



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude des mécanismes de dissolution du fer, du nickel et du chrome, par l'analyse des courbes de polarisation anodique

Philippe Morel

► **To cite this version:**

Philippe Morel. Contribution à l'étude des mécanismes de dissolution du fer, du nickel et du chrome, par l'analyse des courbes de polarisation anodique. Chimie. Faculté des Sciences de Paris, 1968. Français. NNT: . tel-04790307

**HAL Id: tel-04790307**

**<https://cnrs.hal.science/tel-04790307v1>**

Submitted on 19 Nov 2024

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'enregistrement  
au C.N.R.S.

A02346

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES-PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

Philippe MOREL

pour obtenir

le grade de Docteur es-Sciences

Sujet de la Thèse: Contribution à l'étude des mécanismes de  
dissolution du fer, du nickel et du chrome, par  
l'analyse des courbes de polarisation anodique

soutenue le 24 Mai 1968

devant la Commission d'Examen

MM. J. E. DUBOIS Président  
M. CHEMLA } Examineurs  
I. EPELBOIN }

## INTRODUCTION

Le but de ce mémoire est l'étude des mécanismes de la dissolution, dans un milieu acide, du fer, du nickel et du chrome.

Le relevé des caractéristiques densité de courant-tension est une méthode couramment utilisée pour l'étude des réactions aux électrodes. Mais l'emploi de cette méthode présente souvent de grandes difficultés tant théoriques qu'expérimentales.

Dans le cas de la dissolution anodique des métaux en solutions acides, en particulier du fer, du nickel et du chrome, il n'y a pas de théories universellement admises. Cela tient en grande partie à la difficulté de mesurer avec précision la densité de courant anodique aussi bien que la tension de l'électrode, cette imprécision rendant incertaine la confirmation expérimentale des modèles proposés.

Nous montrerons cependant qu'à l'aide d'une technique expérimentale appropriée, il est possible de résoudre le problème d'un relevé correct d'une courbe courant-tension et d'acquérir ainsi une meilleure connaissance des mécanismes étudiés.

Dans la première partie, nous envisagerons les bases théoriques sur lesquelles il est possible de s'appuyer, en essayant de dégager les hypothèses et les limitations qu'impose l'emploi des différents modèles.

Dans la seconde partie, nous essaierons de justifier les méthodes expérimentales que nous nous proposons d'utiliser, en particulier pour la détermination plus précise de la tension de l'électrode aux fortes densités de courant.

Dans la troisième partie, nous appliquerons nos méthodes de tracé des courbes de polarisation dans le domaine de l'activité. Nous nous limiterons au cas du fer, au voisinage du potentiel de corrosion où la courbe courant-tension présente un phénomène d'hystérésis.

Dans la quatrième partie, nous envisagerons le cas de la dissolution du fer en activité, mais pour de plus fortes tensions anodiques. Nous exposerons comment un mode de calcul développé dans la première partie permet d'interpréter les caractéristiques courant-tension obtenues de façon précise dans un large domaine de courants.

La cinquième partie sera consacrée à l'application de nos méthodes à l'étude de la dissolution des métaux dans le domaine de la transpassivité qui correspond à des tensions anodiques supérieures à celles de la passivité.

## Ière PARTIE

### COURBES COURANT-TENSION ET MECANISMES DE REACTION

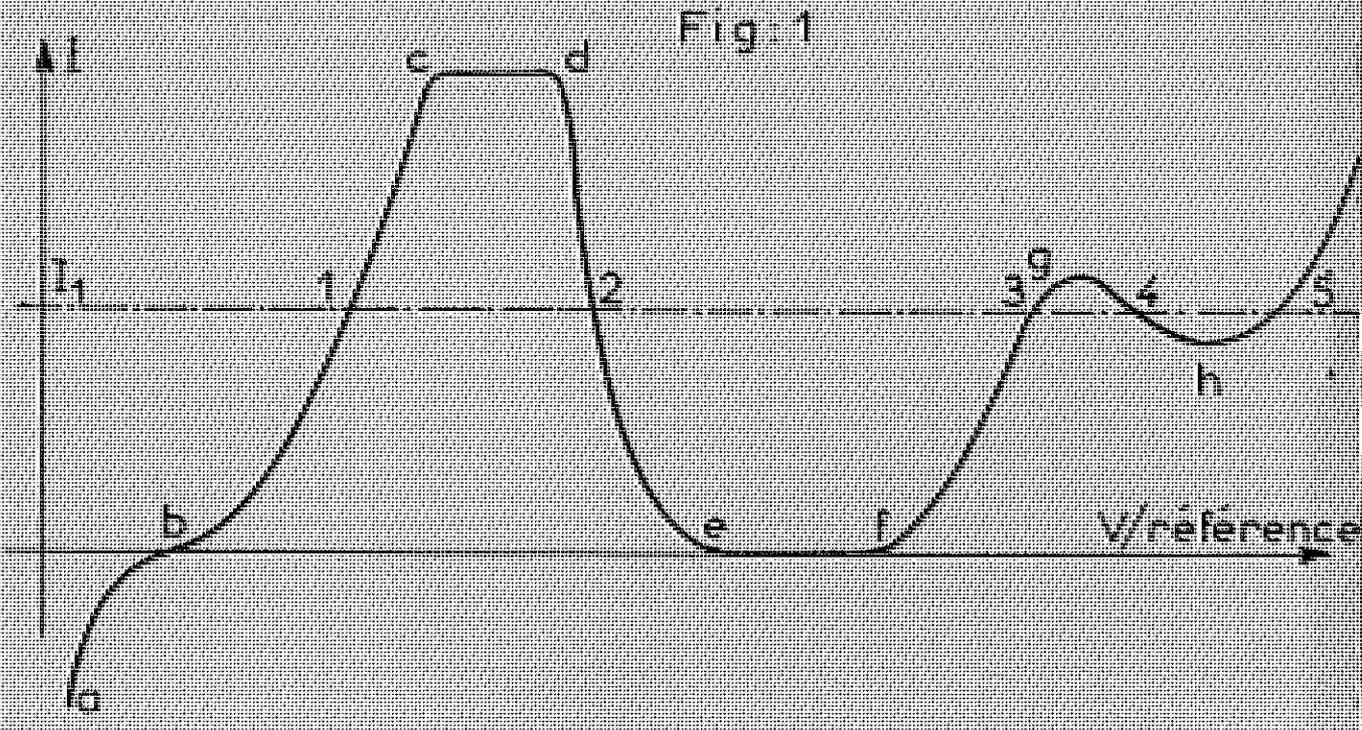
#### I - INTRODUCTION.

La relation entre le courant  $I$  traversant une cellule d'électrolyse et la f.c.e.m. de cette cellule ne permet pas de rendre compte des réactions se produisant sur l'une des deux électrodes, par suite de l'influence de l'autre. Aussi est-il nécessaire de relever la relation entre le courant  $I$  et la tension  $V$  de l'électrode considérée, mesurée indépendamment de l'autre électrode, ce que l'on réalise à l'aide d'une troisième électrode dite de référence.

Le graphe de cette relation, qui n'a pas en général d'expression mathématique simple, constitue la caractéristique courant-tension de l'électrode dans l'électrolyte considéré. Aussi lorsque l'on relève dans certaines conditions la caractéristique d'une électrode métallique (fer, nickel ou chrome par exemple) en solutions aqueuses d'acides sulfurique ou perchlorique (x) on obtient l'allure représentée sur la fig. 1

---

(x) ces acides ont été choisis de préférence à d'autres acides usuels comme  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{HCl}$  qui présentent l'inconvénient d'être décomposés par l'électrolyse dans le domaine de tensions étudiées.



Si l'on parcourt cette courbe à tensions croissantes on voit que l'électrode est successivement cathode puis anode, le courant qui traverse l'électrode changeant de signe. Chaque région de la courbe délimitée par deux lettres correspond approximativement à un même type de mécanisme, ce dernier changeant lorsque l'on passe d'une région à l'autre. Ainsi de gauche à droite on a successivement: ab réduction et dégagement d'hydrogène; bc dissolution anodique du métal, limitée éventuellement suivant cd par le transport de matière au voisinage de l'électrode; de passivation; ef passivité, ou par suite d'un phénomène encore mal connu la dissolution et donc le courant sont pratiquement nuls; au-delà de la passivité, hi dégagement anodique d'oxygène qui peut éventuellement être précédé ou remplacé par fg nouvelle dissolution dite transpassive, ou même gh passivation secondaire.

Une telle courbe ne présente d'ailleurs qu'un intérêt qualitatif car, dans les différentes régions énumérées ci-dessus, les paramètres définissant les conditions expérimentales au voisinage de l'électrode sont souvent très différents et si on veut relier la courbe  $I = f(V)$  aux réactions qui se déroulent à l'électrode, il est indispensable de se limiter au domaine que l'on se propose d'étudier.

Historiquement, le domaine ab (cf fig.1) de dégagement d'hydrogène, a été un des premiers à avoir fait l'objet d'une telle étude. Dès 1905 TAFEL [1] a proposé une justification théorique de la loi expérimentale qu'il avait obtenue

$$V = a + b \text{ Log } I$$

mais il y avait un écart entre les valeurs théoriques et expérimentales de b. Depuis cette époque, on a cherché à donner des fondements théoriques à la relation précédente. Mais avant d'entrer dans le détail de son étude critique, il est nécessaire de rappeler un certain nombre de définitions.

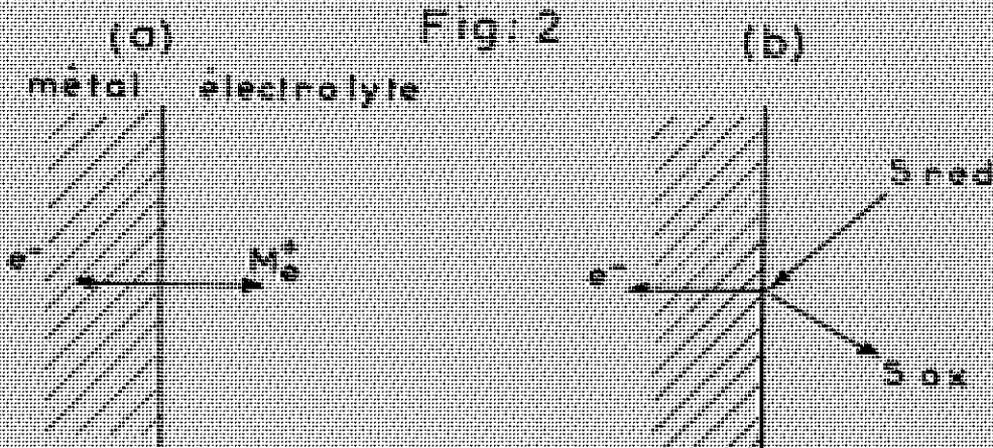
## II - DEFINITIONS.

La réaction d'électrode doit être considérée comme une réaction hétérogène puisqu'elle met en jeu un transfert de charges, mais cette définition demande à être précisée. Pour cela nous ferons appel à la définition donnée par VETTER [2] qui distingue la réaction globale à l'électrode, que l'on peut décomposer en réactions intermédiaires, dont l'une au moins mettra en jeu un transfert de charges élémentaires, et par conséquent, peut être appelée électrochimique. C'est cette réaction élémentaire, la plus simple, que nous allons considérer tout d'abord.

Il est bien évident qu'une telle réaction est à l'équilibre en l'absence de courant extérieur, mais il existe plusieurs types de réactions élémentaires susceptibles d'avoir un potentiel d'équilibre. VETTER [3] indique trois types de potentiels d'équilibre

- 1 - pour une électrode métallique soluble en présence d'un de ses ions
- 2 - pour une électrode métallique inattaquable dans un système redox
- 3 - pour une membrane

On écartera le dernier cas qui ne correspond pas vraiment à une réaction d'électrode, les deux premiers pouvant être choisis simples, par exemple de mise en jeu d'une seule charge élémentaire. Cependant, ils ne sont pas équivalents du point de vue théorique.



- le premier peut être schématisé comme ci-dessus (fig. 2a). Pour la réaction anodique (pénétration de l'électron dans le métal), le transfert de charge par l'intermédiaire d'un porteur, ici cation, se fait de gauche à droite.

- dans le second cas (fig. 2b) où l'électrode est supposée inattaquable, le transfert de charge, toujours pour une réaction anodique, se fait par l'intermédiaire de l'électron, donc de droite à gauche. On a en effet:



Dans les deux cas on admet que le transfert se fait au voisinage de l'électrode dans une région que nous définirons plus loin: la double couche électrochimique.

Mais ces deux réactions présentent en fait une différence bien plus fondamentale qui est la suivante. On peut passer de S red à S ox et réciproquement par simple transfert dans la double couche, tandis que dans le cas de l'électrode métallique attaquable, le transfert ne constitue qu'une partie de la réaction qui fait passer de l'atome de métal appartenant au réseau cristallin au cation et vice-versa.

Inversement, on peut dire que l'application d'un traitement théorique du transfert simple à ce cas oblige à considérer comme état initial de la réaction anodique (ou final de la réaction cathodique) une situation particulière de l'atome métallique, non complètement intégré au réseau: l' "ad-atome" [4]. Nous voyons comment s'introduit cette conception d'atome adsorbé que nous utiliserons plus loin pour interpréter nos résultats. Nous allons maintenant envisager les fondements théoriques de la relation courant-tension dans le cas de la réaction élémentaire que nous venons de définir comme la plus simple, la réaction redox. Nous verrons que pour une telle réaction, on aboutit à une loi exponentielle, moyennant cependant un certain nombre d'hypothèses.

### III - RELATION COURANT-TENSION DANS LE CAS DU TRANSFERT

#### Redox.

La loi  $I = f(V)$  représente l'influence du potentiel  $V$  de l'électrode sur la vitesse  $v$  de la réaction électrochimique considérée. En effet si cette vitesse est exprimée par exemple en mole/s., on aura:

$$I \text{ ampères} = z F v \quad (I,1)$$

, où  $F$  est le Faraday  
 $z$  le nombre de charges élémentaires transférées,  
ici  $z = 1$ .

Dans une réaction chimique du 1er ordre, en phase homogène, on a:

$$v = K C \quad (I,2)$$

où  $K$  est la Cte de vitesse  
 $C$  la concentration de l'espèce réagissante.

Dans le cas du transfert considéré, qui est du 1er ordre également, mais hétérogène, on aura:

$$v = K_i C_i \quad (I,3)$$

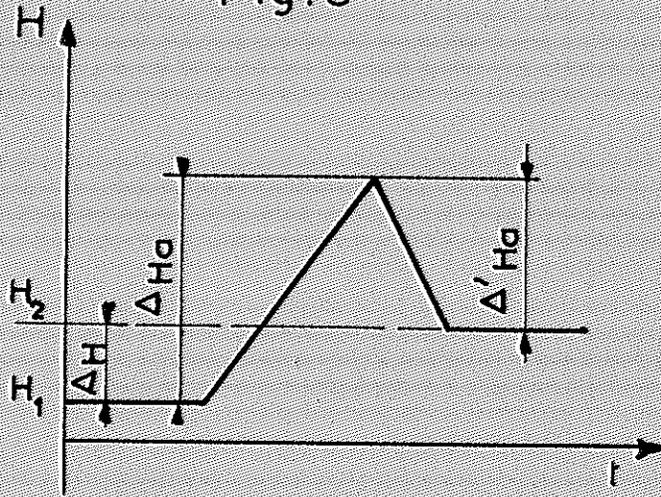
où  $C_i$  est ici la concentration à l'électrode.

On sait que le courant, donc  $K_i$  et  $C_i$  dépendent de la tension  $V$ . C'est cette dépendance qu'il s'agit d'exprimer. Si nous reprenons le cas de la réaction chimique, on peut écrire la relation empirique d'Arrhénius

$$K = K' e^{-\Delta H_a / RT} \quad (I,4)$$

où  $\Delta H_a$  représente l'énergie d'activation que les molécules réagissantes doivent acquérir pour passer de l'état 1 à l'état 2 (cf. fig. 3)

Fig:3



On peut donc écrire, par analogie, pour la réaction électrochimique.

$$K_i = K'_i e^{-\Delta G/RT} \quad (I,5)$$

où  $\Delta G$  dépend du potentiel de l'électrode [5, 6, 7] ce qui introduit la fonction exponentielle cherchée.

Malheureusement il ne semble pas possible à l'aide des seules conditions initiales et finales considérées comme des équilibres, d'établir directement la relation entre  $\Delta G$  et le potentiel de l'électrode.

Il faut également signaler que la tension  $V$  de l'électrode, mesurée par rapport à une électrode de référence, ne représente pas la différence entre le potentiel interne du métal  $\varphi_M$  et le potentiel externe de la solution  $\psi$  soit

$$\Delta\varphi = \varphi_M - \psi$$

que l'on ne sait pas mesurer directement. L'électrode de référence étant assimilable à un métal plongé dans la solution, on a également:

$$\Delta \varphi_{\text{ref}} = \varphi_{\text{ref}} - \varphi$$

Ce que l'on mesure c'est

$$V = \varphi_M - \varphi_{\text{ref}} = \Delta \varphi - \Delta \varphi_{\text{ref}}$$

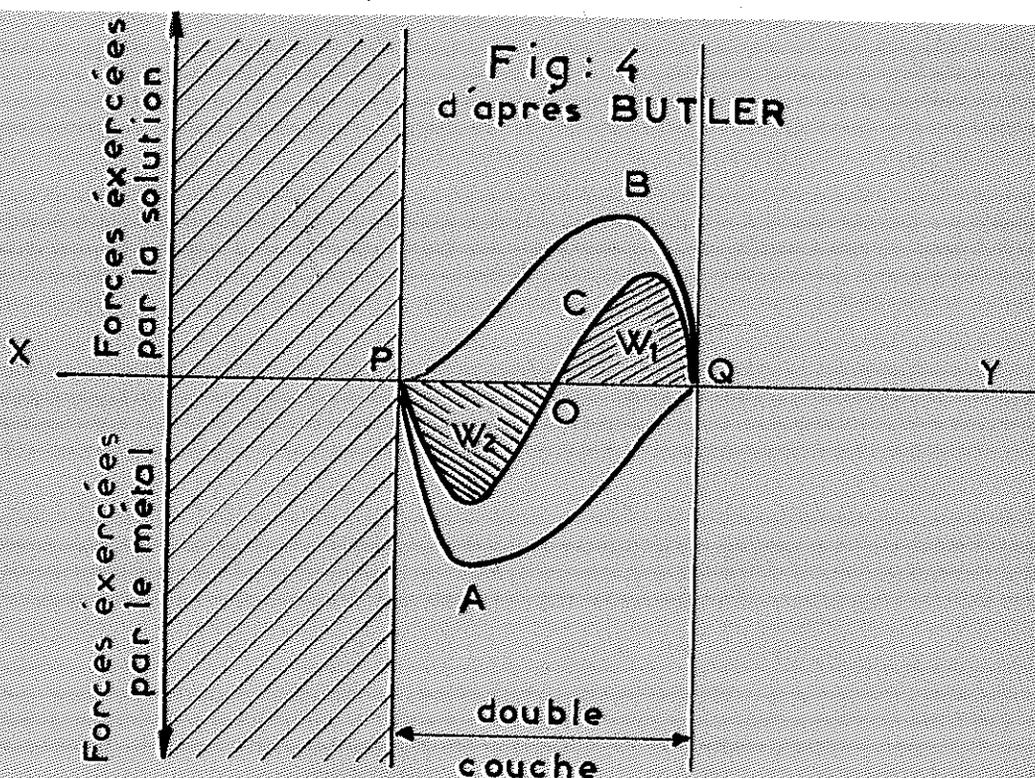
où  $\Delta \varphi_{\text{ref}} = C t$  par définition. On voit donc que  $V$  ne représente  $\Delta \varphi$  qu'à une Cte près.

$\Delta \varphi$  qui est la grandeur électrique intervenant dans la réaction est localisée à l'interface dans ce qu'on appelle la double couche. On distingue la double couche rigide, constituée par l'interface et des ions de la solution de charge opposée à celle du métal. Au-delà de celle-ci, la double couche diffuse. Dans cette dernière, il y a un gradient de charge par suite de l'écart entre les concentrations des ions dans la double couche et dans le sein de la solution. L'existence de la double couche diffuse introduit un potentiel  $\zeta$  tel que:

$$\Delta \varphi = \Delta \varphi_S + \zeta$$

On peut négliger  $\zeta$  en première approximation, si d'autres ions que ceux participant à la réaction sont présents en quantité suffisante dans la double couche. C'est ce que nous considérons dans ce qui suit.

Cette double couche qu'on se représente en général comme un condensateur bien que le courant puisse la traverser en régime permanent, produit un champ électrique qui facilite ou s'oppose au transfert, suivant le sens de la réaction considérée. Pour mieux comprendre son action, il est nécessaire de prendre un modèle et d'appliquer des considérations de mécanique statistique comme l'a proposé BUTLER dès 1924 [8], qui avait reconnu l'impossibilité d'appliquer la relation de Nernst [9]. Ce modèle a d'ailleurs été repris et modifié par la suite [5, 6, 7]. C'est un tel modèle que nous allons



(voir fig. 4) appliquer à la réaction redox



D'après BUTLER les forces qui relient un électron au métal ou à S red sont des forces à courtes distances qui atteignent un maximum au voisinage de l'équilibre mais diminuent rapidement au-delà. Pour un électron transféré dans la double couche suivant xy, ces forces peuvent être représentées en fonction de l'abscisse par A et B, suivant que le transfert se fait du ou vers le métal. Leur résultante C s'annule en O. Les aires hachurées représentent les travaux respectifs  $W_1$  et  $W_2$  que doit fournir l'électron pour dépasser O. Le nombre d'électrons possédant de telles énergies étant proportionnel à

$$e^{-W_1/kT} \text{ ou } e^{-W_2/kT}$$

On retrouve ainsi la définition de l'énergie d'activation. A l'équilibre le courant global est nul mais  $\Delta\varphi_0 \neq 0$ .

Si l'on applique à l'électrode une tension

$$V = V_0 + \eta$$

où  $\eta$  est la surtension, la différence de potentiel dans la double couche deviendra

$$\Delta \varphi_0 + \eta$$

Il apparaîtra un champ de force additionnel, d'un même côté de x, y suivant le signe de  $\eta$ .

Il n'est pas possible de représenter le contour de cette force additionnelle sans faire d'hypothèses à la fois sur la répartition du potentiel dans la double couche et la composition des différentes forces en jeu. Pour EYRING [5] et CONWAY [7] par exemple, le champ électrique est uniforme. L'idée essentielle de Butler, reprise d'ailleurs par les auteurs ci-dessus, est que la variation d'énergie  $\eta F$  se partage entre  $W_1$  et  $W_2$ , l'une étant augmentée, l'autre diminuée. On a par exemple dans le cas d'une surtension anodique

$$\begin{aligned} W_1 &\longrightarrow W_1 - \Delta W_1 \\ W_2 &\longrightarrow W_2 + \Delta W_2 \end{aligned} \quad \text{avec } \Delta W_1 + \Delta W_2 = \eta F \quad (I,7)$$

A l'aide de (I,7) nous pouvons écrire  $\Delta W_1 = \alpha F \eta$ ,  $\Delta W_2 = (1 - \alpha) F \eta$  et faire apparaître le coefficient de transfert  $\alpha$  qui exprime le rapport dans lequel se partage la tension entre les réactions directe et inverse. Mais  $\alpha$  n'a été introduit que plus tard en 1930 par ERDEY-GRUZ et VOLMER [10] qui avaient reconnu que seule une fraction  $\alpha$  du champ électrique intervenait dans l'énergie d'activation, contrairement à l'expression obtenue par TAFEL [1]. Mais ils avaient supposé, n'ayant pas fait de modèle, que c'était la même fraction  $\alpha$  qui accélérât la réaction directe et ralentissait la réaction inverse. Par suite en appliquant la relation de Nernst ils

calculaient  $\alpha = 1/2$ . En 1939 EYRING, GLASSTONE et LAIDLER [5] ont introduit un modèle un peu différent de celui de Butler, en considérant non plus les forces mais les énergies. Ils définissaient ainsi la barrière d'énergie qui doit être surmontée lors du transfert et reconnaissaient que le champ électrique se partage en deux fractions  $\alpha$  et  $1 - \alpha$  établissant ainsi la définition  $0 < \alpha < 1$  et indiquant qu'en de nombreux cas on trouve expérimentalement  $\alpha \approx 1/2$  mais n'envisagent pas la possibilité que  $\alpha$  puisse varier. En fait, si l'on définit  $\alpha$  d'après le modèle de Butler, on voit sur la fig. 4 que le point O dépend de  $\eta$  et que par conséquent  $\alpha$  ne reste pas rigoureusement constant lorsque  $\eta$  varie. VETTER [6] avec un modèle voisin de celui de Eyring, esquivait la possibilité de variation de  $\alpha$ , à partir de ses hypothèses. CONWAY [7] qui a bien vu cette difficulté indique deux définitions de  $\alpha$  qui ne sont pas équivalentes: dans l'une il montre que si la barrière est "symétrique"  $\alpha = 1/2$  tandis qu'avec l'autre on pourrait avoir  $\alpha = 1/2$  sans que la barrière soit symétrique. Mais le profil de cette barrière ne peut en fait être connu, car comme l'ont écrit récemment MIELUCH et OLSZEWSKI [11] "on ne peut actuellement calculer les courbes d'énergie, particulièrement du côté du liquide" et ces discussions restent académiques.

Cependant, si on considère que l'effet du champ électrique imposé est faible devant les forces qui règnent dans la double couche à l'équilibre, on peut considérer dans ce qui suit que  $\alpha \approx C^t$  si la surtension n'est pas trop grande. C'est ce qui est assez souvent vérifié par l'expérience.

On peut donc écrire maintenant l'équation  $I = f(V)$  pour la réaction anodique. On a d'après (I,1, I,3, I,5, I,7) pour le courant anodique

$$\frac{I_a}{F} = K_i C_i e^{\frac{-(W_1 - \alpha F \eta)}{RT}} \quad (I,8)$$

où  $C_i$  concentration de l'espèce réagissante à l'interface peut s'exprimer en fonction de la concentration  $C$  au sein de la solution d'après CONWAY [7]

$$C_i = C \theta e^{\frac{-\Delta \overline{G}_R^0}{RT}} \quad (I,9)$$

Cette dernière relation est celle d'un isotherme d'adsorption,  $\theta$  étant un facteur compris entre 0 et 1 qui tient compte de la fraction de surface recouverte par l'espèce réagissante.  $\theta$  et  $\Delta \overline{G}_R^0$  varient très peu avec  $\eta$  dans les conditions où on peut négliger la double couche diffuse et où il n'y a pas d'adsorption spécifique.

