . . .	93
5.8	Illustration de la densité de charges à 2D entre deux atomes [146]. . . . .	94
5.9	Charges Bader dans l'oxyde massif au voisinage a) d'un atome d'oxygène et b) d'un atome de fer. . . . .	95
5.10	Limites des bandes de valence et de conduction pour l'hématite massif et en présence de lacunes de fer et d'oxygène. . . . .	96
5.11	Densité électronique de l'hématite massif $2 \times 2 \times 1$ sans défauts. . . . .	98
5.12	Densité électronique de l'hématite en présence d'une lacune d'oxygène. La flèche indique le niveau $3d$ de l'atome de fer voisin de la lacune. . . . .	98
5.13	Densité électronique de l'hématite en présence d'une lacune de Fer de spin $\uparrow$ . La flèche indique le niveau $2p$ de l'atome d'oxygène voisin de la lacune. . . . .	98
5.14	Diffusion dans l'hématite massif, super cellule $2 \times 2 \times 1$ . Les premiers voisins en violet, les seconds en bleu foncé, les troisièmes en bleu ciel et les quatrièmes en jaune. Les spins des plans de fer sont indiqués latéralement. . . . .	100
5.15	Energie en fonction des images constituant les chemins de diffusion entre la lacune et son 1ppv : $A_1 \rightarrow V_O$ , 2ppv : $B_1 \rightarrow V_O$ (rouge), 3ppv : $C \rightarrow V_O$ et 4ppv : $D \rightarrow V_O$ ainsi que les chemins équivalent pour les atomes 1ppv et 2ppv : $A_2 \rightarrow V_O$ et $B_2 \rightarrow V_O$ . . . . .	104
5.16	Energie de transition en fonction de l'ordre du voisin oxygène qui diffuse. . . . .	105
5.17	Diffusion du fer dans l'hématite massif, super cellule $2 \times 2 \times 1$ . La lacune est au centre de l'octaèdre bleu ciel. Le premier voisin (A) est en bleu ciel, le second voisin (B) en jaune et le troisième voisin (C) en magenta. . . . .	106
5.18	Chemins de diffusion de la lacune vers son premier, deuxième et troisième voisin. Code couleurs rouge atome d'oxygène, gris Fe spin $\uparrow$ , vert Fe spin $\downarrow$ . . . . .	107
5.19	$1^{er}$ cas et $2^{eme}$ cas pour la diffusion $A \rightarrow V_{Fe}$ . Le spin de A dans sa position finale est indiqué et sur le côté de la maille est indiqué le spin du plan d'accueil. . . . .	108

5.20	Convergence de l'énergie en fonction des pas ioniques pour les chemins :	
	$A \rightarrow V_{Fe}$ et $C \rightarrow V_{Fe}$ . . . . .	110
5.21	Effet du changement de spin sur le chemin de diffusion du premier fer proche voisin. . . . .	110
5.22	Chemin de diffusion du premier atome de fer proche voisin passant par une facette. . . . .	112
5.23	Chemin de diffusion du deuxième atome de fer proche voisin passant par une arête. . . . .	112
5.24	Chemin de diffusion du troisième atome de fer proche voisin passant par une facette. . . . .	112
5.25	Chemin de diffusion du troisième atome de fer proche voisin de la lacune $C \rightarrow V_{Fe}$ . . . . .	113
5.26	Chemins de diffusion du fer entre la lacune et le 1 ppv $A_1 \rightarrow V_{Fe}$ (noir) le 2 ppv $B_1 \rightarrow V_{Fe}$ (rouge) et le 3 ppv $C_1 \rightarrow V_{Fe}$ (violet). . . . .	114
5.27	Chemins de diffusion d'un atome de fer dans le même plan ou dans un plan différent vers un défaut de Frenkel. . . . .	115
5.28	Optimisation des états finaux en présence d'un défaut de Frenkel. . . . .	115
5.29	Diffusion interstitielle de l'atome de Fer a) diffusion horizontale dans le même plan b) diffusion verticale entre deux plans. . . . .	116
5.30	Chemin de diffusion d'un atome de fer d'un site interstitiel vers une lacune.	116
5.31	Distances considérées pour a) la diffusion lacunaire d'un atome d'oxygène et b) diffusion lacunaire d'atome de fer dans le bulk massif le $\alpha - Fe_2O_3$ (ligne noir) et dans le $\alpha - Cr_2O_3$ [154] (ligne rouge) . . . . .	121
5.32	Energies de transition a) des atomes d'oxygène et b) des atomes de fer ou du chrome pour les oxydes de fer (ligne noire) et de chrome (ligne rouge) [154].	121
6.1	Coefficient de diffusion du fer et de l'oxygène dans $\alpha - Fe_2O_3$ à T=1173 K en fonction du nombre de lacunes simulées dans le système. . . . .	128
6.2	Histogrammes normalisés des coefficients de diffusion du fer et de l'oxygène dans $\alpha - Fe_2O_3$ à T=1173 K en fonction du nombre de lacunes simulées dans le système. . . . .	128