Si on observe alors que pour  $\eta = 0$ ,  $I_a = I_o$  courant d'échange

$$\frac{I_a}{F} = I_o e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} \quad \text{de même} \quad \frac{I_c}{F} = - I_o e^{\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}}$$

et

$$\boxed{I = I_a + I_c = I_o \left[ e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) F \eta}{RT}} \right]}$$

(I,10)

Les réactions se déroulant aux électrodes sont en général moins simples que le transfert que nous venons d'étudier. Nous allons voir maintenant sur l'exemple concret du dégagement d'hydrogène comment on peut encore calculer  $I = f(V)$  à partir de la considération de (I,10)

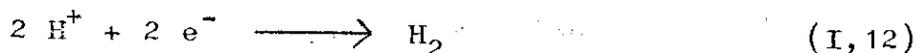
#### IV - DEGAGEMENT D'HYDROGENE (cf. ab de la fig. 1).

Le dégagement d'hydrogène est un des problèmes de l'électrochimie sur lequel on a le plus écrit et qui pourtant est loin d'être résolu; la première relation surtension-courant

$$\eta = a + b \text{ Log } I \quad (\text{I}, 11)$$

a été donnée par TAFEL en 1905 [1]. Si on représente Log I en fonction de  $\eta$ , c'est-à-dire dans des coordonnées semi-logarithmiques on obtient une droite. On a effectivement obtenu expérimentalement des droites comme le signale VETTER [12]; si leur pente est différente de la valeur calculée par Tafel, elles n'en sont pas moins appelées "droites de Tafel". La pente de celles-ci est sensiblement la même pour un grand nombre de métaux, de solutions, dans un large domaine de courants [12]. Cependant, ces droites sont distinctes d'un métal à l'autre et elles dépendent souvent pour un même métal de l'état de surface. Bien que dans ce cas l'électrode soit considérée comme inattaquable, on ne peut représenter la réaction de dégagement d'hydrogène par un seul transfert redox. On doit considérer une étape d'adsorption pour rendre compte de l'influence de l'électrode sur la surtension.

En effet le produit final de la décharge de  $\text{H}^+$  est  $\text{H}_2$  de sorte que la réaction globale s'écrit



et met en cause deux charges élémentaires. C'est par suite de cette équivoque que, suivant les auteurs, on considère une ou deux réactions de transfert. De plus,  $\text{H}^+$  n'existe pas à l'état libre en solution mais solvaté au moins à l'état  $\text{H}_3\text{O}^+$  c'est-à-dire comme ion hydronium. Aussi peut-on considérer comme étapes successives:

- 1 - transport de  $\text{H}^+$  hydraté
- 2 - dé solvatation de  $\text{H}^+$
- 3 - décharge de  $\text{H}^+$
- 4 - adsorption de H
- 5 - recombinaison de H
- 6 - dégagement de  $\text{H}_2$

La première est en principe très rapide ; si  $H^+$  hydraté est en quantité suffisante on considère qu'elle ne limite pas la vitesse de la réaction. Les étapes 2, 3, 4 peuvent être envisagées comme un transfert, c'est ce que l'on appelle la réaction de VOLMER [10]



Elle conduit à recouvrir une fraction  $\theta$  de la surface de l'électrode et se produit ainsi sur la fraction restante avec  $0 < \theta < 1$ . Pour la recombinaison, les opinions diffèrent et on peut dégager deux possibilités:

a) la réaction de TAFEL [1]  $H_{ads} + H_{ads} \longrightarrow H_2$  (I,14) qui se produit sur la fraction  $\theta$  et tend à diminuer  $\theta$ . C'est par définition une réaction non électrochimique et catalytique.

b) la recombinaison électrochimique dite de HEYROWSKI ou d'HORIUTI [13]



qui constituerait une seconde étape électrochimique.

Elle fait aussi diminuer  $\theta$ . Il faut signaler également comme autres réactions possibles, susceptibles de diminuer  $\theta$ , l'absorption par le métal de  $H$  adsorbé et l'ionisation de  $H_{ads}$ , ce qui revient à considérer comme réversible la réaction de VOLMER.

Des deux possibilités a) et b) résultent:

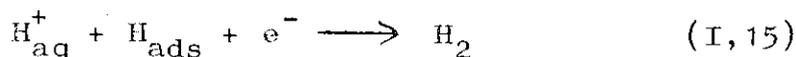
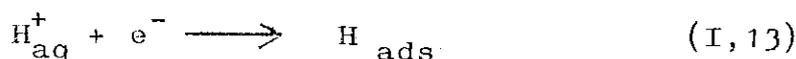
1 - le mécanisme dit de VOLMER-HORIUTI ou VOLMER-HEYROWSKI comportant deux étapes de transfert (I,13) et (I,15)

2 - le mécanisme dit de VOLMER-TAFEL comportant un seul transfert (I,13) et (I,14).

Historiquement, le deuxième mécanisme a été proposé antérieurement au premier [I,10], mais nous

avons vu que les justifications théoriques proposées par TAFEL et VOLMER avaient presque tout de suite été critiquées et controversées; d'abord parce qu'il ne conduisait pas à la valeur de la pente trouvée expérimentalement par de nombreux auteurs, et également à cause de l'emploi de la relation de Nernst [9,10]. Aussi pour la commodité de l'exposé des théories plus récentes, nous envisagerons d'abord le mécanisme de VOLMER-HORIUTI.

Mécanisme de VOLMER-HORIUTI



Ce mécanisme que les anglo-saxons avec BOCKRIS appellent quelquefois "décharge-électrochimique" par opposition à "décharge-combinaison" qui est celui de VOLMER-TAFEL, a été traité en détail par de nombreux auteurs, par exemple VETTER [2, 12], GERISCHER et MEHL [14], CASTELLAN [15]. Ces auteurs supposent que les deux réactions de transfert se produisent respectivement sur les fractions  $1 - \theta$  et  $\theta$  de la surface avec les densités de courant  $J_V$  et  $J_H$ . De sorte que le courant global est:

$$I = (1-\theta)J_V + \theta J_H \quad (I, 16)$$

Mais  $\theta$  varie avec  $I$ . On peut obtenir une deuxième relation en écrivant:

$$Q \frac{d\theta}{dt} = (1-\theta)J_V - \theta J_H \quad (I, 17)$$

qui exprime que  $J_V$  augmente  $\theta$  et  $J_H$  le diminue,  $Q$  étant la quantité d'électricité nécessaire pour produire un recouvrement  $\theta = 1$  d'hydrogène adsorbé. A l'équilibre  $d\theta/dt$  est nul et on a alors:

$$(1 - \theta)J_V = \theta J_H \quad (I, 18)$$

En considérant chacune des réactions élémentaires comme des transferts simples, on peut écrire selon GERISCHER [14]

$$J_V = K_V e^{b_V V} \quad (I, 19)$$

$$J_H = K_H e^{b_H V} \quad (I, 20)$$

Les constantes  $K_V$  et  $K_H$  incluent à la fois le courant d'échange, et un facteur tenant compte du fait que les surtensions des deux réactions peuvent être différentes pour une même tension  $V$ , les valeurs de  $b_V$  sont comptées positivement pour une tension cathodique. Les expressions (I,19) et (I,20) sont les mêmes que (I,10) si on néglige la réaction inverse, ici anodique. Cela revient à prendre  $V$  suffisamment grand, car pour un transfert simple on peut écrire:

$$\frac{I_a}{I_c} = e^{-F\eta/RT} \quad (I, 21)$$

et comme l'indique VETTER [2], à température ordinaire, si  $\eta > 120\text{mV}$   $|I_a/I_c| < 1/100$ .

De (I,16, I,18 , I,19 , I,20) on peut éliminer  $I$ ,  $J_H$ ,  $J_V$ , on obtient alors successivement:

$$\theta = \frac{J_V}{J_H + J_V} \quad \longrightarrow \quad \theta = \frac{K_V e^{b_V V}}{K_H e^{b_H V} + K_V e^{b_V V}} \quad (I, 22)$$

ou bien, en éliminant  $\theta$  de (I,16 , I,18 , I,19 et I,20) on a:

$$I = \frac{2 J_V J_H}{J_H + J_V} \quad I = \frac{2K_V K_H e^{(b_H + b_V) V}}{K_H e^{b_H V} + K_V e^{b_V V}} \quad (I, 23)$$

Mais l'écriture des relations (I,16) à (I,20) implique un certain nombre d'hypothèses sur lesquelles les auteurs cités plus haut [12, 14, 15] sont assez discrets et qu'il convient de signaler; les relations (I,16) , (I,17) qui établissent le partage de la surface par les deux réactions et (I,19) , (I,20) qui expriment que  $J_H$  et  $J_V$

ne dépendent pas de  $\theta$ , définissent un modèle d'interaction pour l'adsorption de H. D'après ce modèle, les sites de la surface où se fait l'adsorption, sont identiques et il n'y a pas d'interactions latérales par les H déjà adsorbés. On postule de telles conditions dans le cas de l'adsorption suivant un isotherme de Langmuir, ainsi que le rappelle CONWAY [7]. Ce qui se passe en réalité est probablement moins simple. Nous avons vu en effet plus haut que la surtension dépend de la nature de l'électrode et par conséquent de l'influence du métal sur l'adsorption de l'hydrogène (adsorption spécifique).

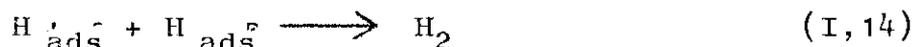
D'après (I,23), on voit que la relation courant-tension à laquelle on a abouti n'est pas simple. Elle ne peut être de ce fait représentée par une droite de Tafel. VETTER [2,12] l'avait bien remarqué. Pour concilier un tel mécanisme avec les résultats expérimentaux, il a été obligé de faire des hypothèses supplémentaires concernant  $\theta$  telles que

$$\theta \ll 1 \quad \text{ou} \quad \theta \approx 1$$

mais on voit d'après (I,22) que cela revient en fait à une hypothèse sur V. Ou alors, il est nécessaire qu'à toutes surtensions on puisse négliger  $J_H$  ou  $J_V$  devant l'autre; mais à ce moment, la considération de deux transferts ne présente plus grand intérêt.

A ce propos, remarquons que d'après (I,18), les vitesses des deux transferts à l'équilibre sont égales et par suite que la notion, si souvent employée, d'étape déterminant la vitesse n'a pas de sens dans ce cas, puisque les deux étapes ont la même vitesse pour toutes les surtensions. Une manière identique, du point de vue mathématique, d'exprimer ceci est d'observer que dans (I,22) et (I,23) on ne change rien si on intervertit les indices H et V: les deux étapes sont donc indiscernables.

Mécanisme de VOLMER-TAFEL



Ce mécanisme a été également traité par les auteurs signalés ci-dessus [2, 12, 14, 15] en faisant pour la réaction de VOLMER les mêmes hypothèses que dans le mécanisme précédent.

Mais ici si on a toujours  $0 < \theta < 1$ , il n'y a plus d'équilibre électrochimique pour  $\theta$  puisque seule la réaction mettant en jeu un transfert, est celle qui augmente  $\theta$ . Ils admettent avec TAFEL [1] que la vitesse de recombinaison chimique est proportionnelle à  $\theta^2$ , ce qui revient à considérer  $\theta$  comme une concentration. D'après GERISCHER [14] l'équilibre est alors déduit des deux relations:

$$I = (1 - \theta)J_V \quad (I,24)$$

$$(1 - \theta)J_V = K \theta^2 \quad (I,25)$$

où  $K$  a la dimension d'un courant mais ne dépend pas de  $V$ .  $\theta$  à l'équilibre est alors racine d'une équation du 2ème degré [14] et on obtient en portant dans (I,24)

$$I = J_V \left[ 1 - \frac{J_V}{2K} \left( \sqrt{1 + \frac{4K}{J_V}} - 1 \right) \right] \quad (I,26)$$

Là encore, si on prend une relation telle que (I,19) pour  $J_V$ , la relation  $I = f(V)$  n'est pas simple. VETTER pour concilier les résultats expérimentaux avec la théorie, a été conduit à faire des hypothèses simplificatrices telles que:

$$J_V \ll K \quad \text{ou} \quad J_V \gg K$$

cela revient encore à faire une hypothèse sur  $V$  si on se réfère à (I,19) et les deux hypothèses ci-dessus ne peuvent pas être considérées comme des mécanismes distincts.

Par conséquent il semble très discutable d'écrire une relation telle que  $\eta = a + b \log I$  dans chacun des cas ci-dessus, c'est-à-dire supposée valable dans un grand domaine de tension. De plus, on peut même arriver à une contradiction. En effet, considérons  $J_V \gg K$ , c'est-à-dire  $K/J_V \rightarrow 0$  lorsque  $V$  croît. Si on fait un développement limité suivant les puissances de  $K/J_V$  et que l'on reporte dans (I,26) on a pour  $V$  grand

$$\begin{aligned} \theta &\longrightarrow 1 \\ I &\longrightarrow K \end{aligned}$$

Un tel résultat est en désaccord avec ce que VETTER voulait obtenir et également avec la plupart des résultats expérimentaux. Il faut cependant signaler que FRUMKIN, DOLIN et ERSHLER [16] ont expérimentalement trouvé une telle limite pour  $I$ . Pour interpréter ce résultat, ils ont développé une hypothèse avancée par l'un d'eux selon laquelle l'énergie d'activation de la réaction augmentait avec  $\theta$  et ils introduisent dans l'exponentielle une fonction arbitraire  $f(\theta)$  [17]. Cependant, d'après ces derniers auteurs cités par THOMAS [18], avec une telle hypothèse qui consiste à considérer non plus un isotherme de Langmuir mais un isotherme de TEMKIN, on obtient une relation exponentielle simple entre  $I$  et  $V$ , ce qui semble contradictoire. En effet l'emploi d'un autre modèle d'adsorption que celui de Langmuir, qui a été discuté en détail par CONWAY et GILEADI [19], conduit en général, selon ces auteurs, à des relations compliquées entre  $I$  et  $V$ . D'ailleurs la discussion complète de ces problèmes sort du cadre de notre étude.

Ainsi l'application d'hypothèses simples de l'électrochimie classique ne semble pas permettre de rendre compte des résultats expérimentaux dans le cas de la surtension d'hydrogène et en particulier ne fournit pas de relations simples entre  $I$  et  $V$ . Cela tient à notre avis en grande partie au fait que l'on néglige l'influence du

métal sur lequel se fait l'adsorption. Nous reviendrons d'ailleurs sur ceci dans la 3ème partie. Cependant le modèle de deux étapes électrochimiques proposé par GERISCHER et MEHL est intéressant car il se prête bien au calcul. Nous verrons dans le paragraphe suivant que  $\theta$  a été également considéré pour rendre compte de la dissolution anodique (cf. bc de la fig. 1) et nous montrerons que l'on peut l'utiliser pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

## V - DISSOLUTION ANODIQUE D'UN METAL.

### Cas du fer:

Parmi les métaux, le fer est un de ceux dont la dissolution anodique a fait l'objet du plus grand nombre d'études théoriques. Comme, d'autre part, nous n'avons rien trouvé dans la littérature qui nous autorise à penser que les mécanismes de dissolution des autres métaux que nous considérons ici sont fondamentalement différents, c'est à ce cas que nous nous limiterons ici. Nous reviendrons dans la 2ème partie sur les raisons qui autorisent ce choix. Ce problème qui semble moins complexe que celui de la surtension d'hydrogène a été moins étudié. Il s'agit cependant d'un sujet fondamental et relativement neuf, qui n'est pas traité de façon générale dans les ouvrages de cinétique électrochimique classique. Seuls quelques auteurs ont proposé un mécanisme de dissolution afin de justifier leurs résultats expérimentaux. Mais si ceux-ci conduisent en général à des droites de Tafel, les pentes de ces dernières varient d'un auteur à l'autre.

Nous verrons dans la prochaine partie que cela tient en grande partie aux difficultés expérimentales du relevé de ces courbes qui ne représentent souvent pas la caractéristique anodique de dissolution.

En particulier, et nous insisterons plus loin sur ce point, au voisinage du potentiel de corrosion la vérification des mécanismes que nous allons passer en revue présente de grandes difficultés. Or c'est justement à cause de l'importance économique de la corrosion que l'on a étudié la dissolution anodique du fer. La distinction entre dissolution anodique et corrosion qui n'a pas toujours été faite, a souvent été la cause de regrettables confusions.

Nous allons tout d'abord envisager quelques généralités sur les mécanismes de dissolution. Ensuite nous verrons les raisons d'ordre chimique qui ont conduit à proposer les divers mécanismes que nous exposerons ensuite, en cherchant à en discuter la validité.

a) Généralités sur les mécanismes de dissolution.

Nous avons vu plus haut que le mécanisme de dissolution ne pouvait être décrit par la seule réaction de transfert. Cependant, dans le cas où le transfert se fait en une seule étape, la relation courant-tension pour une électrode soluble peut prendre d'après VETTER [2] une forme analogue à celle donnée plus haut en (I, 10).

$$I = I_0 \left[ e^{\alpha z FV/RT} - e^{-(1-\alpha)z FV/RT} \right] \quad (I, 27)$$

où  $z$  est le nombre de charges transférées du métal au cation ;  $I_0$  est le courant d'échange qui serait atteint au potentiel d'équilibre si il n'y avait pas de corrosion et  $I_0$  incluant la concentration des ad-atomes sur le métal.

Dans le cas du fer on aurait  $z = 2$  si le transfert se faisait en une seule étape car on a reconnu depuis longtemps déjà aussi bien en milieu basique [20] qu'en milieu acide [21] que le fer se dissolvait anodiquement à l'état divalent. La réaction globale étant



Or on considère généralement que le transfert de plus d'une charge élémentaire ne se fait pas directement. Aussi dans le cas du fer on est amené à considérer un mécanisme comportant au moins deux transferts.

Un tel mécanisme a été envisagé par VETTER [2, 22] dans le cas de l'oxydo-réduction. (Comme nous l'avons dit plus haut, il n'a pas traité le cas de la dissolution anodique d'une électrode solide). Il considère le système



où  $S_r$ ,  $S_o$ ,  $S_m$  sont respectivement l'espèce réduite, l'espèce oxydée et l'espèce intermédiaire.

Chacune des deux réactions étant considérée comme un transfert simple, c'est-à-dire donnant lieu à une relation exponentielle, on peut écrire:

$$I_r = K_r^+ C_r e^{\alpha_r FV/RT} - K_r^- C_m e^{-(1-\alpha_r)FV/RT} \quad (\text{I},30)$$

$$I_o = K_o^+ C_m e^{\alpha_o FV/RT} - K_o^- C_o e^{-(1-\alpha_o)FV/RT} \quad (\text{I},31)$$

$K_r^+$ ,  $K_r^-$ ,  $K_o^+$ ,  $K_o^-$ ,  $\alpha_r$ ,  $\alpha_o$  étant des constantes.

$C_r$ ,  $C_o$  étant les concentrations supposées constantes au sein de la solution des espèces  $S_r$  et  $S_o$ ,  $C_m$  étant celle de l'espèce intermédiaire. Pour calculer le courant global, VETTER fait les hypothèses suivantes:

a) il se forme autant de  $C_m$  qu'il s'en consomme (couplage des réactions)

b)  $C_m$  reste petite afin d'éviter la diffusion de l'espèce intermédiaire et par suite un écart de la loi de Faraday.

c) les surtensions des deux étapes sont les mêmes.

En introduisant les courants d'échange  $I_{o,o}$  et  $I_{o,r}$ , la surtension  $\eta$  en écrivant (I,32)  $I/2 = I_r = I_o$ , qui exprime la condition b), en éliminant  $C_m$  entre (I,30) , (I,31) VETTER peut écrire pour la réaction anodique

$$I = 2 I_{o,r} e^{\alpha_r F \eta / RT} \frac{1 - e^{-2F \eta / RT}}{1 + \frac{I_{o,r}}{I_{o,o}} e^{-(1-\alpha_r + \alpha_o) \eta / RT}} \quad (I,33)$$

Cette relation entre  $I$  et  $\eta$  a été étendue au cas de  $n$  étapes par HURD [23]. Mais nous n'en donnerons pas ici l'expression car elle est très compliquée. VETTER [2] qui semblait chercher à tout prix à obtenir une droite de Tafel, a considéré le cas où  $\eta$  est suffisamment grand pour que les exponentielles de la fraction deviennent négligeables. (I,33) se simplifie alors et on a:

$$I \approx 2 I_{o,r} e^{\alpha_r F \eta / RT} \quad (I,34)$$

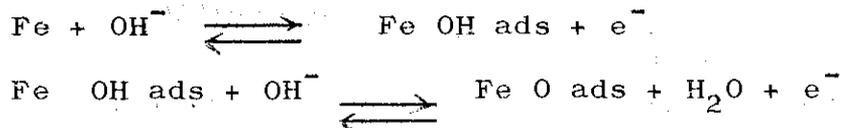
ce qui donne bien une droite de Tafel. (I,34) exprime que la première réaction de (I,29) détermine le courant global ce qui semble en accord avec l'hypothèse b) selon laquelle  $C_m$  doit être très petite Malheureusement, rien dans les équations (I,30) à (I,32) écrites ci-dessus n'exprime cette hypothèse. Aussi peut-on s'étonner de la trouver dans (I,34). Il semble qu'il y ait une erreur de principe. En effet, avec les hypothèses précédentes, on n'a pas le droit d'écrire (I,34) car considérer  $\eta$  grand, c'est dire que les réactions de (I,29) sont irréversibles et par suite que (I,30) et (I,31) se réduisent à leur premier terme.

Mais alors  $C_m$  ne figure plus dans les deux équations et par suite les hypothèses a et b ne sont plus vérifiées ici car il ne peut y avoir d'équilibre pour  $C_m$  aux grandes valeurs de  $\eta$ .

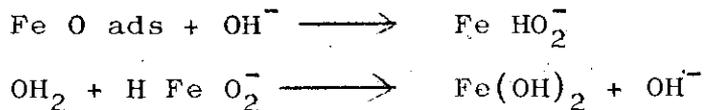
Par contre le modèle de deux étapes proposé par GERISCHER et MEHL [14] pour la surtension de l'hydrogène et qui implique l'hypothèse d'une espèce intermédiaire adsorbée ne présente pas les mêmes inconvénients. Car même avec des réactions irréversibles, on a toujours la possibilité d'un équilibre pour  $\theta$  (cf (I,22)) où interviennent à la fois les paramètres cinétiques des deux étapes. Nous allons voir d'ailleurs que l'intervention d'une espèce adsorbée est en accord avec les réactions chimiques qui sont supposées intervenir dans la réaction.

#### Bases chimiques des modèles de dissolution.

En 1947 KABANOV et al [20] qui étudiaient la dissolution anodique du fer en milieu basique sont conduits à faire intervenir les ions  $OH^-$  dans cette dissolution car le produit final est  $Fe(OH)_2$ . Ils proposent alors le mécanisme suivant:



suivi de:



Ils en déduisent pour la surtension la relation

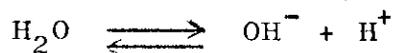
$$\eta = \frac{2}{3} \frac{RT}{F} \log I - \frac{RT}{3F} \log [OH^-] + C^t$$

qui montre que les droites de Tafel résultant de ce mécanisme se décalent vers les potentiels plus positifs,

quand le pH diminue, c'est-à-dire que, pour une même tension, le courant est d'autant plus faible que le pH est plus acide, ceci en accord avec leurs résultats expérimentaux.

Plus tard BONHOEFFER [21] a observé également un tel phénomène en solutions acides ou neutres, ce qui pouvait paraître inexplicable à première vue, car on peut penser intuitivement que la corrosion augmente avec l'acidité. C'est d'ailleurs ce qui a conduit BONHOEFFER [24] à mesurer entre pH 1 et pH 4 la vitesse de corrosion du fer. Il a été assez surpris de trouver celle-ci constante dans ce domaine de pH. Nous verrons plus loin que le principe même de la mesure était en cause.

Tout se passait d'après ces mesures comme si les ions  $H^+$  provoquaient l'inhibition de la dissolution. Cette conclusion lui semblait inacceptable, bien qu'elle fût en accord avec les résultats D'ANS et BREKHEIMER [25] qui avaient trouvé dès 1952 que le potentiel de l'électrode de fer se comportait comme celui d'une électrode à hydrogène et attribuait ce fait à l'existence d'un alliage H-Fe. En 1957, BONHOEFFER et HEUSLER [26] écartaient définitivement l'idée d'une inhibition par les ions  $H^+$  et concluaient à une activation par les ions  $OH^-$ , comme c'est le cas aux pH élevés; en effet, en solvant aqueux on a l'équilibre:



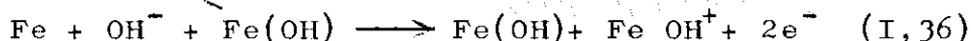
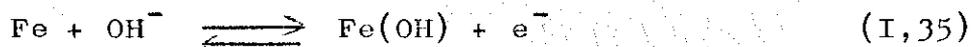
et un effet du pH peut également s'expliquer par un effet des ions  $H^+$  ou un effet contraire des ions  $OH^-$  dont l'adsorption sur une électrode polarisée anodiquement est très concevable, de sorte que la concentration de ceux-ci au voisinage de l'électrode, peut être bien plus considérable qu'au sein de la solution, même aux pH très bas.

Une telle intervention d'un anion oxygéné avait d'ailleurs été pressentie dès 1924 par ELLINGHAM et ALLEMAND [27] qui avaient indiqué que bien au-dessous du potentiel d'équilibre de l'électrode à oxygène ce dernier devait intervenir en facilitant l'extraction des ions métalliques et ultérieurement produire la passivité.

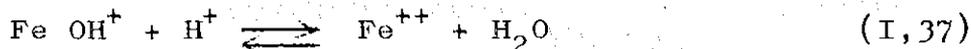
Actuellement l'intervention des ions  $\text{OH}^-$  dans la dissolution anodique du fer n'est plus discutée. On la considère également dans le cas du nickel: citons par exemple les travaux de SATO et OKAMOTO [28]. Dans le cas du fer, deux mécanismes différents sont proposés. L'un par les allemands qui est dû à HEUSLER [29], l'autre par les anglo-saxons qui est dû à SOCKRIS [30]. KELLY [31] a donné une étude comparée de ces deux mécanismes dont nous allons discuter maintenant.

#### Modèle d'HEUSLER [29]

Il propose



suivi de:



(I,36) serait la plus lente et imposerait la vitesse de la réaction globale, (I,35) ne servirait qu'à former l'intermédiaire (Fe OH), qui serait ainsi un catalyseur. C'est pourquoi ce mécanisme est souvent appelé catalytique. HEUSLER ne fait pas d'hypothèses particulières sur l'état où se trouve (Fe OH) et ne précise pas s'il est réellement adsorbé. Il considère seulement qu'il n'est pas consommé par (I,36) donc se comporte comme un catalyseur, mais cependant sa concentration dépendrait du potentiel. KELLY [31] fait le calcul du courant stationnaire en considérant que Fe(OH) est adsorbé sur la fraction  $\theta$  de la

surface. Pour conserver la notion de concentration d'HEUSLER il fait intervenir une constante  $\beta$  qui a la dimension d'une quantité de matière. Aussi son traitement diffère un peu de celui de GERISCHER et MEHL [14] pour la sur-tension de l'hydrogène. Il suppose également que les coefficients des deux transferts sont égaux à 1/2 et en introduisant l'activité ( $a_{OH^-}$ ) des ions  $OH^-$  et les constantes  $K_1$ ,  $K_{-1}$ ,  $K_2$  des deux réactions dont il suppose l'une réversible. Il déduit en utilisant la même méthode qu'en [14]

$$\frac{I_a}{F} = K_1 (a_{OH^-}) (1-\theta) e^{FV/2RT} - K_{-1} \beta \theta e^{-FV/2RT} + 2K_2 (a_{OH^-}) \beta \theta e^{FV/RT} \quad (I,38)$$

et

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = K_1 (a_{OH^-}) (1-\theta) e^{FV/2RT} - K_{-1} \beta \theta e^{-FV/2RT} \quad (I,39)$$

Pour obtenir l'expression du courant  $I_a$  à l'équilibre, il suppose:

$$2K_2 (a_{OH^-}) \beta \theta e^{FV/RT} \gg K_1 (a_{OH^-}) (1-\theta) e^{FV/2RT} - K_{-1} \beta \theta e^{-FV/2RT} \quad \text{et} \quad 1-\theta \approx 1 \quad (I,40)$$

c'est-à-dire que la contribution de la réaction (I,35) au courant global est négligeable. Il tire alors de (I,39)

$$\beta \theta = \frac{K_1}{K_{-1}} e^{FV/RT} (a_{OH^-})$$

et reportant dans (I,38) en tenant compte de (I,40), il obtient:

$$\frac{I_a}{F} = 2 K_2 \frac{K_1}{K_{-1}} (a_{OH^-})^2 e^{2FV/RT} \quad (I,41)$$

C'est bien l'expression donnée par HEUSLER lui-même et qui rend compte de ses résultats expérimentaux à savoir: réaction du 2<sup>o</sup> ordre en OH<sup>-</sup> et pente de la droite de Tafel égale à RT/2F. L'hypothèse simplificatrice (I,40) revient donc à supposer que la réaction (I,35) est au voisinage de son potentiel d'équilibre, c'est-à-dire une condition de très faible surtension. C'est d'ailleurs celle de HEUSLER lui-même [29] qui, pour calculer la concentration en catalyseur, applique une relation de Nernst. C'est également la condition d'application du système (I,30) , (I,31) de VETTER.

Par conséquent, un tel mécanisme ne peut expliquer des droites de Tafel dans un large domaine de surtension comme le laisse supposer HEUSLER [29]. Nous verrons d'ailleurs plus loin que ce domaine de validité se situerait en deçà du potentiel de corrosion. Nous verrons également dans la deuxième partie ce que l'on peut penser de la validité des résultats qui ont conduit HEUSLER à proposer un tel mécanisme. On peut également se demander comment la réaction qui produit le catalyseur, si elle est à l'équilibre, c'est-à-dire que sa contribution au courant est négligeable, intervient dans l'expression du courant stationnaire.

D'ailleurs rien dans les équations présentées par KELLY n'empêche de calculer I<sub>a</sub> dans le cas général, c'est-à-dire où l'inégalité (I,40) n'est plus vérifiée. En résolvant le système d'équations (I,38), (I,39) sans faire d'approximation, nous avons trouvé:

$$\theta = \frac{K_1}{K_{-1}} \frac{(a \text{ OH}^-) e^{\frac{FV}{RT}}}{\theta + \frac{K_1}{K_{-1}} e^{\frac{FV}{RT}} (a \text{ OH}^-)} \quad (\text{I,42})$$

et reportant dans (I,38) on en déduit:

$$\frac{I_a}{F} = 2 K_2 \beta (a \text{ OH}^-)^2 \frac{\frac{K_1}{K_{-1}} e^{2FV/RT}}{\beta + \frac{K_1}{K_{-1}} (a \text{ OH}^-) e^{FV/RT}} \quad (\text{I,43})$$

on voit que lorsque V est suffisamment grand pour que

$$\beta \ll (a \text{ OH}^-) \frac{K_1}{K_{-1}} e^{FV/RT} \quad \theta \longrightarrow 1$$

et

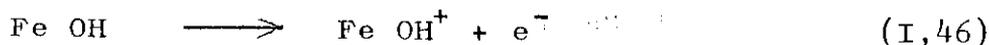
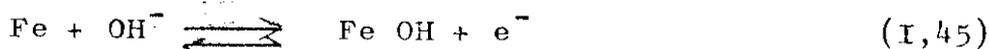
$$\frac{I_a}{F} \longrightarrow 2 K_2 \beta (a \text{ OH}^-) e^{FV/RT} \quad (\text{I,44})$$

où les paramètres de (I,35) ne figurent plus, mais où la pente est double de celle proposée par HEUSLER pour les conditions d'équilibre.

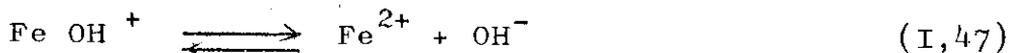
BOCKRIS [30] qui propose sept mécanismes possibles (incluant celui de HEUSLER) parmi lesquels il a fait le choix de celui qui lui semblait le meilleur, critique aussi le mécanisme d'HEUSLER. Il montre également comment à partir de ce modèle on peut tirer un certain nombre de conclusions en désaccord avec les résultats expérimentaux d'HEUSLER. Nous n'en citerons qu'une. Il fait le calcul de la variation du courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  :  $d I_{\text{corr}} / d(a \text{ OH}^-)$  avec l'activité des ions  $\text{OH}^-$  et montre que la valeur obtenue n'est pas nulle, en contradiction avec le résultat de BONHOEFFER et HEUSLER cité plus haut [24, 26] selon lequel  $I_{\text{corr}}$  ne dépendait pas du pH entre 1 et 4.

Modèle proposé par BOCKRIS.

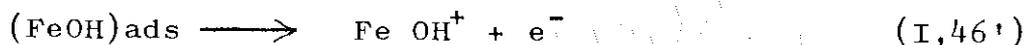
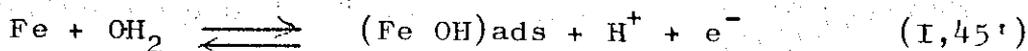
D'après BOCKRIS lui-même [30, 32, 33], le mécanisme de dissolution du fer serait :



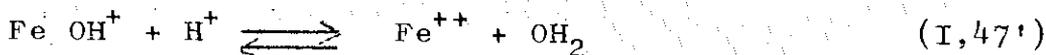
suivi de



BOCKRIS dans ces publications ne fait pas non plus d'hypothèses sur l'adsorption d'espèces intermédiaires et donne les résultats sans en préciser le calcul. Nous emprunterons le calcul qui suit à KELLY [31], qui, pour justifier les formules de BOCKRIS, fait comme pour le mécanisme d'HEUSLER, une hypothèse sur l'adsorption. Il utilise un mécanisme légèrement différent. Il s'agit cependant d'un des sept modèles envisagés par BOCKRIS (mécanisme F).



suivi de



Il écrit le même système de relations que dans le cas d'HEUSLER en faisant également l'hypothèse que les  $\alpha$  sont égaux à 1/2, et il obtient:

$$\frac{I_a}{F} = K_1 e^{\frac{FV}{2RT}} (1-\theta) - K_{-1} (a_{\text{H}^+})^\beta \theta e^{-\frac{FV}{2RT}} + K_2 \beta \theta e^{\frac{FV}{2RT}} \quad (\text{I},48)$$

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = K_1 (1-\theta) e^{\frac{FV}{2RT}} - K_{-1} (a_{\text{H}^+})^\beta \theta e^{-\frac{FV}{2RT}} - K_2 \beta \theta e^{\frac{FV}{2RT}} \quad (\text{I},49)$$

Pour résoudre ce système KELLY fait également des hypothèses simplificatrices

$$K_{-1}(a_{H^+}) \beta \theta e^{-FV/2RT} \gg K_2 \beta \theta e^{FV/2RT} \quad (I,50)$$

$$1 - \theta \approx 1$$

Ce qui signifie également que  $V$  est très petit et  $\theta \approx 0$ .

Il trouve alors

$$\frac{I_a}{F} = \frac{2 K_1 K_2}{K_{-1}(a_{H^+})} e^{3FV/2RT} \quad (I,51)$$

Cette relation donne une droite de Tafel dont la pente et le déplacement en fonction du pH sont en accord avec les résultats expérimentaux de BOCKRIS mais elle n'est évidemment valable que dans le domaine de tension où (I,50) est vérifiée. Nous avons fait le calcul complet sans autres hypothèses que celles utilisées pour écrire (I,48) et (I,49). On obtient successivement

$$\theta = \frac{K_1 e^{FV/RT}}{\beta K_{-1} a_{H^+} + (\beta K_2 + K_1) e^{FV/RT}} \quad (I,52)$$

et

$$\frac{I_a}{F} = \frac{2K_2 \beta K_1 e^{FV/RT}}{(a_{H^+}) \beta K_{-1} + (\beta K_2 + K_1) e^{FV/RT}} e^{FV/2RT} \quad (I,53)$$

On voit que si  $V$  est suffisamment grand

$$\theta \longrightarrow \frac{K_1}{\beta K_2 + K_1} \quad (I,54)$$

et

$$\frac{I_a}{F} = \frac{2 K_2 \beta K_1}{\beta K_2 + K_1} e^{FV/2RT} \quad (I,55)$$

On obtient alors une autre relation de Tafel différente de (I,51) mais également de celle que l'on peut obtenir par le mécanisme d'HEUSLER et où en particulier le pH n'intervient plus aux courants élevés. Tandis que pour des valeurs intermédiaires de la tension,  $\theta$  ainsi que la pente  $d(\text{Log } I)/dV$  dépendent de  $V$ .

Signalons enfin que si on applique ce calcul non plus au mécanisme proposé par KELLY mais à celui considéré par BOCKRIS comme le plus probable, c'est-à-dire que l'on remplace (I,45') par (I,45), on trouve au lieu de (I,52)

$$\theta = \frac{K_1 (a \text{OH}^-) e^{FV/RT}}{\beta K_{-1} + [\beta K_2 + K_1 (a \text{OH}^-)] e^{FV/RT}} \quad (\text{I,56})$$

et

$$\frac{I_a}{F} = \frac{2K_2 \beta K_1 (a \text{OH}^-) e^{FV/RT}}{\beta K_{-1} + [\beta K_2 + K_1 (a \text{OH}^-)] e^{FV/RT}} e^{FV/2RT} \quad (\text{I,57})$$

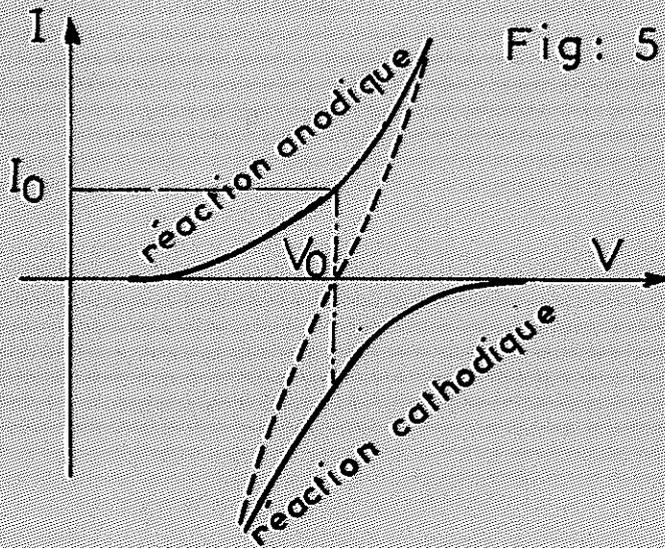
et ici quand  $V$  augmente l'influence du pH n'est pas complètement éliminée.

Mais ces deux mécanismes qui diffèrent entre eux par les pentes et les ordres de réaction ont été traités par KELLY et par leurs auteurs eux-mêmes, de telle manière que les droites de Tafel qui doivent justifier les résultats expérimentaux ne peuvent être obtenus que dans des conditions très limitées de tension. Nous venons de montrer que pour de plus forts courants et de plus grandes tensions, on peut également obtenir des droites mais qui ne présentent plus ni les mêmes pentes ni les mêmes variations avec le pH. Pour des valeurs intermédiaires de la tension on ne peut pas obtenir de droites de Tafel. En outre dans les conditions où BOCKRIS, HEUSLER

et KELLY prétendent vérifier les mécanismes qu'ils proposent c'est-à-dire au voisinage du potentiel de corrosion on se heurte à de grandes difficultés, certaines, d'ordre théorique.

VI - LA CARACTERISTIQUE COURANT-TENSION AU VOISINAGE DU POTENTIEL DE CORROSION.

Nous avons vu sur la fig. 1 qu'au point b le courant global s'annule cependant que des réactions continuent à se dérouler à l'électrode. Le point b est le potentiel de corrosion, celui que prend l'électrode en absence de polarisation extérieure. Ce n'est pas un potentiel d'équilibre.



En effet considérons un transfert simple:  
Au potentiel d'équilibre  $V_0$  où la surtension est nulle,  
on a:

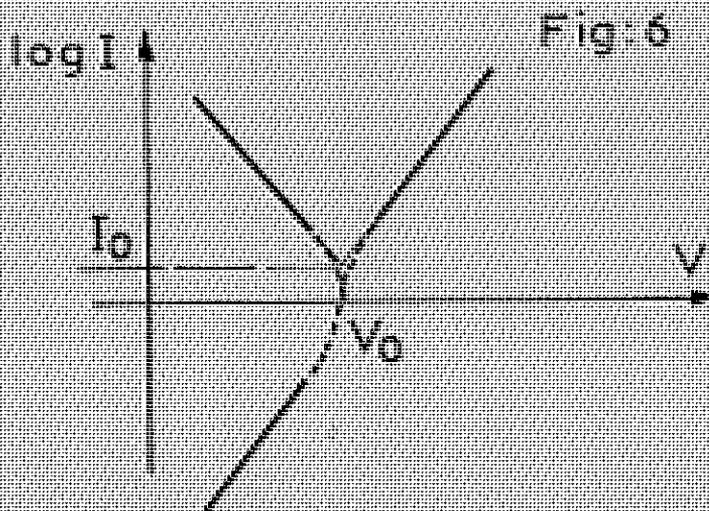
$$I_a = - I_c = I_0$$

Le courant global ne se produit. La courbe représentative  $I = f(V)$  qui passe par  $V_0$  ne peut pas être représentée en coordonnées semi logarithmiques au voisinage de  $V_0$ , c'est-à-dire dans la région pointillée de la courbe de la fig. 5.

On peut cependant déterminer  $I_0$  par extrapolation des parties anodique et cathodique à  $V = V_0$ , les deux branches correspondant à la même réaction par exemple



se déroulant vers la droite ou vers la gauche. On peut alors admettre que le coefficient  $\theta$  qui figure dans (I,9) reste le même pour les deux réactions. On peut donc mesurer  $I_0$  expérimentalement en extrapolant les droites correspondant aux processus anodique et cathodique rabattus dans le même demi plan comme le montre la fig. 6.



L'existence de  $I_0$  pour un mécanisme réversible a été établie dans le cas de la dissolution d'une électrode d'amalgame de Zn à l'aide de radio-traceurs [34].

Dans le cas de la corrosion, il n'y a pas de potentiel d'équilibre car les réactions globales anodique et cathodique sont différentes. Par exemple, dans le cas du fer, la réaction anodique est la dissolution à la valence 2, la réaction cathodique est en général le dégagement d'hydrogène. Ces deux réactions se faisant en des sites différents de l'électrode, on doit faire intervenir les aires anodique et cathodique.  $A_a$  et  $A_c$ . Si  $J_a$  et  $J_c$  sont les densités de courant respectives des deux réactions, on a :

$$I = J_a A_a - J_c A_c \quad (I,58)$$

d'après le principe de superposition introduit dans ce cas par WAGNER et TRAUD [35], et au potentiel de corrosion  $V_{corr}$ , où  $I = 0$ .

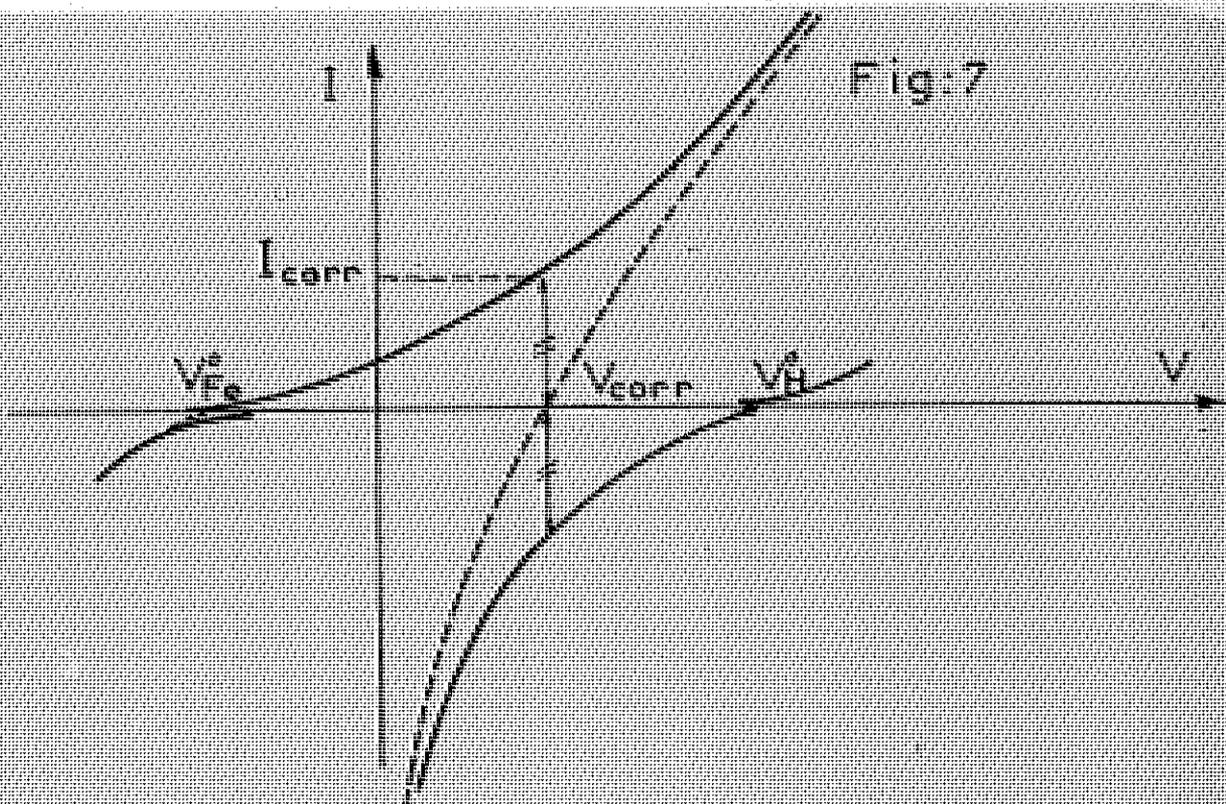
$$J_a A_a = J_c A_c = I_{corr} \quad (I,59)$$

Le potentiel  $V_{corr}$  est appelé potentiel mixte, car il résulte du compromis de nombreux facteurs. Il n'est pas besoin de radiotraceurs pour mettre en évidence  $I_{corr}$  car il se produit deux réactions à l'échelle macroscopique: dont les effets sont perceptibles séparément perte de poids et dégagement d'hydrogène.

Cette perte de poids est une mesure directe de  $I_{corr}$  mais outre que cette méthode ne permet pas une mesure instantanée de la vitesse, nous ne nous intéresserons qu'aux méthodes purement électrochimiques, car elles reposent sur la connaissance de la caractéristique courant-tension au voisinage de  $V_{corr}$ .

Calcul de la caractéristique courant-tension au voisinage de  $V_{corr}$ .

Celui-ci a été étudié par de nombreux auteurs et a été donné sous une de ses formes les plus récentes par GEELING [36] dans le cas du fer. Il admet qu'au voisinage de  $V_{corr}$  on est suffisamment éloigné des potentiels d'équilibre respectifs des réactions anodiques et cathodiques (fig. 7) pour que celles-ci soient considérées comme irréversibles. On peut donc écrire:



$$I = A_a I_a^0 \exp\left(\frac{\alpha_a e F (V - V_0)}{RT}\right) - A_c I_c^0 \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_c) e F (V - V_0)}{RT}\right)$$

En négligeant la variation de concentration des espèces réagissantes;  $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$ ,  $z_a$ ,  $z_c$ ,  $V_{Fe}^0$ ,  $V_H^0$ ,  $I_a^0$ ,  $I_c^0$  étant respectivement les paramètres cinétiques, les potentiels d'équilibre et les courants d'échange des réactions anodiques et cathodiques supposées représentées par des droites de Tafel. Il introduit alors

$$V = V_{corr} = \eta \quad \text{et écrit}$$

$$I_{corr} = A_a^0 I_a^0 e^{\alpha_a z_a F (V_{corr} - V_{Fe}^0) / RT} = A_c^0 I_c^0 e^{-(1 - \alpha_c) z_c F (V_{corr} - V_H^0) / RT} \quad (I,61)$$

en portant dans (I,60) il obtient:

$$I = I_{corr} \left[ e^{\alpha_a z_a F \eta / RT} - e^{-(1 - \alpha_c) z_c F \eta / RT} \right] \quad (I,62)$$

C'est de cette expression que l'on peut calculer  $I_{corr}$  de la mesure de  $I$ ; deux moyens se présentent:

a) Extrapolation des courbes tracées avec de grandes surtensions.

Cette méthode préconisée en particulier par STERN [37] EVANS [38] et ROSCHENBLECK [39], est en fait celle utilisée pour déterminer le courant d'échange. Elle consiste à extrapoler à  $\eta = 0$  les droites obtenues à partir de (I,62) lorsque  $\eta$  est suffisamment grand pour qu'il n'y ait plus qu'une seule exponentielle. Mais elle repose sur l'hypothèse que les  $A_a$  et  $A_c$  restent constants dans un grand domaine de surtension, ce qui n'est certainement pas le cas puisque pour les potentiels très positifs toute l'électrode est anode et que pour les potentiels très négatifs toute l'électrode est cathode. Cette méthode ne donne par conséquent qu'une limite supé-

rieure de  $I_{\text{corr}}$ , et a priori il n'y a aucune raison pour que l'interaction des droites extrapolées se fasse à  $V = V_{\text{corr}}$ .

C'est en utilisant une telle méthode que BONHOEFFER et HEUSLER [24,26] ont trouvé que  $I_{\text{corr}}$  ne dépendait pas du pH. En effet ils extrapolaient des courbes anodique et cathodique, qui se décalaient parallèlement à elles-mêmes de la même quantité, en fonction du pH. De sorte que les intersections se déplaçaient parallèlement à l'axe des tensions.

A ce propos, nous pouvons faire une critique aux modèles de HEUSLER et de BOCKRIS tels que les a exposés KELLY. En effet les hypothèses simplificatrices (I,40) et (I,50) ne rendent en effet valables les relations (I,41) et (I,51) qu'au voisinage de  $V_{\text{Fe}}^*$  (cf. fig.7) Tandis que les courbes expérimentales que ces mécanismes cherchent à justifier ont été obtenus au-delà de  $V_{\text{corr}}$  où (I,40) et (I,50) ne sont plus vérifiées. Nous verrons plus loin, dans la 2ème partie, que les difficultés expérimentales que l'on rencontre pour tracer les courbes courant-tension aux grandes densités de courant, ont incité la plupart des expérimentateurs à se limiter aux faibles valeurs du courant anodique et que dans ce cas l'interprétation des courbes  $I = f(V)$  n'est pas possible si on ne connaît pas la loi de variation de  $A_a$  et  $A_c$  avec  $\eta$ .

b) Pente de la courbe  $I = f(V)$  au voisinage de  $V_{\text{corr}}$ .

Cette méthode résulte des travaux de WAGNER et FRAUD [35] qui dès 1938 ont relié la pente  $\Delta I / \Delta V$  de la courbe  $I = f(V)$ , au potentiel  $V_{\text{corr}}$ , au courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$ . Le calcul de GEELING [36] montre comment on

peut établir une telle relation.

Au voisinage de  $\eta = 0$ , on peut faire un développement limité des exponentielles dans (I,62); on a alors en se limitant aux termes du premier degré:

$$I = I_{\text{corr}} \left[ I + \alpha_a \frac{z_a F}{RT} \eta - (I - (1 - \alpha_c) \frac{z_c F}{RT} \eta) \right] \quad (\text{I,63})$$

$$= I_{\text{corr}} \frac{F}{RT} (\alpha_a z_a + (1 - \alpha_c) z_c) \quad (\text{I,64})$$

et en dérivant par rapport à  $\eta$  il vient:

$$\left( \frac{dI}{d\eta} \right)_{\eta=0} = I_{\text{corr}} \frac{F}{RT} [\alpha_a z_a + (1 - \alpha_c) z_c] \quad (\text{I,65})$$

comme  $\left( \frac{dI}{d\eta} \right)_{\eta=0}$  est la pente de la caractéristique au voisinage du courant nul et à la dimension d'une résistance, on l'a appelée résistance de polarisation [21].

$$\longrightarrow I_{\text{corr}} = \frac{1}{R_p} \frac{RT}{F[\alpha_a z_a + (1 - \alpha_c) z_c]} \quad (\text{I,66})$$

(I,66) permet donc de calculer  $I_{\text{corr}}$  à partir de  $R_p$  déterminée expérimentalement, si on connaît également  $\alpha_a z_a$  et  $(1 - \alpha_c) z_c$ . La relation a été présentée sous une forme un peu différente par STERN [40] car il écrit chacune des exponentielles sous la forme  $e^{\eta/b}$  et (I,66) devient:

$$I_{\text{corr}} = \frac{1}{R_p} \frac{1}{\frac{1}{ba} + \frac{1}{bc}} \quad (\text{I,67})$$

Sous une forme encore plus générale, on peut, en ne préjugant en rien de la forme des  $I = f(\eta)$  anodique et cathodique, écrire au voisinage de  $V_{\text{corr}}$

$$I_a = I_{\text{corr}} (1 + \lambda \eta) \quad I_c = I_{\text{corr}} (1 - \mu \eta)$$

où  $\lambda$  et  $\mu$  sont des Ctes.