6.3 Coefficient de diffusion du fer et de l'oxygène dans  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  en fonction  
de la température. . . . . 129

# Liste des tableaux

1.1	Réactions électrochimiques avec réaction cathodique avec l'hydrogène . . .	19
3.1	Réactions électrochimiques avec réaction cathodique avec l'oxygène. . . . .	46
3.2	Paramètres de $f(x)$ pour ajuster le nombre d'oxydes dans la figure 3.7. . .	56
3.3	Paramètres de $f(x)$ permettant d'ajuster le nombre d'oxydes dans la figure	
3.10.	. . . . .	61
5.1	Paramètres de maille et propriétés magnétique de l'hématite en fonction de $U$ . . . . .	88
5.2	Concentration en défaut en fonction de la taille de la maille. . . . .	90
5.3	Energie de formation de défauts. . . . .	91
5.4	Moyenne de l'espacement vertical entre les plans dans le cas d'une lacune d'oxygène, (1ppv : premier proche voisin et 2ppv : deuxième proche voisin). . .	92
5.5	Moyenne de l'espacement vertical entre les plans dans le cas d'une lacune de fer. . . . .	92
5.6	Distances inter-atomiques dans le cas d'une lacune de fer. . . . .	94
5.7	Charges Bader pour une lacune d'oxygène. . . . .	95
5.8	Charges Bader pour une lacune de fer. . . . .	95
5.9	Propriétés électroniques et magnétiques en présence de défauts. . . . .	97
5.10	Principaux chemins diffusifs de l'oxygène où on indique l'ordre du voisin, la distance où $N$ indique le nombre d'atomes équidistants et le type de chemin. . .	101
5.11	Comparaison de la convergence des forces et des énergies des différentes images dans la transition des deux premiers voisins $A_1 \rightarrow V_O$ et $A_2 \rightarrow V_O$ . .	102
5.12	Comparaison de la convergence des forces et des énergies des différentes images dans la transition des deux premiers voisins $B_1 \rightarrow V_O$ et $B_2 \rightarrow V_O$ . .	103
5.13	Energies de transition pour deux types de voisins équivalents. . . . .	105

5.14	Principaux chemins diffusifs du fer où on indique l'ordre du voisin, la distance, le nombre d'atomes équidistants $N$ , le spin et le type de chemin. (N.B. La lacune de Fer se trouve dans un plan horizontal de fer de spin $\uparrow$ ).	107
5.15	Fréquences de vibration pour les différentes transitions étudiées dans le cas de la lacune d'oxygène. . . . .	117
5.16	Fréquences de vibration pour les différentes transitions étudiées dans le cas de la lacune de fer. . . . .	118
5.17	Paramètres de mailles calculés par la $DFT + U$ de l'hématite et de l'oxyde de chrome . . . . .	119
5.18	Energie de transition des atomes d'oxygène vers une lacune d'oxygène. . .	120
5.19	Energie de transition des atomes de fer vers une lacune de fer. . . . .	120
5.20	Rayons atomiques et ioniques du fer et chrome [158] . . . . .	122