On obtient alors

$$I_{\text{corr}} = \frac{I}{R_p} \frac{I}{\lambda + \mu} \quad (\text{I,67})$$

Cependant, il est difficile d'adopter une relation stricte de proportionnalité entre  $I_{\text{corr}}$  et  $R_p$  que d'ailleurs des travaux récents infirment [41]. Il semble qu'une relation empirique du type

$$R_p = A + \frac{B}{I_{\text{corr}}}$$

rende mieux compte des résultats expérimentaux [42]

En effet, l'intérêt d'une relation stricte serait de pouvoir déterminer par la seule mesure de  $R_p$  la variation de  $I_{\text{corr}}$  en fonction d'un paramètre. Or d'après la fig. 7 on voit que les trois causes possibles de la variation de  $I_{\text{corr}}$  sont

- la variation des paramètres cinétiques des réactions,
- la variation de concentration des substances réagissantes,
- la variation du rapport dans lequel les réactions anodique et cathodique se partagent la surface.

Dans ces trois cas, le coefficient de proportionnalité est modifié, cela est visible directement sur (I,66) dans le premier cas; pour les deux autres cas, cela peut être établi en faisant intervenir la variation de  $A_a$  et  $A_c$  (pouvant également englober un coefficient tenant compte des concentrations) en fonction de  $\eta$ .

On peut en effet écrire:

$$A_a(\eta) = A_a^{\text{corr}} (I + a\eta)$$

$$A_c(\eta) = A_c^{\text{corr}} (I - b\eta)$$

(I,62) s'écrit alors sous sa forme la plus générale:

$$I = I_{\text{corr}}[(1+\lambda\eta)(1+a\eta) - (1-\mu\eta)(1-b\eta)]$$

et (I,67) devient:

$$\frac{I}{R_p} = I_{\text{corr}}[\lambda + \mu + a + b] \quad (\text{I,68})$$

Ce qui montre bien que la quantité entre crochets dépend de tous les paramètres capables de faire varier  $I_{\text{corr}}$ .

Cependant, malgré ces limitations, il a généralement été trouvé que  $R_p$  et  $I_{\text{corr}}$  varient bien en sens inverse l'un de l'autre et que les variations de  $R_p$  traduisent effectivement des variations de  $I_{\text{corr}}$ [41].

## IIème PARTIE

### METHODES EXPERIMENTALES

Nous avons vu dans la première partie comment on peut exprimer la relation entre la tension d'une électrode polarisée dans un électrolyte et le courant qui la traverse, cette relation étant déduite des lois de l'électrochimie à partir d'un mécanisme proposé. En fait ces mécanismes sont en général choisis pour rendre compte des résultats expérimentaux. C'est de l'obtention de ceux-ci que nous allons parler maintenant.

Nous signalerons tout d'abord les problèmes que pose le relevé correct des courbes courant-tension. Nous décrirons ensuite les techniques de tracé et les renseignements qu'elles apportent ainsi que leurs limitations; enfin, nous indiquerons la manière de surmonter les difficultés signalées plus haut et décrirons l'appareillage que nous avons utilisé dans ce but.

#### I - GENERALITES, PROBLEMES EXPERIMENTAUX.

Pour relever la courbe courant-tension d'une électrode du métal étudié dans l'électrolyte choisi, il faut mesurer simultanément le courant  $I$  traversant l'électrode et la différence de potentiel  $V$  entre l'électrode et l'électrolyte. En fait, on ne peut mesurer cette différence de potentiel qu'en introduisant une 3ème électrode ce qui fait intervenir par suite un autre interface

où se localisera une partie de la tension mesurée. Tout ce que l'on peut espérer c'est que cette tension soit constante (électrode de référence). Aussi il n'est pas possible de faire une mesure absolue du potentiel de l'électrode qui ne peut ainsi être déterminé qu'à une Cte près.

De plus, si un courant traverse la cellule d'électrolyse, il s'établit une distribution des potentiels, et faute de pouvoir approcher suffisamment près de l'électrode de référence/de travail, on mesure non pas la tension  $V$  de cette dernière mais bien  $U = V + RI$ .

Le terme  $RI$  que l'on appelle chute ohmique, introduit dans la mesure des erreurs de grandeurs inégales suivant les conditions expérimentales; pour la clarté de l'exposé nous supposerons dans la première partie de ce chapitre que ce terme  $RI$  est négligeable. Dans la seconde partie, nous expliquerons que l'on ne peut le réduire en-dessous d'une certaine limite, imposée par les conditions expérimentales et comment l'évaluer.

Un autre problème que nous rencontrerons est lié à la nécessité d'imposer des conditions électriques strictes à la cellule. Or s'il est assez simple d'imposer un courant constant à travers la cellule d'électrolyse, il n'en est pas de même pour la tension. En effet cette tension doit être appliquée non pas aux bornes de la cellule mais entre les électrodes de travail et de référence. Le problème est en principe résolu par l'emploi d'un dispositif complexe d'alimentation appelé potentiostat. Nous décrirons plus loin le principe de cet appareil ainsi que les principales conditions auxquelles il doit satisfaire.

Etant supposé que l'on puisse appliquer à l'électrode une tension ou un courant constant, on

s'aperçoit que l'autre grandeur électrique n'atteint pas immédiatement une valeur stationnaire. A ce phénomène il y a plusieurs causes. Tout d'abord, une variation des conditions électriques, imposée à l'électrode, provoque une modification dans la région de l'interface appelée double couche, dont les caractéristiques l'apparentent à un condensateur. Il en résulte une constante de temps car, puisqu'un courant traverse l'interface, c'est que la double couche n'est pas un condensateur parfaitement polarisable. En outre le passage du courant transitoire provoque une modification de l'état de surface, par exemple du recouvrement par des espèces adsorbées, ainsi que de la composition de l'électrolyte au voisinage immédiat de l'électrode. Toutes ces transformations nécessitent le passage d'une certaine quantité d'électricité qui se produit en un temps fini. Il en résulte ainsi deux possibilités de mesures de la relation entre courant et tension. Les mesures stationnaires, c'est-à-dire à l'équilibre; ou transitoires c'est-à-dire avant que ce dernier n'ait été atteint.

## II - MESURES STATIONNAIRES.

Le principe de ces mesures repose sur l'hypothèse qu'il existe une relation stricte entre courant et tension, caractéristique du métal et de l'électrolyte utilisés, les autres conditions expérimentales étant maintenues fixes. C'est cette relation, rapportée à la surface unité que l'on peut appeler la caractéristique densité de courant-tension. En fait, ce que l'on trace n'est qu'une courbe courant-tension car la surface réelle de l'électrode reste le plus souvent inconnue. On peut même supposer qu'elle varie au cours de l'expérience.

Cependant lorsqu'il est possible d'obtenir plusieurs tracés successifs avec une bonne reproductibilité, il est légitime de penser que la surface réactionnelle n'a pas beaucoup varié. C'est ce que l'on observe fréquemment même dans des cas où une évolution de l'aspect de la surface est observable au microscope ou même à l'oeil nu.

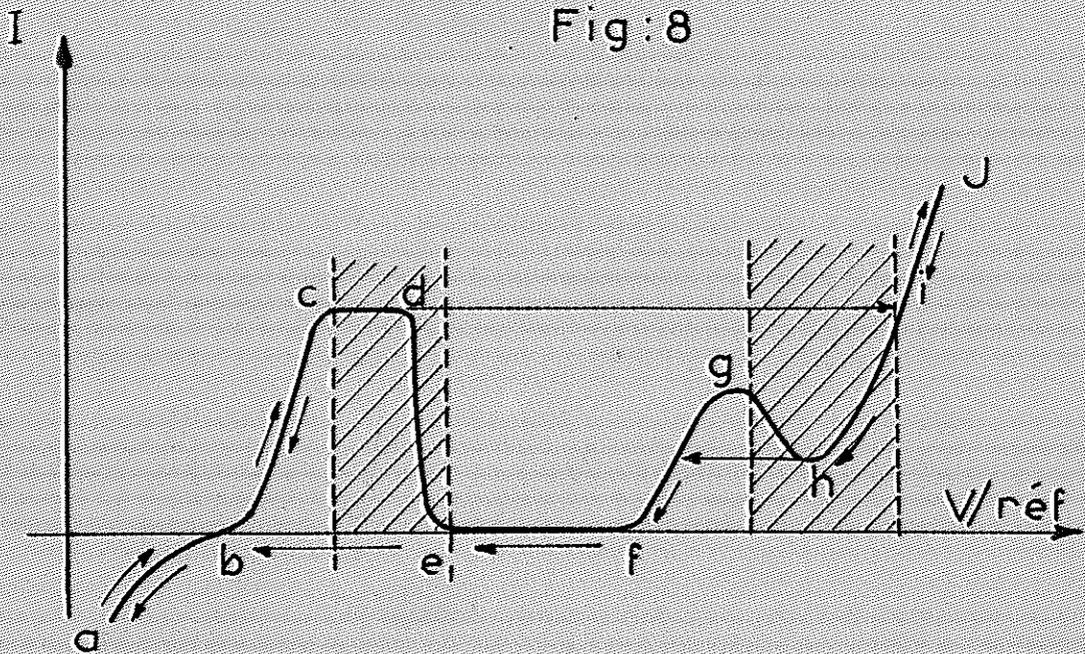
Pour obtenir la caractéristique courant-tension à l'équilibre, il semble qu'il soit équivalent de fixer la tension et de mesurer le courant ou vice-versa. Si théoriquement cela revient au même, les deux techniques se distinguent cependant suffisamment pour qu'on les envisage successivement.

a) Technique galvanostatique.

C'est celle utilisée depuis le plus longtemps. Elle ne nécessite pas d'appareillage compliqué. Une source de tension élevée et une grande résistance en série suffisent à imposer à la cellule un courant presque indépendant de la tension de l'électrode étudiée. Pour chaque point de la courbe courant-tension, on impose le courant et on attend que la tension ait atteint une valeur stationnaire avant de la mesurer (par rapport à une électrode de référence).

Cependant cette méthode se trouve en défaut toutes les fois que sur la caractéristique courant-tension il correspond plusieurs points de la courbe pour un même courant. Ce cas, qui est celui de la fig. 1, se rencontre avec tous les métaux passivables. Sur cette figure, on voit qu'une parallèle à l'axe des tensions peut couper jusqu'à cinq fois la courbe courant-tension. FRANCK [43] a montré que parmi ces points seuls certains correspondaient à un équilibre stable entre la cellule et la source de polarisation.

Considérons un tel exemple (fig. 8).



Lorsque l'on fait croître à partir du point  $a$  (dégagement d'hydrogène) le courant imposé à la cellule, on ne décrit qu'une partie de la caractéristique, la portion correspondant aux positions instables ne pouvant être décrite. Ainsi avec cette méthode, les régions hachurées de la fig. 8 ne peuvent être atteintes.

Cependant, malgré ces difficultés, c'est historiquement cette méthode qui a permis de déterminer pour la première fois l'allure de la caractéristique des principaux métaux. Ainsi dans le cas du fer, elle a été étudiée dès 1902 par FINKELSTEIN [44] puis ensuite de façon plus précise par GUNTHER-SCHULTZ [45]. La région de passivité elle-même a pu être atteinte, souvent indirectement, par exemple par passivation chimique [46]. Ceci a permis dans le cas du fer de déterminer le potentiel de passivation. En effet, pour ce métal, la portion de de la

fig. 8 peut souvent être assimilée à une verticale et le potentiel auquel elle correspond, au potentiel de passivation. Ce dernier a reçu le nom de FLADE qui le premier l'avait étudié [47]. C'est en étudiant les variations, en fonction des conditions expérimentales, de ce potentiel de Flade que FRANCK [48], qui avait été gêné par l'instabilité du système, a été amené à considérer le problème général de la stabilité lorsque la caractéristique courant-tension présente une région de pente négative, c'est-à-dire où  $I$  et  $V$  varient en sens inverse. Signalons enfin que c'est l'observation d'un autre domaine d'instabilité (2ème zone hachurée de la fig. 8) qui a permis à HEUMANN et al.. [49] en 1954 de mettre en évidence une seconde passivation, dans le cas des alliages fer-chrome. Nous reviendrons d'ailleurs plus loin sur cette question.

b) Technique potentiostatique.

Puisque en général il n'y a pas de relation biunivoque entre le courant et la tension mais qu'à une tension donnée il ne correspond qu'un seul courant, il semble préférable d'imposer la tension que le courant. Ceci s'introduit d'ailleurs logiquement puisque  $I$  qui mesure la vitesse de réaction est fonction de l'énergie  $V$  de l'électrode. Cependant, le problème de la régulation de la tension est plus délicat que celui du courant. En effet, c'est la tension de l'électrode qu'il s'agit d'imposer et non la tension aux bornes de la cellule. Une telle régulation ne peut, surtout si l'on exige un temps de réponse assez rapide, être assurée par un montage électrique classique. On utilise un dispositif électronique d'asservissement appelé potentiostat dont le principe est dû à HICKLING [50]. Avec un tel dispositif, il est possible de décrire en principe, toute la courbe courant-

tension y compris les branches à pentes négatives, car le potentiostat qui peut délivrer une puissance variable est capable de recevoir ou de fournir très rapidement de l'énergie au système et ainsi de le stabiliser. C'est à partir de l'emploi du potentiostat que l'on a pu commencer à tracer avec précision les courbes courant-tension des métaux qui nous intéressent. Nous citerons par exemple pour le fer: OLIVIER [51], pour le nickel VETTER [52, 53], pour le chrome OLIVIER [51], KOLOTYRKIN [54], HEUMANN [55].

La technique de tracé de ces courbes consiste à imposer une tension avec le potentiostat et à attendre que le courant atteigne, si celle-ci existe, une valeur stationnaire. C'est ainsi que l'on obtient des courbes telles que celle de la fig. 8.

La comparaison de la courbe ainsi obtenue avec un modèle théorique de mécanisme ne peut être faite que dans un domaine limité de tension, dans lequel on cherchera à s'assurer que les processus restent bien les mêmes. Parmi les moyens utilisés dans ce but, il faut signaler par exemple:

- l'observation microscopique de l'électrode [56]
- l'analyse chimique des produits de réaction, en liaison avec des mesures coulométriques qui fournissent le bilan électrochimique de la réaction afin de s'assurer par exemple que des produits intermédiaires de réaction n'échappent pas à la réaction électrochimique globale, comme c'est le cas avec l'aluminium dans certains électrolytes [56].

- le diagramme d'impédance [57].

Cependant toutes ces précautions étant prises, un certain nombre de difficultés demeurent.

En effet l'identification d'une courbe expérimentale avec une caractéristique densité de courant-tension ne peut être tentée que si l'on s'est assuré préalablement que la surface réagissante reste la même dans tout le domaine de tension considéré, ce qui a priori représente une des plus grandes difficultés rencontrées. Et même si le courant mesuré est bien mis en jeu par la réaction électrochimique considérée, il peut arriver que cette dernière ne soit pas la seule cause de variation du courant.

Ainsi lorsque le transport de masse intervient de façon prépondérante, la variation du courant obéit alors aux lois de l'hydrodynamique comme l'a montré M. DAGUENET pour la dissolution de l'aluminium [58]. Une variation de surface réagissante peut également intervenir sous l'influence des processus qui se déroulent à l'électrode et dont l'interprétation et la correction n'est pas toujours aisée. Nous pouvons en citer quelques exemples. -Recouvrement du métal par les produits solides de la réaction de dissolution, c'est le cas du fer [59] -Modification des espèces adsorbées à la surface du métal et pouvant conduire à une hystérésis de la courbe courant-tension expérimentale. (Ces deux cas que nous avons étudiés seront traités plus en détail dans ce qui suit). -Dissolution préférentielle de la surface métallique; la corrosion par piqûre en est un cas extrême, la surface réagissante n'est plus alors définie. Sans aller jusque là, la dissolution d'une électrode, en dehors des conditions de polissage, n'est jamais régulière et conduit à la longue à une déformation géométrique de la surface de sorte que le courant stationnaire ne peut atteindre d'équilibre.

Ainsi, à côté du facteur tension de l'électrode s'introduit le facteur temps. Un des exemples les plus nets de l'influence de ce dernier est offert par la passivité au cours de laquelle le courant bien que très faible est susceptible d'évoluer pendant des jours ou des semaines comme l'ont signalé VETTER [53] à propos du nickel, PRAZAK et SPANILY [60] dans le cas des aciers inoxydables.

Dans tous ces cas, la mesure stationnaire risque de ne plus avoir grand sens, aussi a-t-on été amené à modifier la technique du relevé de la courbe courant-tension en conservant cependant l'emploi du potentiostat toutes les fois que cela est possible.

### III - MESURES POTENTIOCINETIQUES.

#### a) Généralités:

Sous ce vocable on exprime que la tension de commande du potentiostat varie en fonction du temps et que le courant est mesuré simultanément; la loi de variation de la tension de commande (on dit également tension de consigne) est en général linéaire avec le temps. Les courbes tracées dans ces conditions sont dites "potentiocinétiques". L'expression a été présentée pour la première fois en 1961 à la 12<sup>ème</sup> réunion du C.I.T.C.E. [61].

Dans de tels tracés, le courant enregistré peut ne pas avoir atteint sa valeur stationnaire. Cependant, et c'est l'un des avantages de la méthode, si la vitesse de tracé est suffisamment lente, l'allure de la courbe ne dépend plus de celle-ci. On est alors dans des conditions quasi-stationnaires, où l'on peut admettre que  $d\theta/dt$  défini dans la 1<sup>ère</sup> partie est pratiquement nul.

Cette manière d'opérer peut, dans certains cas, être assez rapide et permet d'éviter de nombreux effets parasites comme nous le montrerons dans la partie expérimentale de notre travail.

Si au contraire la vitesse de tracé (on dit encore vitesse de balayage) est rapide, la courbe se déforme. Cet effet a été utilisé comme méthode cinétique d'étude et de mise en évidence des réactions intermédiaires rapides. Dans ce but, on utilise également une variation périodique mais non linéaire de la tension de consigne (signal sinusoïdal ou carré). Signalons à ce propos comme nous le verrons plus loin que les deux méthodes fournissent une mesure de l'impédance. Nous allons décrire un peu plus en détail les mesures potentiocinétiques.

b) Tracés lents.

Cette technique est inspirée de celle utilisée en polarographie pour polariser l'électrode indicatrice. Pour obtenir une variation linéaire de la tension on peut utiliser: un potentiomètre mû par un moteur synchrone [62], la charge d'un condensateur [63] ou enfin un générateur électronique délivrant des signaux en dents de scie [64]. Cette dernière technique permet de polariser de façon périodique en faisant successivement croître (tracé aller) puis décroître la tension (tracé retour). Si ces moyens suffisent généralement en polarographie, il n'en est plus de même dans le cas des électrodes solides, par suite des valeurs et des variations très importantes du courant dans la cellule.

Il est nécessaire de s'assurer que la tension imposée réellement à l'électrode suit bien la loi de variation imposée par le générateur. Aussi il est préférable d'utiliser le générateur pour commander un

potentiostat. Un tel dispositif a été, à notre connaissance, utilisé pour la première fois par PRAZAK en 1956 [65] dans le cas des aciers inoxydables en solutions sulfuriques, puis par EDELEANU [66]. Depuis, son emploi s'est répandu au point de n'être plus toujours utilisé avec toutes les précautions qu'impose une technique relativement délicate.

Ainsi des auteurs tel LITTLEWOOD [67] ont-ils dû mettre en garde contre les inconvénients pouvant résulter de l'emploi inconsidéré de cette technique. Aussi les résultats peuvent être faussés si on ne tient pas compte de l'influence du sens et de la vitesse de balayage, et d'une manière générale de toutes les conditions expérimentales. En effet, comme le signalent GREENE et LEONARD [68], si cette méthode est souvent très reproductible, elle n'est pas nécessairement la plus exacte.

De ces deux articles que nous venons de citer, il résulte que la vitesse de tracé doit être la plus faible possible et que le choix de celle-ci est presque toujours un cas d'espèce. GREENE et LEONARD [68] attachent en outre une grande importance au fait que le facteur temps a une influence considérable même dans le domaine d'activité. Mais le défaut de leur étude est de n'avoir considéré que la phénoménologie du tracé et non les réactions se déroulant à l'électrode.

Comme nous allons le montrer maintenant sur des exemples empruntés à nos propres résultats, il est possible d'obtenir cependant des conditions stationnaires avec des vitesses de tracé d'autant plus rapides que les courants de dissolution atteints sont plus grands, du moment que la réaction de transfert n'est pas limitée par des

processus lents tels que le transport de matière ou la formation des couches. On confirme ainsi l'idée intuitive que l'on peut tracer rapidement les courbes représentatives de réactions rapides.

$\alpha$ ) Cas du nickel.

Avec des solutions sulfuriques étendues (1N par exemple), le courant obtenu en activité est toujours faible. Le métal "s'active" peu. Il ne semble pas cependant que la diffusion des espèces réagissantes dans la solution intervienne, mais plutôt qu'il se produise une lente passivation de l'électrode tout au long du domaine d'activité. Des expériences faites au laboratoire [69] ont montré que si l'emploi d'une électrode à disque tournant améliore la reproductibilité des courbes, elles sont cependant différentes de celles obtenues avec une électrode fixe comme l'avait déjà signalé VETTER en 1960 [52]. Ce dernier auteur n'obtenait cependant pas de tracés stationnaires même avec des vitesses de tracé aussi faibles que 1mv/mn. En particulier, la courbe retour était distincte de la courbe aller.

$\beta$ ) Cas du fer.

Au cours d'une étude potentiocinétique des courbes courant-tension du fer en solution sulfurique normale dans le domaine de l'activité [59], nous avons observé l'extrême influence de la vitesse de tracé sur la forme de la courbe courant-tension. Une technique, mise au point au laboratoire [56], d'enregistrement cinématographique de l'état de surface au cours du tracé, nous a permis d'identifier sur la surface de l'électrode  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  qui cristallise par sursaturation de la solution.

Ces cristaux qui limitent la surface de l'électrode, provoquent ainsi un maximum puis une diminution du courant; la sursaturation cessant, les cristaux se redissolvent et le courant croît de nouveau. Nous verrons au cours de la 4<sup>ème</sup> partie que l'emploi d'une électrode tournante permet d'éliminer l'influence de ces phénomènes de transport et qu'alors la courbe courant-tension peut être obtenue dans des conditions quasi-stationnaires jusqu'à des vitesses de balayage de 250mv/mn.

#### 8) Cas du chrome.

En activité le chrome a un comportement relativement proche de celui du nickel car il est très facilement passivable. Au-delà de l'activité et de la passivité, en solutions sulfuriques, il se dissout à l'état hexavalent et l'on peut atteindre de très forts courants sans que les phénomènes de transport interviennent; d'autre part [70], le courant atteint très rapidement une valeur stationnaire de sorte qu'en solution sulfurique normale, même avec une électrode fixe, on reste dans des conditions de tracé stationnaires même pour une vitesse de balayage de 8 V/mn.

Le cas du chrome est cependant assez exceptionnel. Le plus souvent même si la diffusion n'intervient pas, pour de telles vitesses de balayage,  $d\theta/dt$  l'expression introduite par GERISCHER et MEHL [14],

n'est pas nulle. On observe alors une déformation de la courbe courant-tension qui se traduit en particulier par un écart entre les tracés aller et retour. On a cherché à utiliser ce fait pour mettre en évidence les phénomènes rapides aux électrodes, et dans ce but on a employé de grandes vitesses de balayage ou même des impulsions de tension ou de courant.

c) Tracés rapides.

α) Principe de la méthode.

L'interprétation des courbes courant-tension tracées dans des conditions non stationnaires est très délicate car, outre le temps, d'autres paramètres interviennent. WILL et KNORR [71], qui les premiers ont appliqué cette méthode à d'autres cas que la polarographie en ont clairement indiqué les buts: "l'explication des processus aux électrodes qui sont liés à des échanges de charges". En effet, le processus lent est en général le transport et on admet le plus souvent que le processus le plus lent impose sa vitesse à tout le système. Aussi toujours, d'après ces auteurs: "lorsque l'on augmente la vitesse de balayage il en résulte un passage continu de la courbe stationnaire déterminée par les processus de transport, à celle non stationnaire déterminée par le transfert de charge". Si ces courbes ne sont pas stationnaires au sens de WILL et KNORR, elles sont cependant souvent très reproductibles comme le signalait également VIELSTICH [72]. Ce dernier caractérise la déformation des courbes avec la vitesse de balayage en faisant intervenir le rapport

$$\frac{I}{v} = \frac{I}{\frac{dV}{dt}} = \frac{I dt}{dV} = \frac{dQ}{dV} = C$$

où C est appelée la capacité différentielle. (Expérimentalement elle est loin d'être constante). On voit ainsi qu'à partir des courbes courant-tension tracées dans ces conditions, on peut obtenir la courbe de charge par intégration, ce que montrent également SRINIVASAN et GILEADI [73].

Cette courbe de charge qui est celle de la quantité d'électricité traversant l'interface, se rattache

aux méthodes polarographiques. Elle fournit en particulier une interprétation de la nature des pics de courant que l'on obtient souvent avec les tracés rapides. Ainsi WILL et KNORR dans l'article cité plus haut [71] ont pu montrer que l'hydrogène adsorbé sur le platine au cours d'une réaction cathodique, s'oxyde en deux vagues successives prouvant ainsi qu'il existe plusieurs degrés de liaison pour l'hydrogène adsorbé sur un métal (nous reviendrons dans la troisième partie sur l'intérêt d'un tel résultat).

Ce mode de tracé permet souvent une analyse qualitative des phénomènes mais l'interprétation quantitative est le plus souvent impraticable; nous allons voir maintenant que celle-ci a été tentée et les résultats auxquels on est parvenu.

### β) Exemples de calculs.

Aux vitesses de tracés moyennement rapides (de 0,1 V à quelques V/sec) où la diffusion peut encore intervenir SAVEANT et VIANELLO [74] ont tenté de calculer l'expression de la courbe courant-tension potentiocinétique en exprimant les concentrations des espèces réagissantes en fonction du temps, à l'aide des lois de la diffusion.

Ils obtiennent également l'expression du potentiel correspondant au maximum des pics de courant de la courbe courant-tension et vérifient par le calcul que ce potentiel ne dépend pas de la vitesse de balayage (seule l'amplitude du pic en dépend).

Mais l'expression de la courbe courant-tension dans le cas général se prête mal à un calcul numérique. Ils n'ont pu la résoudre que pour des valeurs discrètes des paramètres à l'aide d'une calculatrice analogique. Aussi leur méthode ne peut s'appliquer qu'à

des réactions particulièrement simples et bien connues.

Pour de plus grandes vitesses, qui dépendent du système étudié, on doit d'après KNORR éliminer la diffusion, c'est-à-dire qu'au cours du tracé on peut admettre que les concentrations n'ont pas eu le temps de se modifier par transport. On atteint alors directement les processus de transfert. SRINIVASAN et GILEADI [73] qui ont proposé une analyse théorique des courbes tracées dans de telles conditions écrivent que cette technique s'applique à la mesure des concentrations d'espèces adsorbées formées à la surface lors d'un transfert de charges. Là encore le calcul dans le cas général est impraticable bien que les hypothèses utilisées soient celles d'un cas simple: transfert unique et adsorption dans les conditions de Langmuir. Cependant il résulte de ce calcul, qui s'accorde qualitativement avec les expériences de WILL et KNORR [71], que l'on doit faire intervenir non seulement la vitesse de balayage mais encore son amplitude. Cette influence est d'autant plus grande que la vitesse de balayage est plus élevée et se traduit également par une déformation de la courbe expérimentale. Ainsi d'après ces auteurs, avec une vitesse de balayage de  $1\text{V/s.}$ , l'amplitude ne devrait pas dépasser  $1\text{ mV.}$  [73].

On peut cependant faire à ces auteurs plusieurs critiques. En effet pour effectuer leurs calculs, ils supposent que le courant transitoire sert uniquement à la charge de capacités: la capacité de double couche, et une autre capacité appelée pseudo-capacité d'adsorption. Cette dernière a été introduite par BOCKRIS [32] pour interpréter les phénomènes transitoires de durée supérieure à celle de la charge de la double couche. En fait, comme il a été montré au laboratoire par M. KEDDAM [75],

la quantité d'électricité dépensée à former un adsorbat ou à charger de telles capacités est dérisoire devant celle mise en jeu au cours d'un phénomène transitoire. D'autre part, l'impédance de l'interface ne peut pas en général être représentée seulement par des capacités. Elle comprend toujours un terme résistif et peut même présenter un caractère inductif. De toute manière, les éléments constitutifs de l'impédance varient en général avec le potentiel [75]; l'hypothèse que ces éléments sont constants n'est donc valable qu'au voisinage d'un point donné de la courbe courant-tension et ne permet pas de calculer le régime transitoire dans le cas général.

La méthode la plus rigoureuse et la plus directe pour calculer les régimes transitoires est celle donnée par GERISCHER et MEHL [14] dans un article sur la surtension d'hydrogène. Partant des équations leur ayant servi à calculer le régime stationnaire (cf. 1ère Partie, IV) ils intègrent l'expression de  $d\theta/dt$ .

Ils ont présenté leur calcul non pas dans le cas d'un balayage linéaire mais dans celui d'un échelon de tension. Cependant, cette technique s'inscrit dans le cadre des tracés potentiocinétiques.

d) Impulsions.

α) Calcul de GERISCHER

Nous allons tout d'abord en rappeler le principe et les résultats en gardant l'exemple choisi par les auteurs (Mécanisme Volmer-Horiuti, cf. 1ère Partie, IV), ensuite nous y apporterons quelques critiques.

Les auteurs prennent comme condition initiale une tension pour laquelle le recouvrement  $\theta$  de la surface par H adsorbé résultant de la réaction de

Volmer est nul. En imposant brutalement la surtension  $\eta$  à laquelle correspondent les valeurs stationnaires

$$\theta_{\infty, \eta} = \frac{J_V}{J_H + J_V} \quad (\text{II}, 1)$$

et

$$I_{\infty, \eta} = \frac{2J_H J_V}{J_H + J_V} \quad (\text{II}, 2)$$

Ils admettent que les densités de courant  $J_H$ ,  $J_V$  correspondant respectivement aux réactions d'Horiuti et de Volmer s'établissent aussi vite que  $\eta$  et que seul  $\theta$  varie au cours du régime transitoire. Ils écrivent:

$$C \frac{d\theta}{dt} = J_V - \theta(J_V + J_H) \quad (\text{II}, 3)$$

où  $C$  a la dimension qu'une quantité d'électricité. L'intégration donne avec la condition initiale ci-dessus

$$\theta(t) = \theta_{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{(J_V + J_H)t}{C}} \right) \quad (\text{II}, 4)$$

et

$$I(t) = J_V + \frac{(J_H - J_V)J_V}{J_H + J_V} \left( 1 - e^{-\frac{(J_V + J_H)t}{C}} \right) \quad (\text{II}, 5)$$

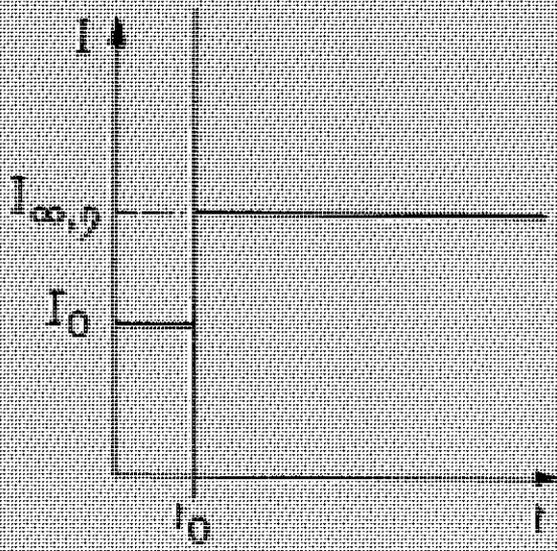
soit en posant  $\frac{J_H + J_V}{C} = \lambda$

$$I(t) = I_{\infty} - \theta_{\infty} (J_H - J_V) e^{-\lambda t} \quad (\text{II}, 6)$$

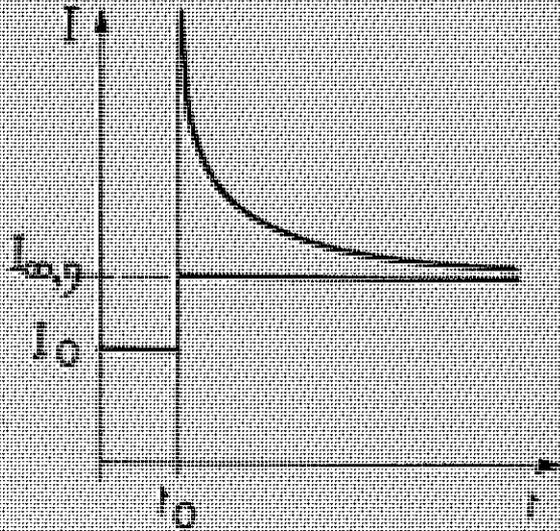
De ces expressions, on voit que  $\theta$  croît de façon monotone de 0 à  $\theta_{\infty}$  tandis que  $I$  s'il varie de façon monotone peut croître ou décroître suivant le signe de  $J_H - J_V$ .

D'après GERISCHER, il y a ainsi trois allures possibles correspondant aux cas a, b et c de la fig. 9.

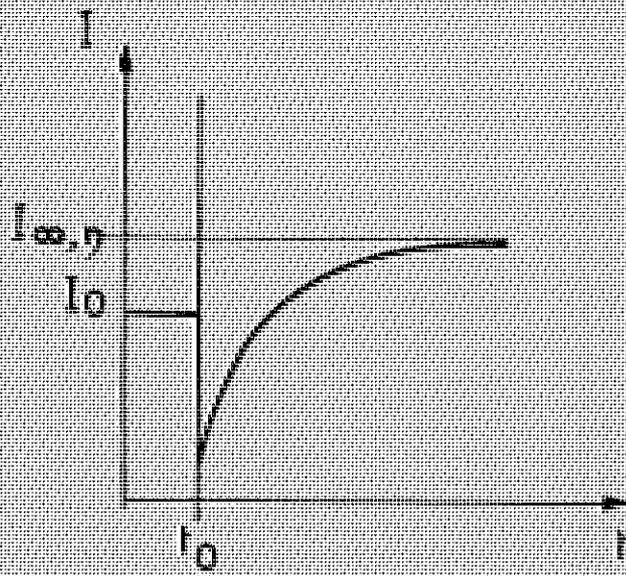
Fig. 9



a)  $J_H = J_V$



b)  $J_H < J_V$



c)  $J_H > J_V$

Ainsi l'allure du phénomène transitoire est capable de donner une indication sur les vitesses respectives des deux processus. Dans leur article [14], les auteurs montraient qu'il était possible de calculer numériquement celles-ci. Mais les hypothèses faites sont cependant discutables.

En effet, la condition  $\theta = 0$  à  $t = 0$  est difficile à obtenir pratiquement. D'autre part, l'amplitude de l'échelon n'intervient pas dans ce calcul; or, la condition pour que  $J_H$  et  $J_V$  prennent immédiatement la valeur correspondant à  $\eta$  imposée est certainement d'autant mieux remplie que l'amplitude de l'échelon est plus petite.

Aussi nous avons refait le calcul dans le cas d'un échelon de faible amplitude, entre les surtensions  $\eta_1$ , définie par  $\theta_{1,\infty}$ ,  $I_{1,\infty}$  et  $\eta_2$  définie par  $\theta_{2,\infty}$  et  $I_{2,\infty}$ ,  $\eta_1$  et  $\eta_2$  étant voisines, on peut légitimement admettre que  $J_H$  et  $J_V$  prennent rapidement les valeurs  $J_{H2}$  et  $J_{V2}$  lorsque  $\eta_1$  passe à  $\eta_2$ , on a alors:

$$I(t) = I_{2,\infty} - \Delta\theta (J_{H,2} - J_{V,2}) e^{-\lambda t} \quad (\text{II},7)$$

$\lambda$  gardant la signification définie plus haut

$$\lambda = \frac{J_{H2} + J_{V2}}{C}$$

On voit qu'il s'introduit un nouveau terme  $\Delta\theta$  par rapport à l'expression (II,6), qui rend compte de l'amplitude :

$$\Delta\theta = \theta_{\infty,2} - \theta_{\infty,1} \quad (\text{II},8)$$

Or, la variation de  $\theta_{\infty}$  avec  $\eta$  est donnée d'après les auteurs par

$$\theta_{\infty, \eta} = \frac{1}{1 + \frac{J_{H_2}}{J_{V_0}} e^{\frac{\alpha_H - \alpha_V}{\varphi}}} \quad \text{où} \quad \varphi = \frac{RT}{F}$$

On voit que le signe de la variation de  $\Delta\theta$  dépend de celui de  $\alpha_H - \alpha_V$  ainsi la discussion complète de la variation transitoire de  $I$  fait donc intervenir les  $\alpha$  et les  $J_c$ . Elle ne se limite donc pas aux cas  $J_H = J_V$  et  $J_H < \text{ou} > J_V$  bien qu'on aboutisse aux trois allures a, b, et c de la fig. 9.

Dans le tableau I, nous avons résumé la discussion complète. On voit aussi que pour chacune des conditions considérées par GERISCHER et MEHL (par exemple  $J_H < J_V$ ) on peut, suivant les valeurs des différents paramètres, obtenir chacune des trois allures possibles a, b, c du régime transitoire représenté sur la fig. 9.

Aussi, cette technique, comme celle du balayage linéaire de tension nécessite de nombreuses précautions et peut conduire à des interprétations erronées si celles-ci ne sont pas prises. Comme pour le balayage linéaire de tension, il est nécessaire de travailler avec des amplitudes faibles.

### (3) Méthode mise au point au laboratoire

Lorsque l'amplitude est faible, c'est-à-dire lorsque l'on s'approche des conditions de linéarité, il est alors possible d'interpréter les phénomènes transitoires à l'aide de la notion d'impédance. En effet, M. KEDDAM [76] a pu relier expérimentalement et théoriquement l'allure de la réponse  $I(t)$  d'une cellule à une impulsion de tension carrée, à celle du diagramme d'impédance obtenu par mesure directe de celle-ci à l'aide d'une tension sinusoïdale. Cela permet de réaliser en

Prévision de l'allure du régime transitoire  $I(t)$  pour le dégagement de l'hydrogène (mécanisme VOLMER-HORIUTI) d'après GERISCHER, mais, dans le cas d'un faible échelon de tension

Conditions sur les $\alpha$	Conditions sur les $J$	Conditions sur les $\eta$	Variation de $\theta$ avec $\eta$	Signe de $\Delta \theta$	Signe de $J_H - J_Y$	Type d'allure	Variation de $I(t)$	
$\alpha_1 = \alpha_2$	$J_{H,0} < J_{Y,0}$	$\eta < \eta_1$	$c' > 1/2$	0	-	a	c'	
	$J_{H,0} = J_{Y,0}$	$\eta = \eta_1$	$c' = 1/2$	0	0	a	c'	
	$J_{H,0} > J_{Y,0}$	$\eta > \eta_1$	$c' < 1/2$	0	+	a	c'	
$\alpha_1 > \alpha_2$	$J_{H,0} < J_{Y,0}$	$\eta < \eta_1$	$c' > 1/2$	-	-	c	/	
		$\eta = \eta_1$	$c' = 1/2$	-	0	a	c'	
	$J_{H,0} = J_{Y,0}$	$\eta > \eta_1$	$c' > 1/2$	0	-	+	b	/
		$\eta < \eta_1$	$c' < 1/2$	0	-	+	b	/
	$J_{H,0} > J_{Y,0}$	$\eta > \eta_1$	$c' < 1/2$	0	-	+	b	/
		$\eta < \eta_1$	$c' > 1/2$	0	-	+	b	/
$\alpha_1 < \alpha_2$	$J_{H,0} < J_{Y,0}$	$\eta > \eta_2$	$c' > 1/2$	+	-	b	/	
		$\eta = \eta_2$	$c' = 1/2$	+	-	b	/	
	$J_{H,0} = J_{Y,0}$	$\eta > \eta_2$	$c' > 1/2$	+	+	-	c	/
		$\eta < \eta_2$	$c' < 1/2$	+	+	0	a	c'
	$J_{H,0} > J_{Y,0}$	$\eta > \eta_2$	$c' < 1/2$	+	+	-	b	/
		$\eta < \eta_2$	$c' > 1/2$	+	+	-	b	/

chaque point de la courbe courant-tension une étude cinétique dont l'intérêt est primordial lorsqu'elle révèle l'existence de processus différents avec la tension. Cette technique est donc indispensable et complète le tracé des courbes courant-tension en permettant de délimiter les domaines où un seul type de réactions se déroule, ainsi que de confirmer l'hypothèse d'un mécanisme déterminé. En effet, le calcul de GERISCHER [14] permet également de calculer l'impédance à partir d'un modèle de réactions.

Donc si les tracés potentiocinétiques rapides avec balayage linéaire de tension, et dont l'intérêt qualitatif est grand, sont difficilement interprétables par eux-mêmes, par suite des grandes amplitudes utilisées, les tracés en régime d'impulsion de tension carrée de faible amplitude peuvent être interprétés en terme d'impédance et apportent ainsi de précieux renseignements sur les réactions se déroulant à l'électrode comme nous l'avons montré par ailleurs [57].

Nous terminerons en montrant à l'aide de quelques exemples tout l'intérêt des tracés potentiocinétiques qui comme il a été fréquemment souligné dans la littérature [68, 72, 74] ont généralement une très bonne reproductibilité et un caractère sélectif.

#### e) Exemples d'emplois de la méthode potentiocinétique

α) Cas du fer: Rappelons par exemple l'étude signalée plus haut [59] où l'application de la méthode potentiocinétique conjuguée avec l'observation microscopique simultanée nous a permis de caractériser avec certitude la formation sur la surface de cristaux biréfringents de  $\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . La vitesse de croissance de ces cristaux étant liée à celle du balayage, on a pu choisir les conditions permettant d'observer et de mesurer le

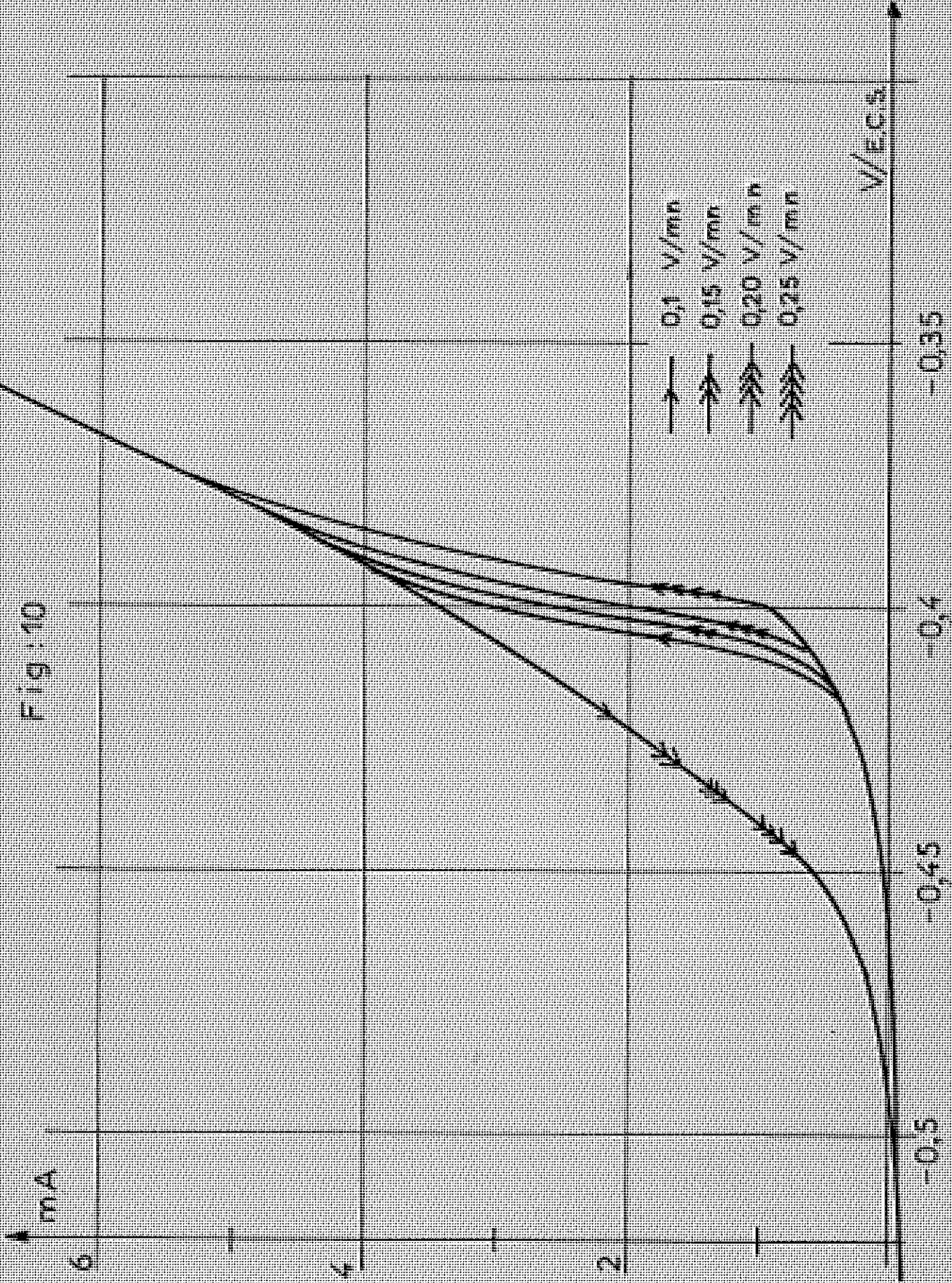
plus commodément possible les angles caractéristiques de ces cristaux [59]. Avec une vitesse de balayage suffisante, on observe même la persistance de ces cristaux jusqu'à l'apparition de la passivité sans empêcher toutefois cette dernière. Ce qui nous a permis d'affirmer que ces cristaux ne sont pas responsables de la passivité.

Le début de la courbe courant-tension anodique du fer au-delà du potentiel de corrosion présente également une région où l'état de l'électrode n'est pas non plus déterminé par la seule tension anodique. Il en résulte que les tracés effectués à tension croissante ou décroissante sont distincts, le tracé aller se situant au-dessous du tracé retour dans l'échelle des courants. L'existence de ce phénomène a été signalée il y a déjà longtemps dans la littérature [21] sous le nom d'hystérésis, mais depuis est restée controversée.

L'hystérésis n'est pas due à un phénomène de transport car la rotation de l'électrode ne modifie pas la courbe courant-tension dans ce domaine. La superposition d'impulsions carrées de tension confirme que le mécanisme de dissolution doit rester le même tout le long du cycle car l'allure du diagramme d'impédance reste le même.

Une étude potentiocinétique dans ce domaine de tensions nous a montré que la 1ère partie du tracé aller et la presque totalité du tracé retour ne dépendent que de la seule tension anodique, si la vitesse de tracé ne dépasse pas 1 V/mn environ. Tandis que la 2ème partie de la courbe courant-tension aller, pour laquelle on observe une grande pente, dépend de la vitesse du tracé (cf. courbes 1 à 4 de la fig. 10, tracées respectivement à 0,1, 0,15, 0,20 et 0,25 V/mn, en solution sulfurique normale à 25°C).

Fig:10



La pente de cette dernière branche ne semble pas devoir être interprétée selon la loi de Tafel, mais plutôt par la variation de la surface effective de l'anode par suite de la désorption de H adsorbé au cours du phénomène cathodique [77], se produisant dans un domaine restreint de tension. En effet, la pente est d'autant plus grande que la vitesse de balayage est plus faible. Nous donnerons dans la 3<sup>e</sup> partie une étude plus complète de ce phénomène, de son interprétation ainsi que des conséquences qui en découlent, en particulier la compréhension du mécanisme d'actions de certains inhibiteurs de la corrosion du fer.

### (3) Cas des aciers inoxydables:

Les aciers inoxydables austénitiques du type 18-8 dont l'intérêt sur le plan industriel est considérable, subissent en milieux très oxydants une importante corrosion intergranulaire. Il a été proposé de nombreuses modifications à leur composition déjà très complexe pour accroître leur résistance.

Un moyen d'étude de cette corrosion est le relevé de la courbe courant-tension en solutions sulfuriques dans le domaine de la transpassivité qui correspond à des conditions fortement oxydantes. Dans ce domaine, la courbe courant-tension présente en général un maximum suivi d'une décroissance du courant appelée "passivité" secondaire à laquelle succède le dégagement d'oxygène.

Cette limitation du courant n'est pas due à la diffusion, comme l'emploi de l'électrode tournante l'a confirmé, mais explique que les conditions stationnaires soient difficiles à atteindre.

L'étude potentiocinétique de nombreuses nuances d'aciers inoxydables [78, 79] nous a montré que pour une vitesse de balayage déterminée, une très faible

variation de la teneur en l'un des constituants (souvent présent en quantités très faibles, comme le carbone) suffit à changer l'allure de la courbe courant-tension. Par exemple, la passivité secondaire peut disparaître. Nous verrons plus en détail dans la 5ème Partie les renseignements que cette méthode nous a fournis sur le mécanisme de dissolution dans ce domaine. Nous soulignerons seulement ici la possibilité de distinguer à l'aide de tracés potentiocinétiques deux nuances d'acier ou de nickel dont les compositions ne diffèrent que de quelques fractions de % sur la teneur d'une des impuretés, par exemple le carbone [79, 80]. C'est pourquoi ces tracés tendent à devenir dans les laboratoires métallurgiques une méthode d'essai rapide.

Cependant, dans tout ce qui précède, nous avons considéré la tension de l'électrode étudiée indépendamment des erreurs qu'introduit sa mesure. Nous allons voir maintenant dans la deuxième partie de ce chapitre que cette tension ne peut être mesurée directement sans faire une erreur due à la chute ohmique dans l'électrolyte, puis nous décrirons l'appareillage mis en oeuvre pour la correction de celle-ci, ainsi que les inconvénients qui résultent de la présence de ce terme ohmique.

#### IV - CORRECTION DE LA CHUTE OHMIQUE.

##### a) Principe de la mesure de la tension d'une électrode.

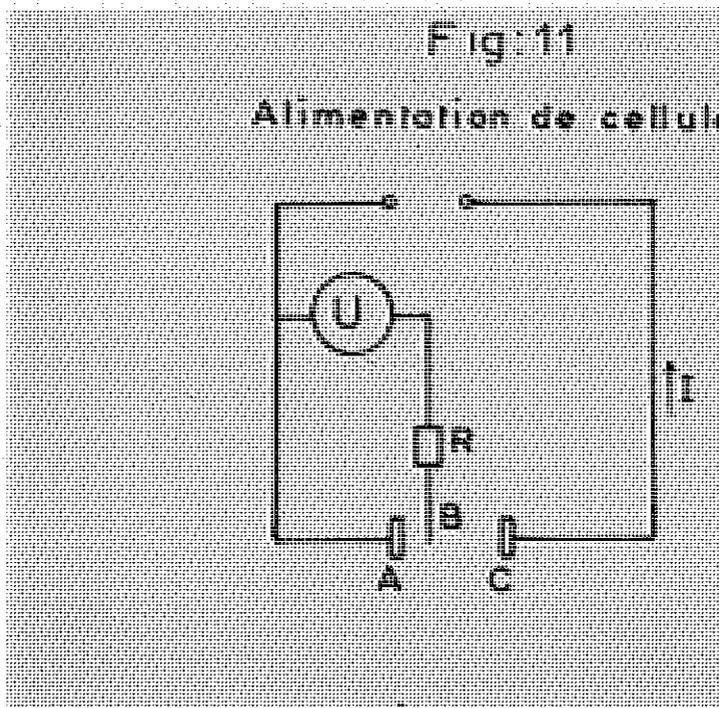
Dans une cellule d'électrolyse, la différence de potentiel entre une des électrodes et l'électrolyte, c'est-à-dire la tension que l'on considère dans les relations électrochimiques, et qui se localise pratiquement à l'interface électrode-électrolyte ne peut être mesurée directement.