## Résumé

La corrosion est un processus complexe auquel participent nombreux phénomènes de nature différentes. L'un d'entre eux, la passivation, joue un rôle important sur la cinétique. En créant une barrière séparant métal et environnement, la passivation participe de la protection des matériaux. On peut qualifier la passivation de phénomène paradoxal: plus un métal est sujet à la corrosion, plus il est susceptible de former une couche protectrice et ralentir sa corrosion. Dans cette thèse, nous avons mis en œuvre une étude multi-échelle de la passivation. A l'échelle mésoscopique, nous avons élaboré un modèle 3D par automates cellulaires. L'originalité de ce modèle est de tenir compte de la séparation spatiale des demi-réactions électrochimiques anodiques et cathodiques et du couplage entre réactions, état de surface et propriétés en solution. Nous avons pu mettre en évidence de fortes corrélations entre état et morphologie de la surface et cinétique de la corrosion. Ce modèle mésoscopique repose sur des paramètres probabilistes décrivant formation et dissolution de la couche passivante. La formation de cette couche d'oxyde est gouvernée par la diffusion en son sein des atomes d'oxygène de la solution vers le métal et par la diffusion des atomes métalliques en sens inverse. Ceci nous a amené à une approche atomistique pour étudier plus en détail les propriétés de la couche passivante. Nous avons choisi d'analyser les propriétés électroniques en volume de l'hématite en utilisant la DFT (Density Functional Theory) pour déduire les coefficients de diffusion des atomes d'oxygène et de fer. La diffusion des atomes se fait par saut vers des lacunes de l'oxyde ou lacunes interstitielles. En un second temps, nous avons considéré les effets collectifs de ces diffusions par une approche de type KMC (Kinetic Monte Carlo). Les coefficients de diffusion serviront à élaborer les valeurs des probabilités utilisées dans la modélisation mésoscopique.

## Mots Clés

Corrosion  
Corrosion localisée  
Passivation  
Diffusion  
Modélisation par automates cellulaires  
Approche DFT+U

## Abstract

Corrosion process is a complex process to which contribute several phenomena of different nature. One of them, passivation, has an important role on the corrosion's kinetics. By creating a barrier separating the metal from the external media, it has an effect on the protection of the material. Passivation can be qualified as a paradoxical phenomenon: the more a material is corroded, the more likely it is to form a protective passive layer capable of slowing down corrosion. In this thesis, we have developed a multiscale approach to study the passivation role on the corrosion kinetics. At a mesoscopic scale, we have implemented a 3D cellular automata simulation model with the originality of taking into account the spatial separation of the two anodic and cathodic half-electrochemical reactions further the model accounts for the coupling between reactions, surface state and solution's properties. With this model we have been able to evidence the strong correlations between surface state, morphology and the kinetics of corrosion. This mesoscopic model uses probabilistic parameters to describe formation and dissolution of the passive layer. The formation of this oxide layer is ruled by the diffusion of oxygen from solution to the metal, and metallic atoms in the opposite direction. This led us into developing an atomistic approach to study the electronic properties in the bulk of iron oxide: hematite using DFT (density functional theory) to deduce diffusion coefficients of oxygen and iron atoms. Their diffusion occurs through jumps into vacancies and interstitial octahedral sites in the hematite structure. The collective behaviour of elementary diffusion steps will be analysed using Kinetic Monte Carlo (KMC) approach to calculate global diffusion coefficients which will be useful to determine the probability values used in the mesoscopic modelling.

## Keywords

Corrosion  
Localized corrosion  
Passivation  
Diffusion  
Cellular automata modelling  
DFT+U approach