En effet, le potentiel de la solution ne peut être connu et l'on doit introduire une ~~électrode~~ électrode auxiliaire, qui présente elle aussi un interface où se localise une tension. Cependant, certaines électrodes dites de "référence" sont conçues de telle façon, qu'à condition de ne pas débiter de courant, leur tension d'interface soit reproductible et constante. Mais en général, on ne peut pas introduire directement ces électrodes dans l'électrolyte. On doit utiliser une solution intermédiaire et le contact avec l'électrolyte est réalisé grâce à un pont terminé par une sonde. On néglige en première approximation la différence de potentiel dans les ponts et la sonde, qui ne doit pas dépasser quelques mV. Une erreur, plus importante en général, s'introduit du fait que l'on ne peut mettre la sonde directement au niveau de l'interface métal-électrolyte et que lorsqu'un courant traverse la cellule il s'établit une répartition des potentiels dans l'électrolyte.

La fig. 11 montre le principe d'une telle mesure. Lorsque l'on réunit l'électrode étudiée A à l'électrode de référence R par l'intermédiaire d'un voltmètre très résistant (électronique par exemple) la tension mesurée

$$U = V_A - V_R + V_{A-B} \quad (\text{II},9)$$

$V_A$  est la tension que l'on cherche à mesurer,  $V_R$  la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'extrémité B de la sonde,  $V_{A-B}$  est la différence de potentiel dans l'électrolyte, entre B et l'interface A.



Ce terme  $V_{A-B}$  qui est la chute de tension mesurée le long d'une ligne de courant est donc proportionnelle à l'intensité  $I$  traversant la cellule, on peut donc écrire:

$$V_{A-B} = RI \quad (II,10)$$

$R$  dépend évidemment de la géométrie de la cellule mais varie proportionnellement à la résistivité de l'électrolyte. La quantité  $V_A - V_R$  est la différence de potentiel de l'électrode par rapport à la référence et on a ainsi en l'appelant  $V$

$$U = V + RI \quad (II,11)$$

Le potentiel absolu de l'électrode de référence n'étant pas connu, on mesure donc  $V$  à une constante près. De plus, d'après (II,11) on voit qu'il s'introduit

un terme d'erreur  $RI$  dans la mesure de  $V$ , qui n'est nul que pour  $I = 0$  à moins que  $R$  puisse être réduit à une quantité négligeable. De cette alternative résultent deux méthodes de mesure de la tension  $V$  d'une électrode.

b) Méthode directe:

Elle consiste à réduire  $R$ . Pour une solution donnée  $R$  sera d'autant plus petit que la sonde sera plus près de l'interface. Mais si la sonde est trop rapprochée, elle constituera un écran électrique. Pour minimiser cet effet il faut utiliser un capillaire. Ce phénomène a été signalé en 1952 par BARNARTT [81]. Cet auteur a étudié la disposition des lignes de courant et des équipotentiels sur différents modèles de cellules. Il a évalué la distance minimum à laquelle on peut approcher une sonde de l'interface à 4 fois le rayon du capillaire servant de sonde. Dans une publication ultérieure [82], il précise que l'on doit considérer dans ce calcul le rayon extérieur du capillaire. Le rayon intérieur n'étant pas plus des  $2/3$  du précédent, c'est en fait six fois le rayon intérieur qu'il faut prendre comme distance minimum.

Le rapprochement de la sonde au-delà de cette limite a pour effet de resserrer les équipotentiels de sorte qu'on ne gagne rien, par contre on perturbe le champ électrique au voisinage de l'électrode. PIONTELLI et al. [83], pour éviter cet effet perturbateur, ont proposé de faire déboucher la sonde latéralement, dans le plan même de l'interface. Ceci permet de réduire  $R$  considérablement. Malheureusement, par suite des difficultés techniques de réalisation, cette méthode, envisagée également au laboratoire [84], a été pratiquement abandonnée. PIONTELLI reconnaît d'ailleurs [85] que la méthode échoue lorsque l'électrode est recouverte d'une couche solide résistante.

Dans une variante de la méthode directe, on extrapole à zéro la tension mesurée en fonction de l'éloignement de la sonde [86]. Mais cette extrapolation pour être rigoureuse nécessite une cellule parfaitement symétrique et l'assurance d'une répartition uniforme et régulière des lignes de courant jusqu'au voisinage immédiat de l'électrode. Il n'est malheureusement pas possible de s'en assurer directement comme l'a montré BARNATT [82]. Aussi, comme le remarque LE BOUCHER [87], on doit donc extrapoler à partir de valeurs souvent très éloignées de la tension réelle, ce qui rend celle-ci imprécise. A titre d'exemple, on peut citer RICHESON et EISENBERG [88] qui ont montré que pour une densité de courant de  $0,7 \text{ A/cm}^2$  on peut commettre facilement, avec la méthode d'extrapolation, une erreur de  $0,5 \text{ V}$  sur la tension mesurée.

Donc faute de pouvoir réduire le terme  $RI$  il faut le mesurer afin d'en faire la correction. D'après (II,11)  $U = V$  pour  $I = 0$ , nous allons voir maintenant comment il est possible de mesurer à courant nul une tension à laquelle correspond un courant  $I$ .

c) Méthode de coupure du courant.

Depuis longtemps on avait remarqué que la présence de produits de réaction (bulles, couches, etc,..) sur l'électrode risquait de perturber les mesures de tension en régime stationnaire. Aussi avait-on été amené à utiliser un interrupteur coupant et rétablissant périodiquement le courant. Dès 1923, GLASSTONE [89] signalait que la tension mesurée dans ces dernières conditions n'était identique à la valeur stationnaire que pour les bas courants et que l'écart était proportionnel au courant. Il attribuait alors ce phénomène à un effet d'induction.

Il semble que c'est HICKLING qui a le premier [90] appliqué cette méthode à la détermination

de la tension de l'électrode par correction du terme ohmique. Comme le remarque SCHWENK [91, 92] qui a traité en détail ce problème, la méthode est basée sur le fait que la constante de temps  $\tau$  d'une résistance pure est très faible. D'après FALK et LANGE [93]

$$\tau = 0,89 \cdot 10^{-13} \epsilon \rho \quad (\text{II}, 12)$$

où  $\epsilon$  et  $\rho$  sont respectivement la constante diélectrique et la résistance spécifique de la couche solide ou liquide, qui au voisinage de l'électrode est responsable de la chute ohmique.

Par conséquent, lorsqu'on coupe le courant suffisamment rapidement, la tension d'origine ohmique disparaît avant la tension d'origine électrochimique et l'observation de la variation de potentiel de l'électrode avec le temps sur un oscilloscope à large bande passante, permet de distinguer ces deux tensions si la dernière se comporte comme ayant une constante de temps au moins trente fois plus grande que celle de la tension ohmique [91].

La coupure du courant doit se faire suffisamment rapidement pour qu'au moment où le courant  $I = 0$ , la tension d'origine électrochimique n'ait pu varier notablement et que sa valeur puisse être réellement mesurée. A cet effet, il est commode de pratiquer la coupure en régime périodique, de période  $T$ . Le courant étant coupé pendant une demi-période, puis rétabli, il doit avoir retrouvé sa valeur stationnaire à la fin de la 2ème demi-période. Les interrupteurs mécaniques classiques ayant des temps de coupure de  $10^{-3}$  s. environ, HICKLING [90] dès 1937 a proposé un interrupteur électronique coupant en  $10^{-5}$  s. avec une récurrence de 100 Hz.

Le principe de cette méthode prête à critique. Couper périodiquement le courant peut présenter des inconvénients. Dans le cas favorable de la transpassivité du chrome en solutions sulfuriques, pour une fréquence de coupure de 0 à 100 Hz, la valeur atteinte par le courant juste avant la coupure reste très voisine de celle obtenue en l'absence de coupure [70]. Il peut arriver que le potentiel mesuré dans ces conditions corresponde à un pseudo-équilibre différent des conditions stationnaires. Cette difficulté a depuis longtemps été reconnue au laboratoire, et on avait pensé à réaliser une coupure unique [94, ]. Mais cette solution, préconisée depuis par LE BOUCHER [87] présente l'inconvénient d'être délicate à mettre en oeuvre. La solution que nous avons adoptée au laboratoire consiste à ne couper le courant que pendant une très faible fraction de la période (moins de 1 %, ) de sorte que la surtension de l'électrode n'ait pas le temps de varier de façon appréciable et la mesure est réalisée dans des conditions pratiquement potentiostatiques. Nous verrons au paragraphe suivant les détails de l'appareillage, nous dirons simplement ici que le relais électromécanique utilisé coupe en moins de  $10^{-8}$  s. et qu'il s'adapte au circuit potentiostatique à condition que le potentiostat supporte un régime périodique de coupure et de rétablissement du circuit.

Signalons enfin les limitations de la méthode. Toujours d'après LE BOUCHER [87] lorsque l'on coupe le courant, la décharge des diverses capacités que comporte la cellule et le montage, chargées à la tension U, peut introduire une variation transitoire, de constante de temps intermédiaire entre celle de la résistance ohmique et celle de la surtension. Cependant si le potentiostat est bien conçu et le montage soigné, cette erreur reste

faible devant la précision générale de lecture. En effet outre l'erreur relative de lecture qui peut atteindre 2%, l'extrapolation de la courbe de décroissance de la tension  $V$  à  $t = 0$  et sa séparation d'avec  $RI$  est toujours délicate car elle n'est pas linéaire. C'est la principale difficulté comme l'a souligné SCHWENK [91] surtout lorsque les constantes de temps respectives sont très voisines ce qui a lieu en particulier dans le cas où une couche recouvre l'électrode, auquel cas  $\epsilon$  et  $\sigma$  figurant dans (II, 12) sont respectivement très petits et très grands. Mais à ce moment la mesure de  $V$  n'a plus tellement de sens.

d) Méthode d'impédance.

La mesure de l'impédance de la cellule d'électrolyse offre une autre méthode indirecte de séparation de la surtension électrochimique d'avec le terme ohmique. Il a été mis au point au laboratoire une méthode permettant de déterminer l'impédance de la cellule d'électrolyse dans un large domaine de fréquences [75, 76, 95]. D'après les résultats ainsi obtenus, l'impédance de la cellule présente un caractère capacitif pour une fréquence supérieure à quelques kHz. La valeur diminue rapidement lorsque l'on élève la fréquence, et si celle-ci reste cependant suffisamment basse pour qu'au sein du liquide on puisse négliger les courants de déplacement devant ceux de conduction, on ne mesure alors que la résistance de l'électrolyte (ou éventuellement d'une couche).

Si de plus on utilise une cellule suffisamment dissymétrique (cf. paragraphe suivant) pour que l'impédance de la contre électrode puisse être négligée, on mesure alors le terme  $R$  cherché. Nous avons utilisé cette dernière méthode concurremment avec la précédente afin de recouper nos résultats.

e) Compensation de la chute ohmique.

Signalons enfin que certains auteurs ont essayé de compenser la chute ohmique [96, 97]. Dans les deux cas envisagés cette compensation nécessite la détermination de la valeur R. Cette valeur sert dans le 1er cas à équilibrer un pont [96] et la méthode ne s'applique pas à un montage potentiostatique; dans le 2ème cas, pour l'appliquer à un tel montage, BONNEMAY et al. [97] utilisent un transformateur. Mais comme le remarque M.L. BOYER [98] la présence d'un circuit supplémentaire modifie l'équation de la fonction de transfert global de l'ensemble potentiostat-cellule. Par ailleurs, cette méthode est inapplicable pour une compensation permanente de la chute de tension ohmique puisque le transformateur ne transmet pas la composante continue. De toutes façons, la valeur R de la résistance ohmique ne peut avec certitude être considérée comme fixe, tout au moins au voisinage de l'électrode, elle est sous la dépendance des produits de réaction et de l'état de surface. Aussi est-il préférable de la mesurer dans chaque cas.

On considère souvent dans la littérature que l'influence de la chute ohmique est négligeable, si les courants sont suffisamment faibles. De nombreux auteurs se limitant volontairement à ces conditions pensent ainsi éviter d'avoir à en tenir compte. Aussi nous pensons qu'il n'est pas superflu, en terminant ce paragraphe, d'insister sur les inconvénients qui résultent de la présence de ce terme ohmique.

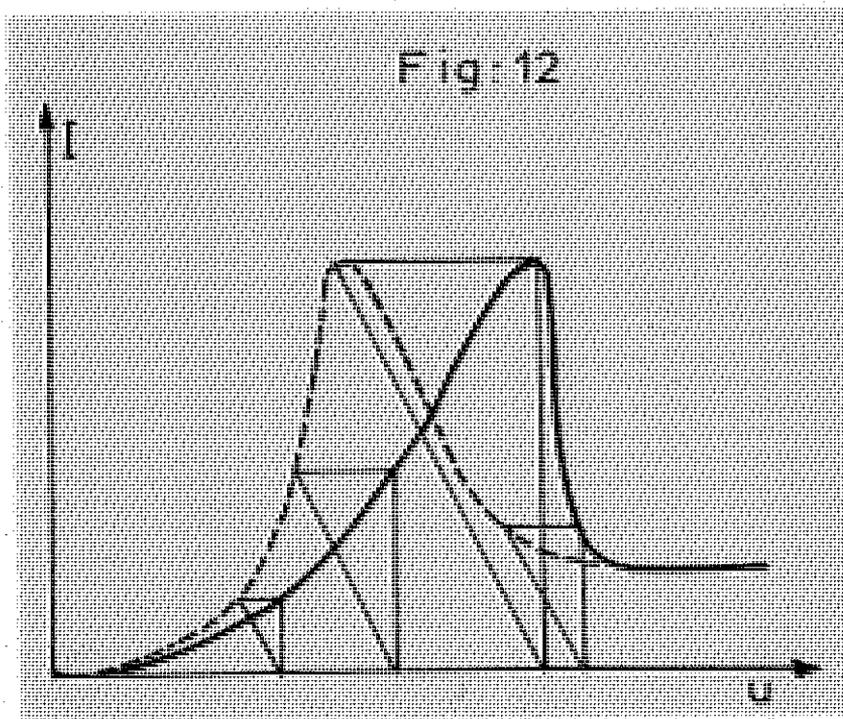
f) Influence du terme ohmique sur les résultats.

Il est bien évident d'après (II,11)  
 $U = V + RI$  que l'erreur commise sur V est d'autant plus

faible que  $I$  est plus petit. Cependant, il est faux de croire qu'elle puisse être négligée.

De plus, dans le domaine où les courants sont faibles, il arrive souvent que la variation du courant mesuré ne représente pas celle de la densité de courant, comme nous le verrons dans les chapitres suivants.

POWELL et REYNOLDS [99] ont montré en effet que même dans le cas de la polarographie, où les courants sont très faibles (mais  $R$  assez grand en général), la forme des vagues polarographiques était modifiée par suite du terme ohmique. Ces auteurs précisent le sens de la déformation (cf. Fig. 12 où la courbe pointillée est la courbe réelle, corrigée de la chute ohmique).



Leur conclusion est évidemment applicable aux courbes courant-tension. D'après la fig. 12 on voit ainsi que dans les branches de la courbe où la pente est positive

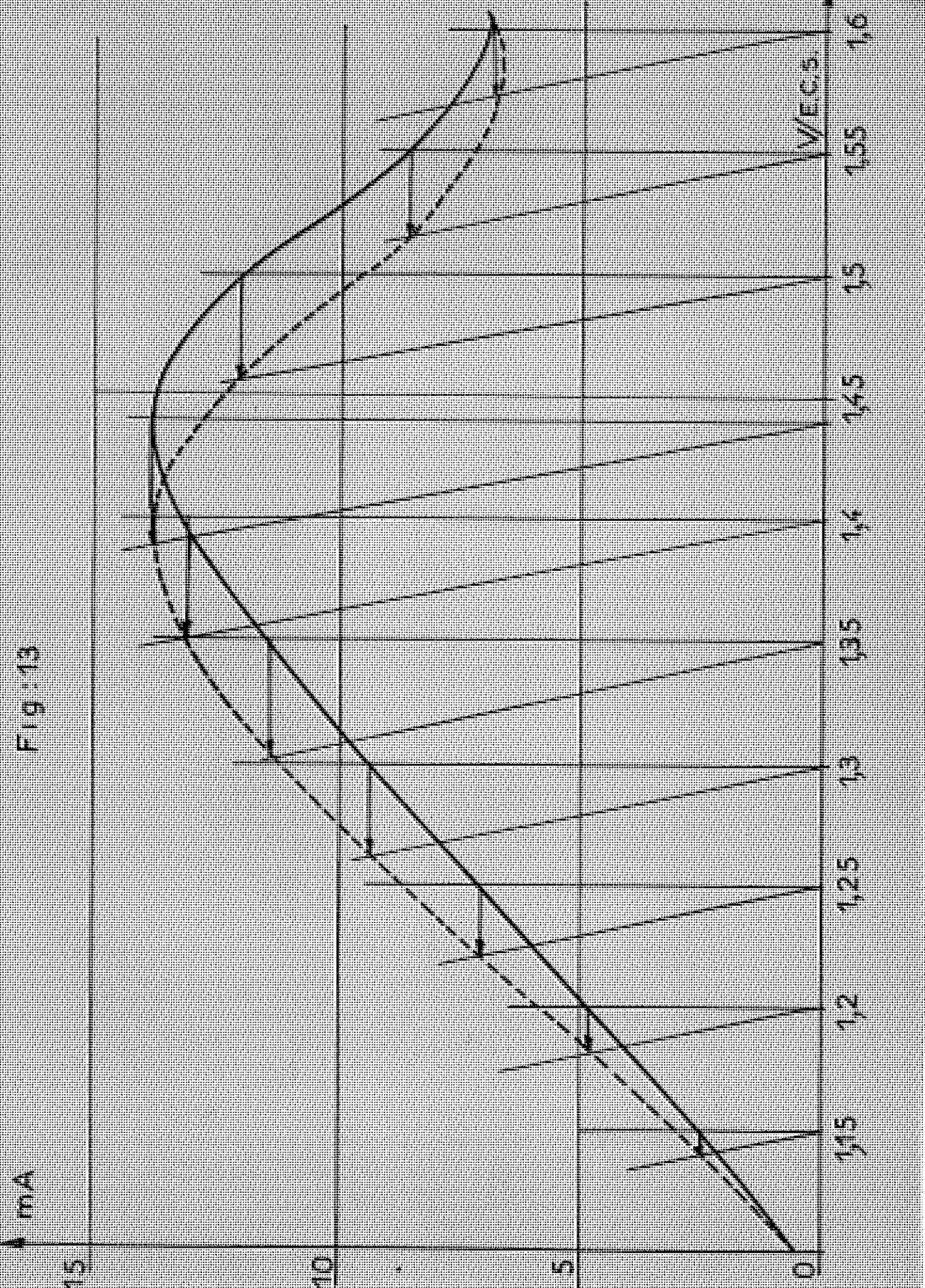
c'est-à-dire où  $V$  et  $I$  varient dans le même sens, la caractéristique relevée a une pente plus faible que la caractéristique réelle. Pour les pentes "négatives" c'est le contraire. Ce résultat peut être exprimé sous forme mathématique [70]

Si  $I = f_1(U)$  et  $I = f_2(V)$  sont les équations respectives des courbes pleines et pointillées de la fig. 12 en dérivant par rapport à  $V$  et en utilisant (II, 11) on obtient:

$$\frac{1}{f_1'} = R + \frac{1}{f_2'} \quad (\text{II, 13})$$

Ce résultat montre ainsi que dans le cas de la pente positive, la pente de la courbe expérimentale est toujours inférieure à celle de la courbe réelle et et qu'elle ne peut pas dépasser la valeur  $1/R$ ; on voit donc que pour  $R$  donné, l'écart des deux pentes croît avec  $f_2'$ . Pour illustrer tout ceci, nous allons donner deux exemples tirés de nos résultats expérimentaux. Nous avons vu fig. 1 et 8 que dans la région de transpassivité, l'allure de la courbe est celle d'une vague polarographique, mais avec de bien plus forts courants. La fig. 13 représente la courbe courant-tension en transpassivité d'un acier inoxydable du type 18-10 (vitesse 0,36 V/mn, tracé aller). Dans une solution aussi conductrice que  $H_2SO_4$ , 1N à  $t^\circ$  ambiante, la résistance ohmique dans nos conditions d'expérience est encore de  $4 \Omega$  (pour une surface géométrique de  $0,2 \text{ cm}^2$ ). On a indiqué sur la figure la correction graphique de la chute ohmique qui donne la courbe réelle (en pointillés). On remarquera que le potentiel du maximum se déplace de près de 55 mV par suite de la correction. Aussi lorsque l'on néglige de corriger la chute ohmique, on doit être très prudent sur la signification

Fig:13



accordée à de tels potentiels. Nous pensons par exemple aux interprétations thermodynamiques de potentiels tels celui de Flade et également au déplacement de potentiel en fonction de paramètres expérimentaux toutes les fois que les points comparés correspondent à des courants différents. Ainsi par exemple, lorsque l'on fait varier le pH de la solution ou sa température.

Dans ce dernier cas, outre la variation du courant avec la température, il faut tenir compte de celle de la résistivité de l'électrolyte. L'énergie d'activation de la conductibilité de l'électrolyte est considérablement plus faible en général que celle du processus électrochimique. Il en résulte une erreur lorsque l'on cherche à déterminer cette dernière à partir des résultats expérimentaux [100].

En effet, un calcul analogue à celui conduisant à (II,13) permet de comparer les énergies d'activation obtenues respectivement avec la courbe expérimentale ( $E_u$ ) et avec la courbe corrigée  $E_v$ :

Partant de

$$E_u = - \left[ \frac{\partial \text{Log } I}{\partial 1/T} \right]_u$$

on arrive à l'expression

$$E_u = E_v - \frac{RT^2}{I} \int_2' \frac{d(RI)}{dT} \quad (\text{II, 14})$$

L'énergie d'activation de la conductibilité étant faible, RI croît avec T et le second membre étant la différence de deux termes positifs si  $f_2'$  est également positif,  $E_u$  est donc plus petit que  $E_v$ . Ce phénomène est particulièrement net lorsque l'allure de la courbe est exponentielle, comme dans le cas de la transpassivité du chrome [70] ou celui de

l'activité du fer, dans ces deux cas l'erreur due à la chute ohmique est considérable (cf. fig. 14). Il s'agit d'un fer polycristallin (origine Johnson-Matthey) l'électrode tournant à 2000 T/mn, l'électrolyte est  $H_2SO_4$ , 1N à 25°C.

Pour confirmer ceci, et vérifier la validité de nos méthodes, nous avons mesuré la variation de la résistance ohmique R, ainsi que celle de la résistivité  $\rho$  de l'électrolyte, en fonction de la température dans le cas de l'acide sulfurique normal.

Ces mesures effectuées dans les conditions de polarisation de la fig. 14 sont rassemblées sur la fig. 15 où on a porté Log R et Log  $\rho$  en fonction de  $1/T$ . On obtient ainsi trois droites correspondant à la relation d'Arrhénius  $\rho = k e^{-E/RT}$

Puisque leur équation est de la forme

$$\text{Log } R = \frac{1000 k}{T} + C \quad (\text{II, 15})$$

la droite 1 est relative à R mesuré à l'aide de coupures

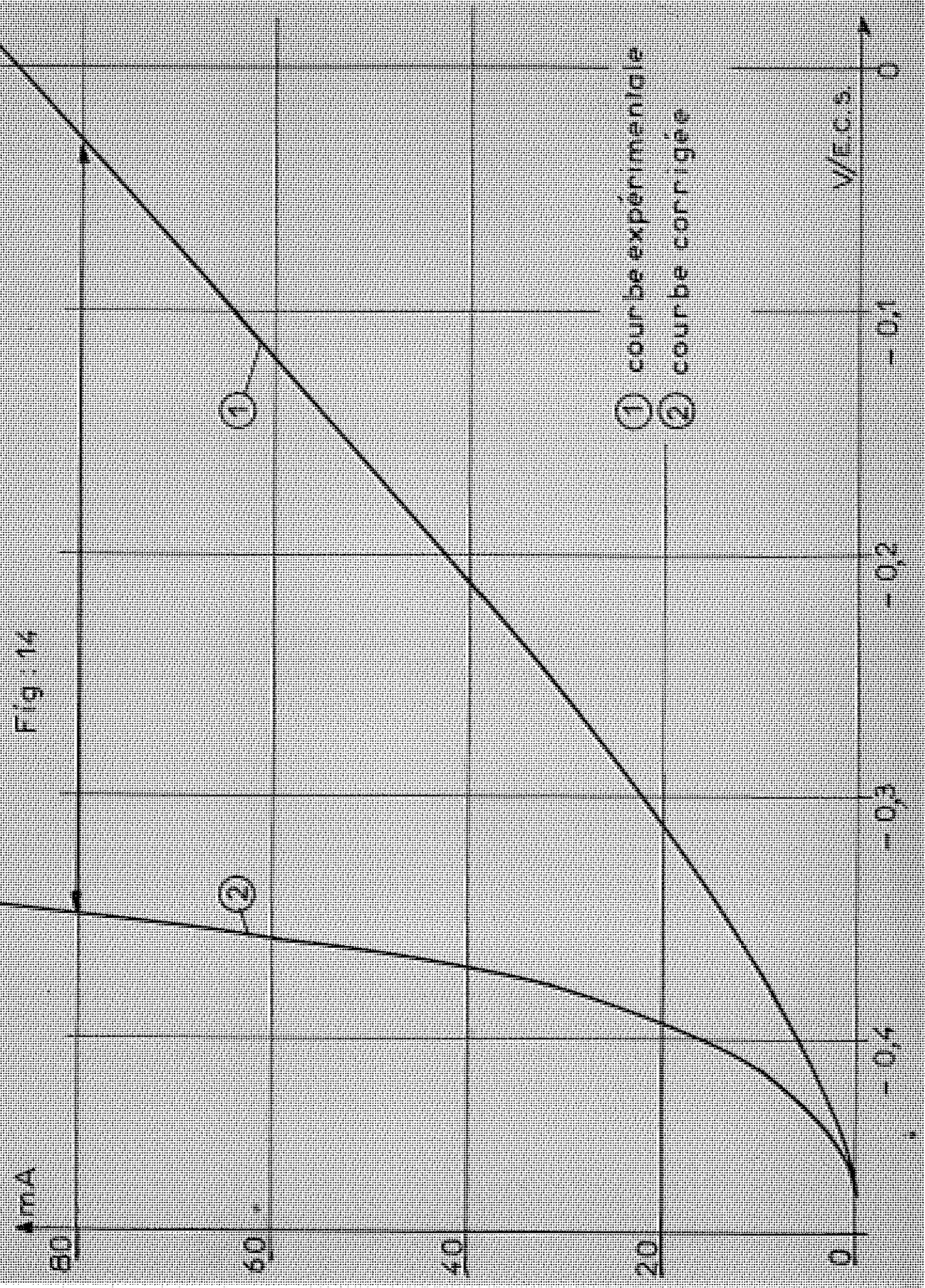
la droite 2 est relative à R mesuré par impédance enfin la droite 3 est relative à  $\rho$  mesurée avec une cellule de conductibilité.

Ces trois droites sont sensiblement parallèles. Leur pente<sup>k</sup> fournit une évaluation de l'énergie d'activation apparente A de la conductibilité de l'électrolyte (solution  $H_2SO_4$ , 1N) en prenant  $A = 2k/0,43$  [60] on a

$$\text{Log } R = \frac{215 A}{T} + C^t \quad (\text{II, 15}')$$

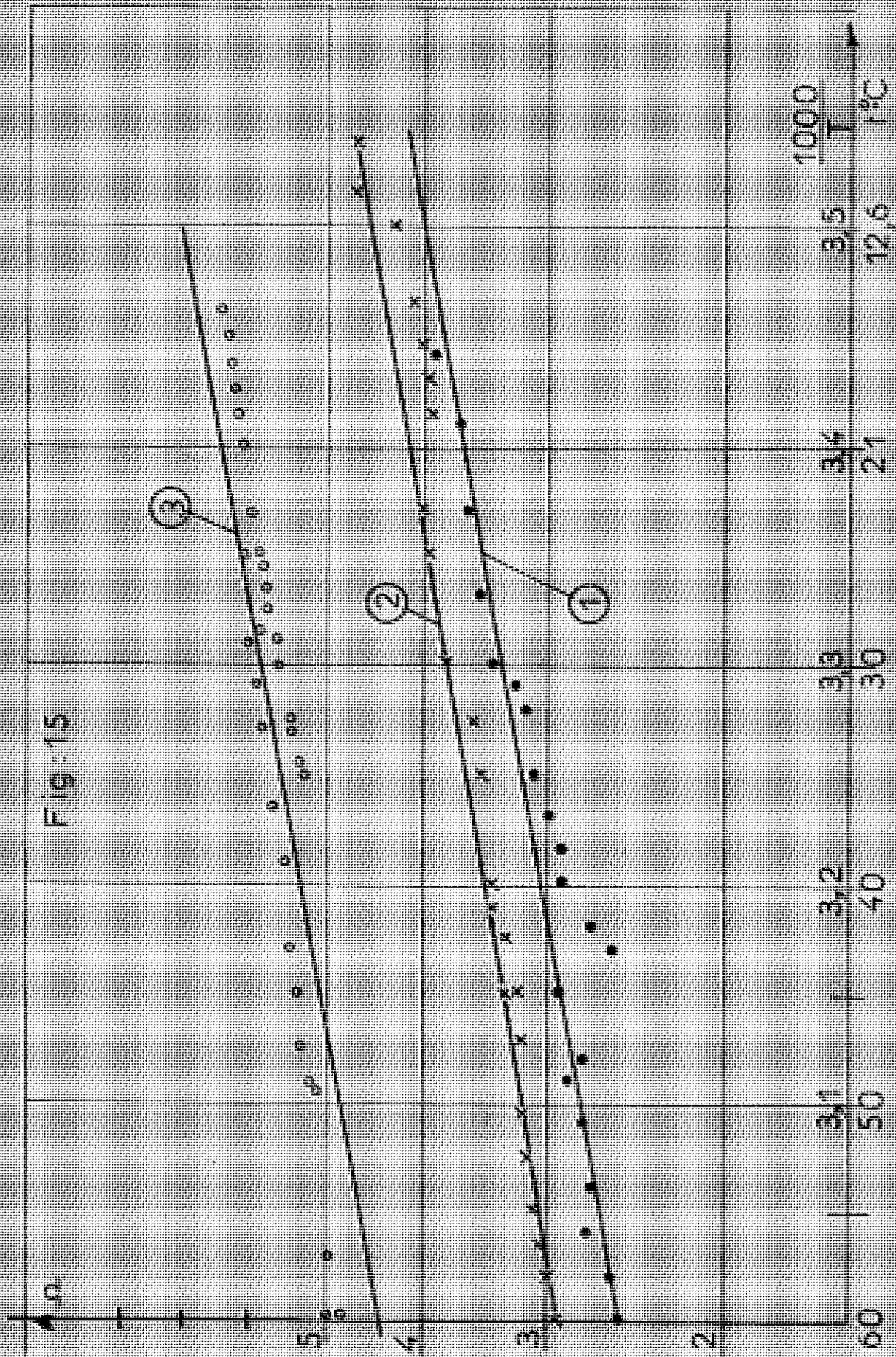
où A est exprimée en Kcal/mole; on trouve une valeur de A comprise entre 1,5 et 2 Kcal/mole.

Fig : 14



- ① courbe expérimentale
- ② courbe corrigée

Fig. 15



Ceci confirme que la grandeur que nous mesurons est bien une résistance due à l'électrolyte, ce que nous avons déjà vérifié en faisant varier la concentration de l'acide [70].

Sur la fig. 15, on voit également qu'à 25°C, pour la solution et la cellule utilisées, la chute ohmique correspond à une résistance de  $4\Omega$ , pour une résistivité de  $6\Omega\cdot\text{cm}$ . La surface de l'électrode étant de  $0,2\text{cm}^2$ ,  $R$  équivaut à la résistance d'une colonne d'électrolyte, de base  $0,2\text{cm}^2$  et de hauteur

$$h = \frac{4 \times 0,2}{6} \approx 1,3\text{mm}$$

On voit ainsi que la chute ohmique est bien localisée au voisinage immédiat de l'électrode (la cellule étant dissymétrique). Si l'on voulait appliquer la méthode directe, selon les conditions de BARNAYT [82], il faudrait pour réduire seulement de moitié la chute ohmique approcher à  $0,6\text{mm}$  de l'électrode un capillaire de diamètre extérieur inférieur à  $0,3\text{mm}$ , ce qui n'en vaudrait pas la peine.

Une autre influence de la chute ohmique apparaît dans le principe de la régulation potentiostatique. En effet, comme l'a montré M.L. BOYER [98], le potentiostat nécessite l'emploi d'une sonde que l'on ne peut approcher de l'électrode; par suite, seule la tension au bout de la sonde est régulée, et non pas rigoureusement celle de l'électrode. Il en résulte une cause d'instabilité qui, dans certains cas et pour certaines valeurs de la résistance ohmique, peut conduire à la suppression brutale de la régulation. En effet, reprenons le schéma de principe de l'ensemble cellule-potentiostat qui ne peut pas être dissocié [98]. Soient  $E$ ,  $\rho$  la f.e.m. et la résistance

interne du générateur que constitue le potentiostat. On peut écrire d'après le schéma de la fig. 16 sur laquelle on a représenté la cellule à l'aide de deux dipôles

$$E = \rho I + U + U' \quad (\text{II}, 16)$$

où U a été défini plus haut, les indices (') sont relatifs au dipôle constitué par la contre-électrode. On peut écrire (II,16) sous la forme:

$$I = \frac{E - U}{\rho + R' + \frac{V'}{I}} \quad (\text{II}, 17)$$

Si  $I = f_1(U)$  est l'équation de la caractéristique courant-tension apparente, représentée sur la fig. 17, la condition graphique de stabilité du système est remplie si le second membre de (II,17) et  $f_1(U)$  n'ont qu'un point d'intersection pour chaque valeur de I.

Etant donné l'allure de  $f_1(U)$ , il faut pour que cette condition soit remplie que

$$\rho + R' + \frac{V'}{I} \stackrel{\sim}{=} 0 \quad (\text{II}, 18)$$

La droite de charge  $\Delta$  est ainsi maintenue verticale. Cependant, si on considère maintenant la fig. 18 sur laquelle  $\Delta'$  et  $f_2(V)$  sont tous deux corrigés de la chute ohmique, la nouvelle droite de charge  $\Delta'$  a pour pente  $1/R$ .

Lorsque la caractéristique réelle  $I = f_2(V)$  présente une région dont la pente négative est supérieure à  $1/R$  (c'est le cas de la fig.18 ), la régulation du système ne sera plus partout assurée. En outre, la caractéristique réelle dans sa partie comprise entre B et C ne pourra plus être obtenue par simple correction de la courbe expérimentale. En effet, puisqu'à partir du point B

Fig : 16

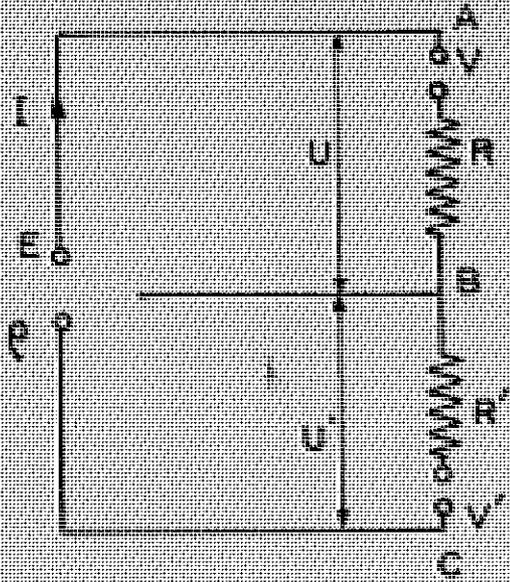


Fig : 17

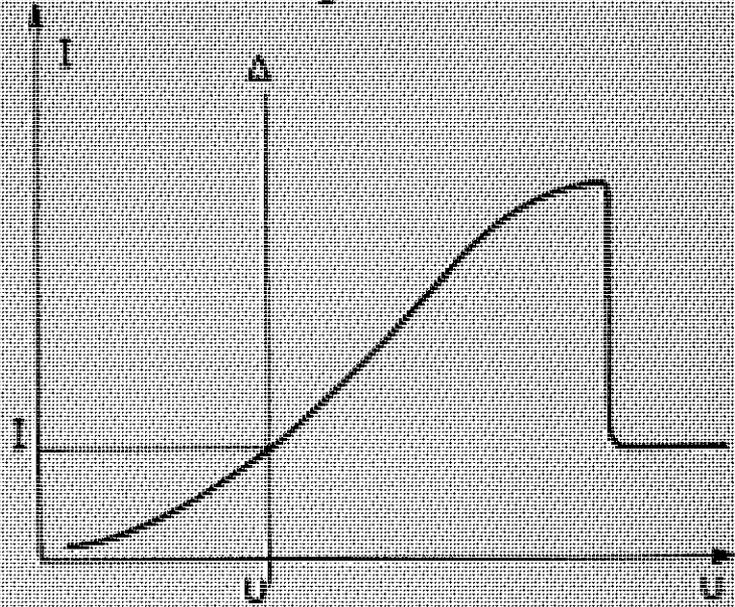
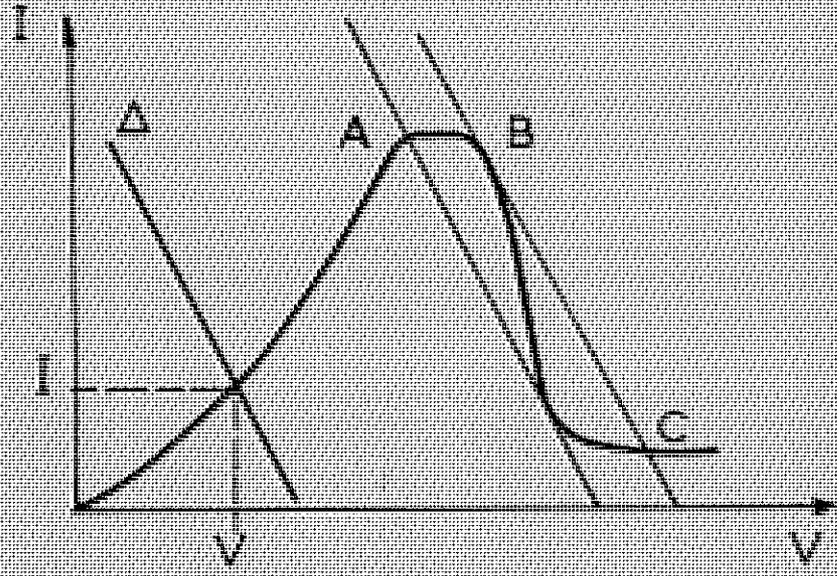


Fig : 18



(cf. fig. 18) la pente de la courbe vraie est supérieure à  $1/R$ , la courbe expérimentale devrait présenter un retour en arrière [101]. Or le principe même de la méthode de tracé impose une augmentation continue de la tension  $U$ . Aussi observe-t-on seulement une chute brutale du courant tandis que le potentiel n'est plus régulé. Comme la variation brutale de courant s'accompagne nécessairement de modifications au voisinage de l'électrode, des oscillations périodiques de tension et de courant peuvent s'entretenir dans toute la région allant de A à C. C'est le cas par exemple du fer au potentiel de Flade [101] ou de la passivation du nickel en solutions sulfuriques très concentrées [102].

Une autre conséquence liée au fait que le potentiostat ne régule pas la tension de l'électrode elle-même, est illustrée par les fig. 19 et 20. Sur ces figures, nous avons porté à la fois la variation avec le temps de la tension  $U$  imposée au potentiostat (variation linéaire); et la variation réelle de la tension  $V$  de l'électrode, résultant de la relation (II, 11). L'écart entre les deux dépendant de l'allure de la caractéristique; la fig. 19 correspond au cas de la fig. 13, la fig. 20 à celui de la fig. 14.

Ainsi la variation imposée à la tension réelle de l'électrode est loin d'être linéaire. Elle s'en écarte d'autant plus que la correction est plus grande; c'est le cas de la fig. 20. On voit donc la prudence que l'on doit avoir lorsque l'on fait intervenir la vitesse de polarisation  $dV/dt$  pour interpréter quantitativement les courbes potentiocinétiques (cf. par exemple, le calcul de capacité différentielle présenté page 56).

## V - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

### a) Cellule d'électrolyse.

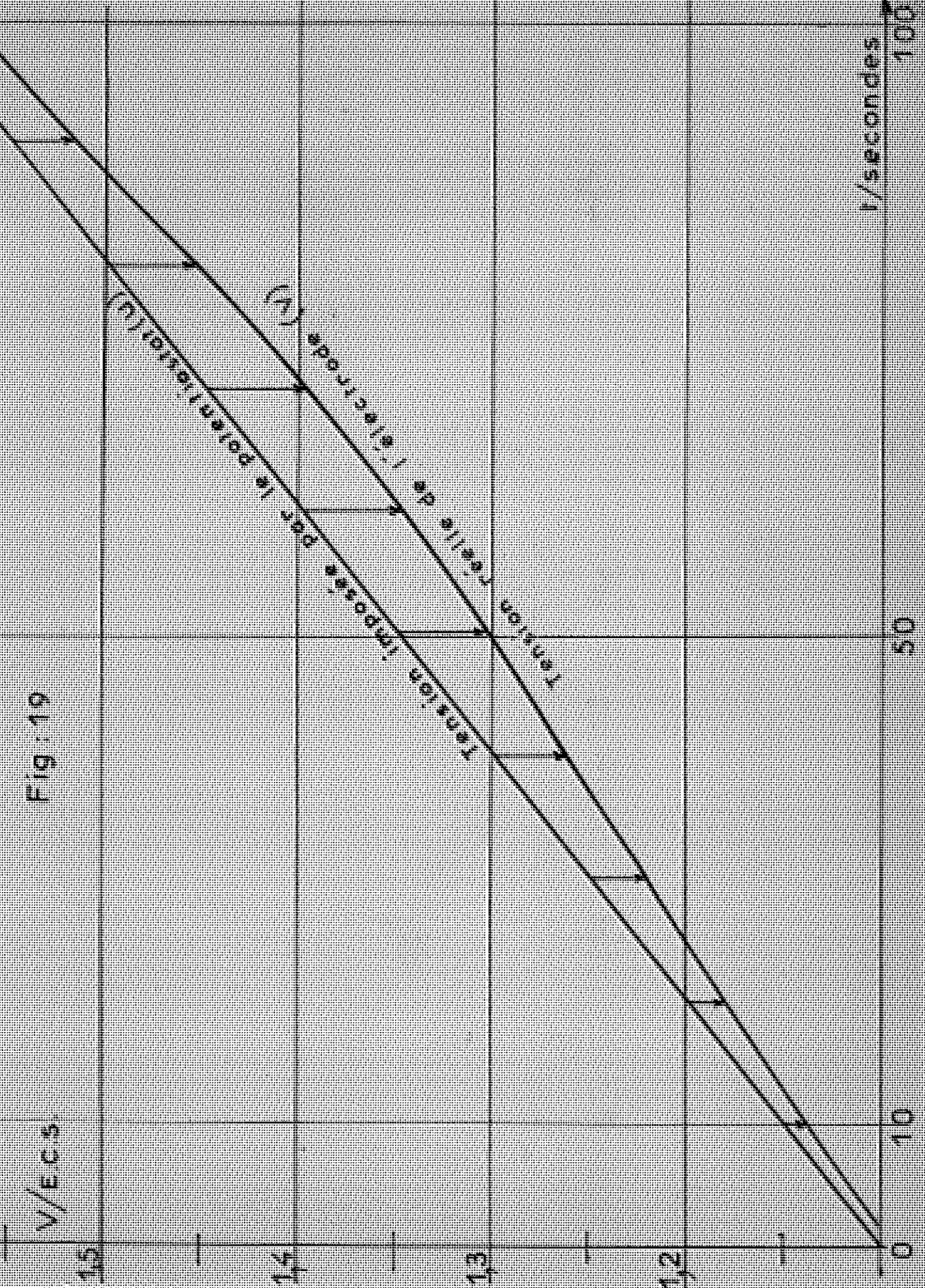
La cellule que nous avons utilisée et qui est couramment employée au laboratoire est de forme cylindrique à axe vertical, les surfaces respectives des deux électrodes en font une cellule dissymétrique.

#### α) Electrode de travail:

L'électrode de travail est en général constituée d'un cylindre du métal étudié, dont l'axe est disposé verticalement. La section qui constitue la partie utile de l'électrode est horizontale (fig. 21). Lorsque l'électrode est maintenue fixe, la surface utile est orientée vers le haut. Cette disposition ne favorise pas l'établissement de conditions naturelles de convection, puisque parmi les forces de volume, la pesanteur est une des plus importantes. Mais elle présente l'avantage de permettre l'observation facile de l'électrode. Il est même possible de réaliser l'observation microscopique, au cours même de l'électrolyse par immersion directe de l'objectif d'un microscope métallographique non inversé. Cette technique que nous avons fréquemment utilisée [59, 78] a été mise au point par M. FROMENT [56, 103] au laboratoire et permet d'utiliser un grossissement de l'ordre de 700.

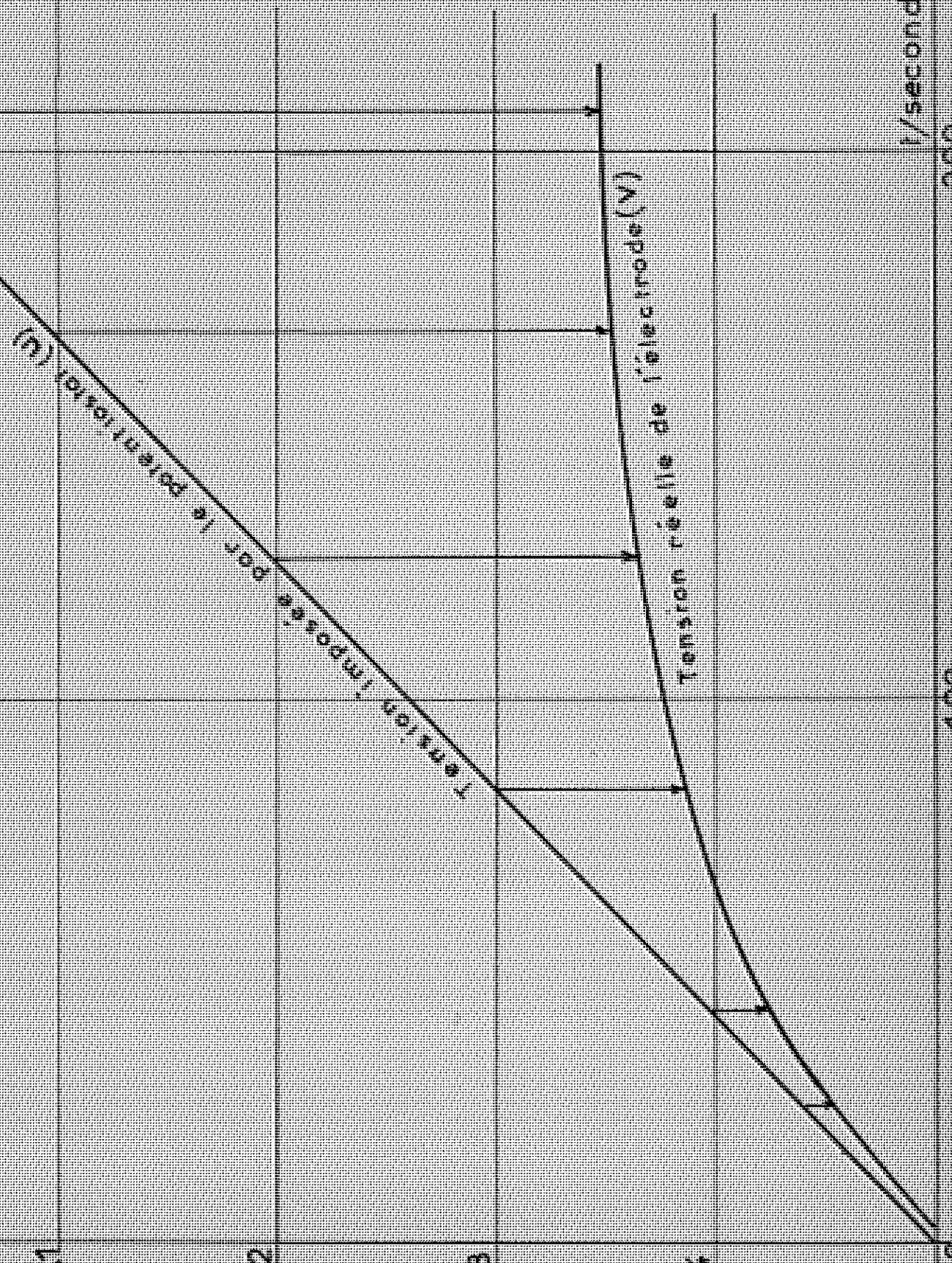
Lorsque, parmi les processus de l'électrolyse, le transport de masse est prépondérant, il est souvent nécessaire de créer un régime de convection forcée, en utilisant une électrode à disque tournant. La partie utile est alors tournée vers le bas.

Fig: 19



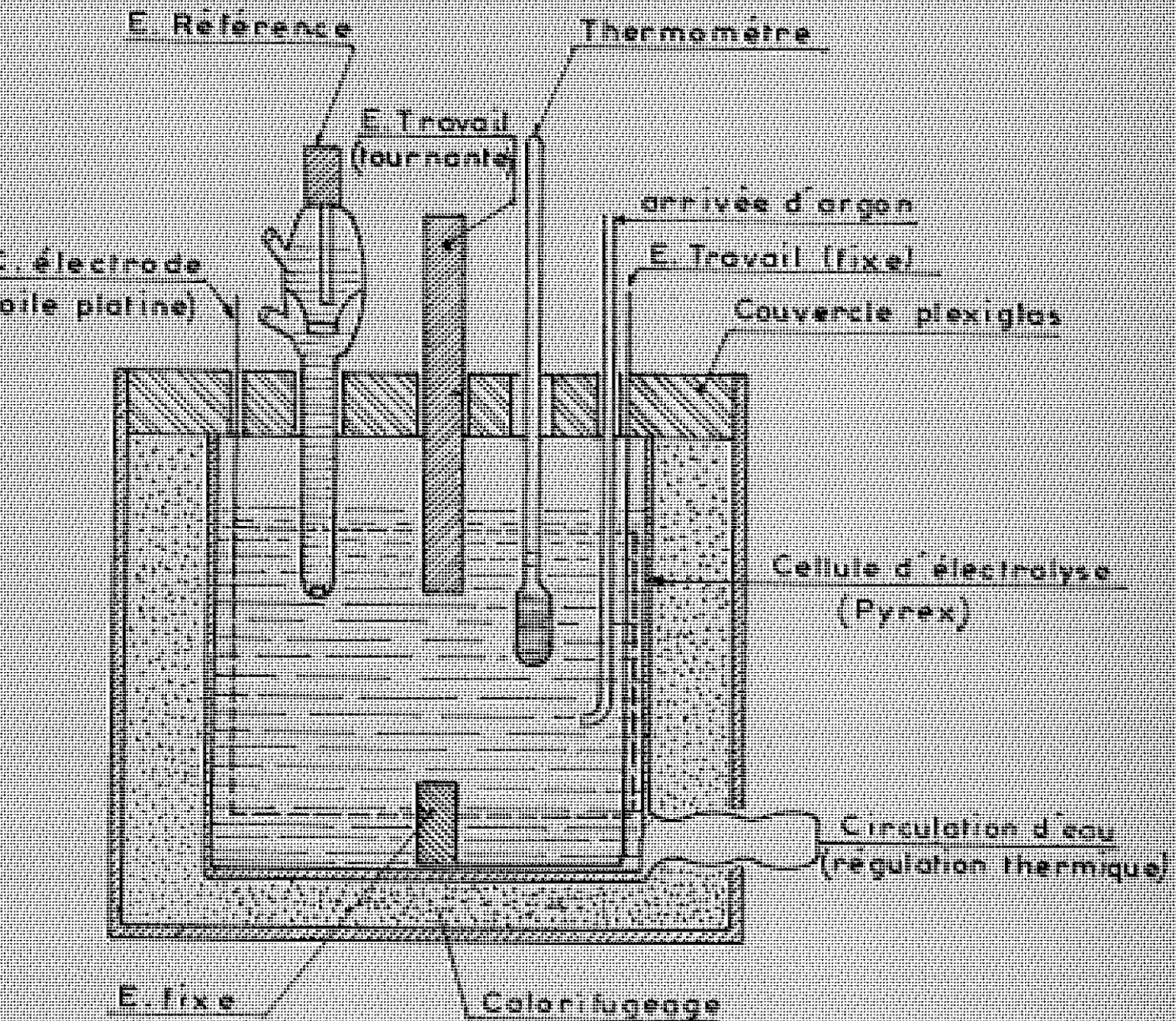
V/e.c.s.

Fig: 20

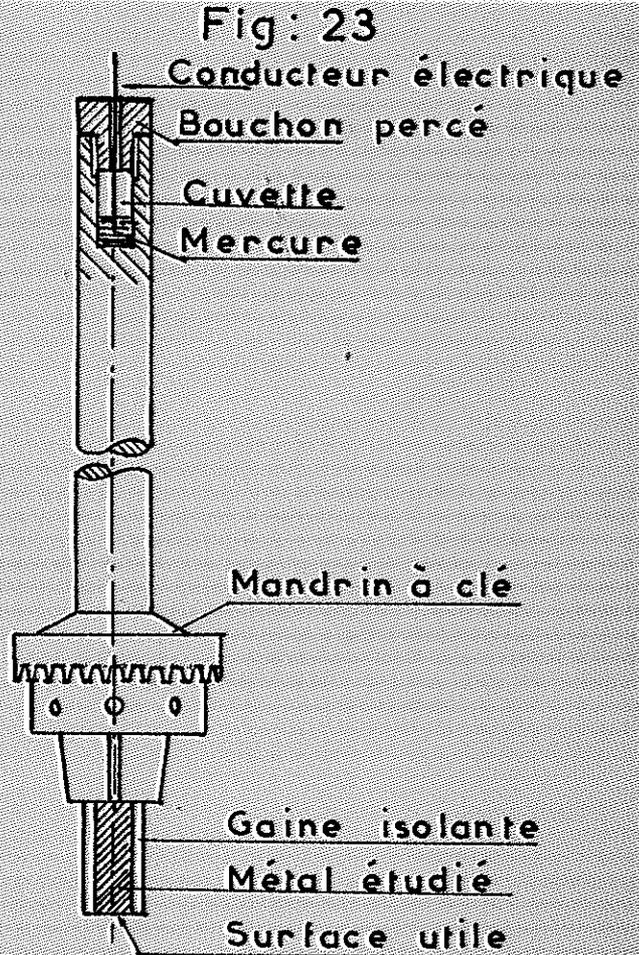
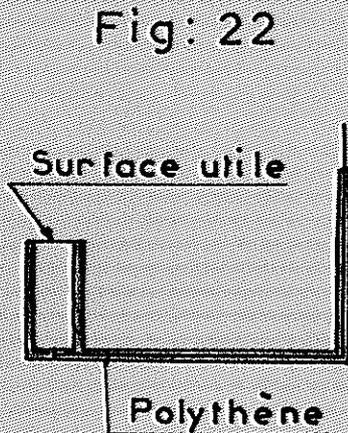


t/secondes

Fig. 21



La réalisation pratique des électrodes fixes est en général la suivante: on sertit un fil conducteur à la partie inférieure du cylindre constituant l'électrode et on recouvre le tout de polythène (fig. 22)



Ce procédé très simple s'applique en particulier aux métaux dont la structure risque d'être perturbée par un chauffage trop intense, tel qu'une soudure.

Pour réaliser l'électrode à disque tournant, (le dispositif de rotation de l'électrode a, dans l'essentiel, été mis au point par M. DAGUENET au cours de sa thèse [58]), on isole la surface latérale du cylindre avec une gaine plastique thermo-rétrécissable, à l'exception d'une faible longueur qui est insérée dans un mandrin solidaire de l'axe

de rotation (fig. 23). La rotation de l'électrode est assurée par un moteur asynchrone dont la vitesse est réglée à l'aide d'un réducteur mécanique (Interrupt type RZ1). Suivant que l'on désire une vitesse inférieure ou non à 2000 T/mn., la tige prolongeant l'électrode est solidaire et traverse l'axe creux du moteur, ou est actionnée par l'intermédiaire d'un renvoi parallèle avec poulies et courroies. Ce dernier dispositif, dont la mise en oeuvre est plus délicate, présente l'avantage d'écarter le moteur de la cellule ce qui est d'autant plus nécessaire que, ne comportant pas de balais, il apporte cependant des parasites.

Le contact de l'électrode est assuré par un fil non amalgamable immergé dans une cuvette de mercure. Cette cuvette, et le bouchon qui la ferme (seul un trou de 1mm laisse passer le fil) sont situés à la partie supérieure de l'axe prolongeant l'électrode (fig. 23). On réalise ainsi un contact exempt de résistance variable et de tensions parasites. Ce contact est suffisant et jusqu'aux plus grandes vitesses que nous avons utilisées (4000 t/mn), ne projette pas de mercure.

Nous verrons au cours de la troisième partie comment nous avons pu nous assurer que la nature chimique de l'isolant ne contamine pas la solution et ne perturbe pas les phénomènes étudiés. A ce point de vue l'emploi de téflon, coûteux et délicat à travailler, ne semble pas présenter d'avantages. Nous avons également rejeté l'idée d'une gaine de verre qui nécessite un chauffage exagéré de l'électrode.

La préparation de la surface était en général un polissage à l'émeri fin, sous eau, excepté le cas de l'observation microscopique, où l'électrode était polie

électrolytiquement. Dans les cas de dissolution anodique que nous avons étudiés, où la surface est constamment renouvelée, celle-ci atteint rapidement un état stationnaire indépendant du mode de préparation. Un polissage à l'alumine qui écouit profondément, ou électrolytique susceptible de passiver serait alors plutôt défavorable du moins dans les premiers instants de l'électrolyse.

### β) Contre\_électrode.

Nous avons été amenés à utiliser une contre électrode en platine dont la surface est très grande devant celle de l'électrode de travail et nous pensons qu'il n'est pas superflu d'insister sur les raisons qui nous ont conduits à un tel choix.

On trouve souvent dans la littérature, comme justification de l'emploi d'une cellule dissymétrique, que la densité de courant étant considérablement plus faible que sur l'électrode de travail, sa polarisation puisse être considérée comme négligeable.

Cet argument ne présente plus d'intérêt dès lors que l'on utilise une régulation potentiostatique, et de plus il est faux.

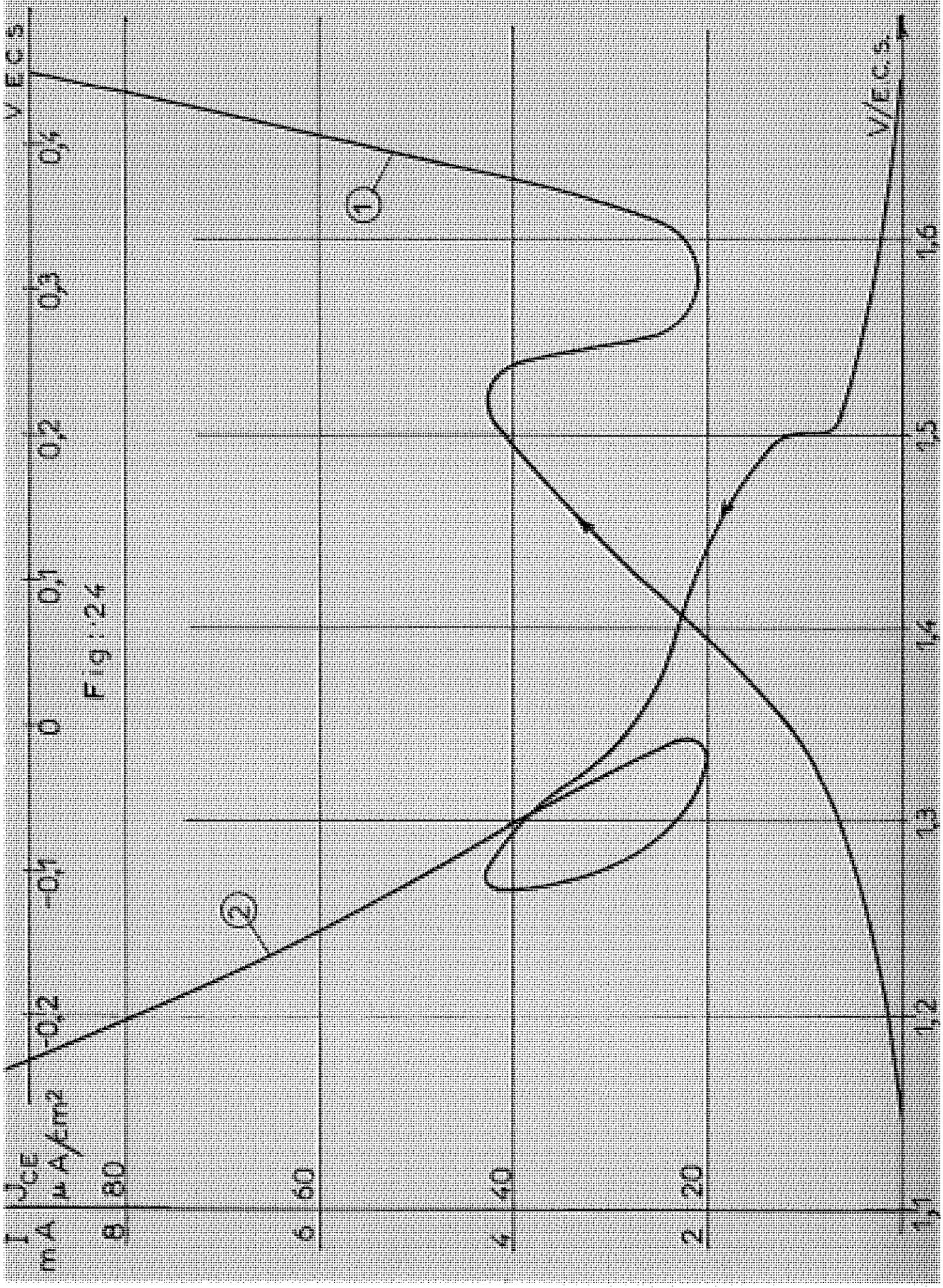
En effet, si l'on regarde la courbe de polarisation du platine, on voit qu'en l'absence de système oxydo-réducteur, autre que la solution acide, susceptible de contribuer à une densité de courant notable, le métal se comporte comme une électrode parfaitement polarisable, dans le domaine de tensions compris entre les dégagements d'oxygène et d'hydrogène.

Ainsi, si on applique une faible densité de courant à cette électrode, le potentiel peut varier de près de 1 V. sous l'influence d'impuretés oxydo-réductrices

(oxygène dissous, produits de réactions anodiques, etc...) sans attendre pour autant une valeur stationnaire.

La fig. 24 en est une illustration. On y a porté en fonction de la densité de courant cathodique  $J_{C.E}$  (déduite du courant traversant la cellule), la tension  $V$  de l'électrode de travail (courbe 1) ainsi que la tension  $V'$  de la contre-électrode (courbe 2). Les flèches indiquent le sens de leurs variations respectives lorsque la tension imposée au potentiostat croît linéairement avec le temps. On voit par exemple que la polarisation de la contre-électrode est susceptible de revenir en arrière si, comme c'est le cas de la figure, le courant traversant la cellule passe par un maximum, la variation de cette tension est de près de 1 V. bien que la densité de courant sur la contre-électrode n'excède pas  $100 \mu A/cm^2$ . Cependant, le principal avantage d'une cellule dissymétrique reste, comme nous l'avons vu, que l'impédance de la contre-électrode peut être négligée devant celle de l'électrode de travail, ce qui permet de déterminer la chute ohmique à partir de l'impédance de la cellule. Enfin, l'inaltérabilité de l'électrode de platine évite l'introduction dans la solution de produits susceptibles de perturber les réactions à l'électrode de travail.

Pour réaliser une contre-électrode de grande surface utile, nous avons utilisé une toile de platine constituée de fil de  $6/100^e$  mm ( $1024$  mailles au  $cm^2$ ) de forme rectangulaire qui tapisse la surface latérale de la cellule (fig. 21). Comme cette toile est fragile et ne présente pas de rigidité suffisante, elle est bordée de fil de platine de diamètre  $0,5$  mm qui constitue également le contact électrique de l'électrode. Le calcul de la surface totale développée de cette grille conduit à une



valeur voisine de celle limitée par son contour géométrique [75]. Cette dernière atteint en général  $1 \text{ dm}^2$  ce qui pour une électrode de travail de surface  $0,2 \text{ cm}^2$  donne un rapport

$$\frac{\text{S. C.E}}{\text{S travail}} \approx 500$$

### δ) Electrode de référence.

Nous avons utilisé une électrode au calomel en solution saturée de KCl, dont le potentiel est particulièrement stable et vaut, par rapport à l'électrode normale à hydrogène  $\approx 0,25 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$  [104]. L'avantage de cette électrode est de présenter un potentiel à peu près constant dans le temps, du moment qu'il reste un excès de KCl en présence de la solution saturée. Mais elle présente l'inconvénient d'avoir un coefficient de température élevé et de ne prendre que très lentement son équilibre quand la température varie [104].

Le schéma classique d'utilisation de l'électrode, avec un capillaire d'Haber-Luggin présente l'avantage d'éviter la contamination tant de l'électrode de référence, que de l'électrolyte. Il présente cependant l'inconvénient de présenter une impédance dont l'effet risque de perturber le fonctionnement du potentiostat. Aussi dans la pratique <sup>on</sup> utilise une électrode à double compartiment (de marque TACUSSEL type C4 DJ à deux compartiments comportant deux frittés) qui permet l'immersion directe dans la cellule (fig. 21).

Pour éviter l'introduction des ions  $\text{Cl}^-$  dans l'électrolyte le compartiment inférieur peut être rempli par l'électrolyte lui-même ou une solution étendue de KCl dont la diffusion dans la solution est freinée par le

passage à travers un verre fritté (comme on le vérifie en ajoutant  $\text{NO}_3\text{Ag}$  en fin d'expérience). Dans les deux cas, les deux compartiments doivent être nettoyés très fréquemment.

Comme nous avons utilisé surtout des solutions sulfuriques étendues, nous avons pensé à utiliser l'électrode de référence au sulfate mercurieux qui présente l'avantage de ne pas introduire d'ions chlore dans l'électrolyte, mais sa stabilité nous a semblé insuffisante et nous l'avons abandonnée.

L'emploi d'une électrode au calomel, saturée, requiert cependant des précautions lorsque l'on fait varier la température. On sait que l'un des inconvénients de cette électrode est d'avoir un grand coefficient de température ( $0,76\text{mV}/^\circ\text{C}$  [104]). Cependant cette variation peut être masquée par la grande inertie de cette électrode vis-à-vis de la variation de température. Il faut également tenir compte de la f.e.m. de jonction entre l'électrode de référence et l'électrolyte, quand celui-ci n'est plus KCl. Aussi avec une solution sulfurique concentrée, cette f.e.m. peut atteindre 100 mV. si la solution de KCl est étendue [105] cependant qu'avec une solution sulfurique normale et une électrode saturée en KCl, elle n'est plus que de quelques mV. et peut être négligée devant l'erreur due à la chute ohmique.

### 8) Régulation de la température.

Après avoir décrit l'influence de la température sur l'électrode de référence, nous allons expliquer de façon un peu détaillée comment on impose la température de la cellule. La solution la plus parfaite consisterait à placer la cellule dans une enceinte thermostatée, dans

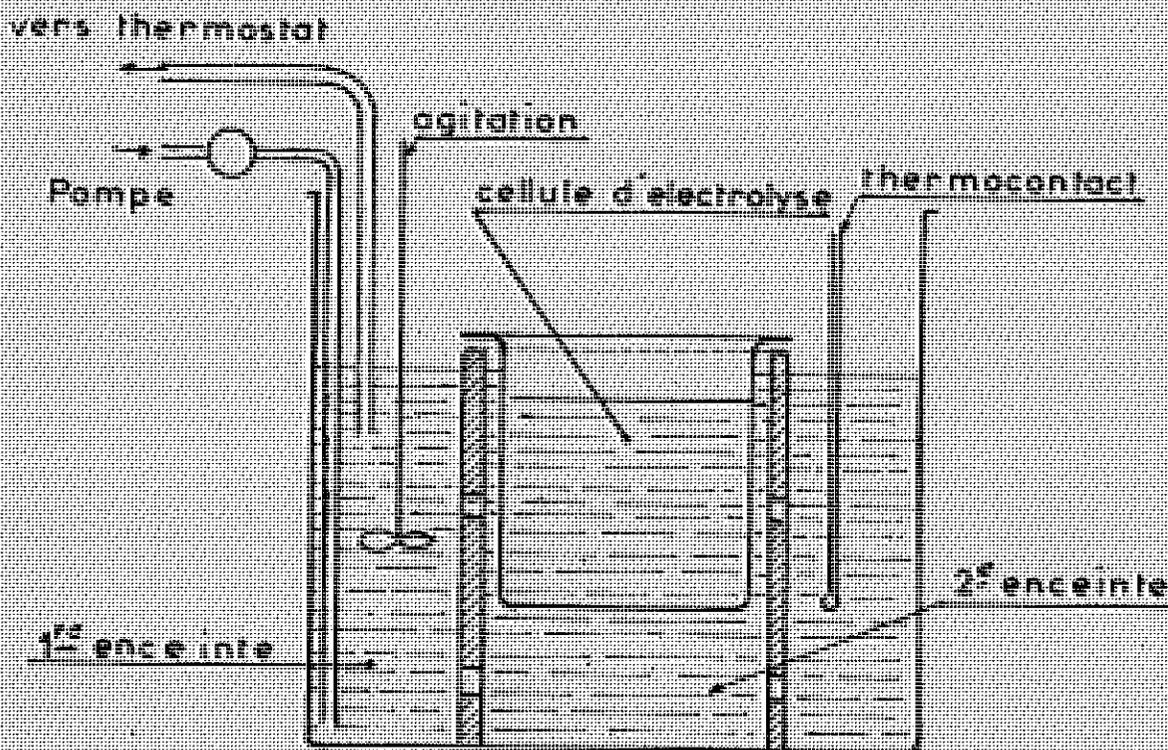
laquelle les échanges de température seraient nuls, mais une telle précaution ne se justifie pas en général pour nos mesures. Comme il s'agit en général de réguler la température au voisinage, et un peu au-dessus de la température ambiante, on utilise un dispositif simplifié.

On fait circuler dans un serpentin de verre placé dans le fond de la cellule (fig. 21) de l'eau à température légèrement supérieure à la température désirée, afin de compenser les pertes thermiques. Cette eau étant fournie par un thermostat, le réglage de la vitesse de la pompe permet d'ajuster la température de la cellule à la valeur désirée à  $\pm 0,1^\circ$  près.

Cette manière d'opérer présente l'avantage d'éloigner de la cellule le relais du thermostat, source éventuelle de parasites (capables par exemple de déclencher prématurément le balayage de l'oscilloscope).

Si l'on fait une étude en fonction de la température, il est nécessaire lorsque l'on s'éloigne de la température ambiante, d'augmenter la stabilité de la régulation. On utilise alors le dispositif de la fig. 25. On alimente une première enceinte de la manière décrite précédemment, cette première enceinte comprend en outre un dispositif d'agitation et un relais qui commande la pompe d'alimentation. Entre la première enceinte et la cellule, on dispose un cylindre de métal percé de trous qui constitue un volant thermique; l'utilisation de thermistances de constante de temps ne dépassant pas quelques secondes permet de vérifier que les à-coups de température dans la première enceinte, lorsque la pompe démarre, sont pratiquement amortis dans la cellule.

Fig. 25



On remarquera que dans les deux cas on évite d'agiter l'électrolyte de la cellule lorsque l'on travaille avec une électrode fixe. Lorsque l'on utilise une électrode tournante le brassage de l'air avec l'électrolyte rend illusoire une régulation à mieux que  $0,2^{\circ}\text{C}$ .

### É) Contrôle de l'atmosphère.

Pour les mesures dont nous parlerons dans la 3ème partie, nous avons été amenés à travailler dans certains cas à l'abri de l'oxygène de l'air. A cet effet, la cellule était fermée par un couvercle percé de trous (fig. 21) pour la traversée des contacts, de l'électrode tournante ainsi que l'arrivée d'argon (pureté "U"). Nous avons préféré l'argon à l'azote car ce gaz, probablement parce qu'il est plus dense, chasse bien l'air dissous dans l'électrolyte.

La cellule n'est pas complètement étanche et une légère surpression d'argon évite les rentrées d'air.

b) Dispositif d'alimentation potentiostatique

α) Potentiostat:

Rappelons brièvement le principe de l'appareil. La tension de l'électrode de référence par rapport à l'électrode de travail (reliée à la masse) est comparée dans le potentiostat à la tension que l'on veut imposer à l'électrode étudiée (tension de commande). L'écart amplifié de ces deux tensions commande le débit du générateur alimentant la cellule de telle sorte que cet écart devienne minimum. Il est évident qu'il ne peut être nul. Le potentiostat constitue donc un asservissement dans la boucle duquel est insérée la cellule.

Parmi les caractéristiques indiquées par les constructeurs de potentiostats figurent la tension et le débit maximum que peut délivrer l'appareil ainsi que le "temps de réponse", c'est-à-dire le temps mis par une perturbation pour parcourir la boucle d'asservissement; mais lorsque l'on veut décrire le mode de fonctionnement d'un tel ensemble, il n'est pas possible de dissocier le potentiostat de la cellule [98]. Aussi le temps de réponse défini pour le potentiostat seul en ne faisant intervenir ni la cellule ni l'électrode de référence, ne peut présenter que l'intérêt indicatif d'un ordre de grandeur. Il ne serait valable en toute rigueur que pour une boucle fermée sur une résistance et encore dans les conditions d'emploi de petits signaux [76].

Dans tous les cas de cellule où la régulation risque de ne plus être assurée (par exemple les oscillations du potentiel de Flade) ou lors du rétablissement du circuit après une coupure, ce temps de réponse n'a plus de sens.

Notre propos n'est pas d'insister sur cette question (voir plutôt [75, 98]) mais de décrire les qualités et défauts des appareils que nous avons utilisés vis-à-vis de l'emploi auquel nous les avons destinés.

Parmi ceux-ci, le potentiostat qui répond le mieux au principe décrit ci-dessus est le Wenking (Elektronische Werk, type Standard) qui comporte deux entrées, pour la tension de référence et la tension de commande et deux sorties d'alimentation de la cellule. Le domaine de régulation de la tension imposée est de  $\pm 5V$  et le courant max.  $\pm 300mA$ . (Son temps de réponse étant donné pour  $10^{-4}$  s.). Cependant, il présente un inconvénient d'emploi. Outre une certaine fragilité, il nécessite de disposer pour sa commande d'une tension stable et étalonnée exempte de bruit.

Les potentiostats C.R.C. (type PAS 134) et TACUSSEL (PRT 2000) que nous avons également utilisés présentent l'avantage sur le précédent de posséder une tension de commande incorporée. Si les caractéristiques du premier sont à peu près équivalentes à celles du Wenking, le Tacussel est susceptible d'un plus gros débit et le temps de réponse annoncée par son constructeur est de  $10^{-6}$  s. Ils possèdent en outre l'avantage de pouvoir être également commandés par une tension extérieure par simple commutation ce qui peut être nécessaire lorsque l'on veut imposer non plus une tension fixe, mais une tension variable avec le temps. Cependant, il est souvent utile de pouvoir superposer les tensions extérieures et intérieures, en particulier pour les mesures d'impédances, la tension extérieure est alors une tension sinusoidale ou carrée. C'est ce que permet

Le potentiostat E.L.A. (type PZ1 ou PZ2) mis au point au laboratoire par M.L. BOYER [98]. Ce dernier appareil, dont la bande passante est supérieure à 1MHz et le débit  $\pm 150$  mA, peut réguler une tension entre  $\pm 5$  ou  $\pm 50$ V. Il présente en outre l'avantage de supporter un régime intermittent d'ouverture et de fermeture de la boucle d'asservissement, ce qui est indispensable pour réaliser la mesure de la chute ohmique à l'aide de coupures.

### (3) Commande de la tension régulée.

Lorsque l'on désire une variation lente, en général linéaire en fonction du temps, de la tension de commande du potentiostat, on utilise généralement un moteur synchrone pour entraîner la rotation du potentiomètre de commande du potentiostat. A cet effet, les potentiostats sont en général munis d'un potentiomètre hélicoïdal à plusieurs tours pour régler la tension de commande.

Mais ces moteurs qui comportent obligatoirement un réducteur de vitesse sont en général solidaires de celui-ci, qui ne permet pas une variation continue de la vitesse (par exemple Moteurs SAPMI SYN. permettant des vitesses de 1 T/mn à 1 T en 6 heures) et susceptibles de tourner dans les deux sens.

Pour éviter cet inconvénient, nous avons réalisé un dispositif de commande extérieur permettant de faire varier de façon continue la vitesse de balayage, de façon que les domaines atteints avec deux moteurs se recoupent. Le principe en est simple. Une source constituée de piles délivre une tension  $U_1$  bien supérieur à la variation désirée par exemple 10 V aux bornes d'un premier potentiomètre. Ce potentiomètre permet de régler la tension  $U$ , appliquée à un 2ème potentiomètre, hélicoïdal

et commandé par le moteur; si la vitesse de ce dernier est  $n$  tours par minute et que le potentiomètre hélicoidal peut faire 10 tours, la vitesse de variation de la tension délivrée par ce dernier sera

$$\frac{dU}{dt} = \frac{nU}{10} \text{ Volts/mm}$$

Si  $\Delta U$  est l'excursion de tension désirée il suffit que  $U / \Delta U$  soit plus grand que  $N'/N$ , rapport des vitesses de deux moteurs consécutifs pour que l'on puisse passer de façon continue de l'une à l'autre des vitesses de balayage qu'auraient permis ces deux moteurs si on avait appliqué directement au potentiomètre hélicoidal la tension  $\Delta U$

Le montage que nous avons réalisé et dont le schéma est donné fig. 26, est basé sur le principe de deux potentiomètres en cascade mais permet en outre de régler l'origine de l'excursion  $\Delta U$ , de part et d'autre de la valeur zéro constituée par la masse. A cet effet, on utilise deux potentiomètres identiques qui permettent de régler successivement la tension d'origine et l'écart  $\Delta U$ , sans tâtonnement, c'est-à-dire sans que le réglage de l'un influe sur l'autre. On voit d'après les valeurs des résistances des potentiomètres que les piles ne débitent pratiquement pas ce qui donne la stabilité et la durée.

Si l'on désire faire varier plus rapidement la tension de commande du potentiostat, il est préférable d'utiliser un générateur délivrant un signal en dents de scie qui pendant chaque demi-période fait varier la tension linéairement avec le temps. Les générateurs utilisés au laboratoire (C.R.C. type GB 860 et Wavetek N°111) couvrent respectivement les fréquences  $5 \cdot 10^{-4}$  à

$10^3$  Hz et  $1,5 \cdot 10^{-3}$  à  $10^6$  Hz; leur impédance de sortie (600 $\Omega$  généralement) est suffisamment basse pour éviter une consommation exagérée du potentiostat.

Ces générateurs sont également susceptibles de fournir une tension sinusoïdale ou carrée. La première est utilisée pour la mesure de la chute ohmique par mesure d'impédance. La seconde est d'amplitude suffisante pour commander le relais de coupure, et son temps de montée (meilleur que 10 $\mu$ s pour le Wavetek) permet de déterminer l'allure du diagramme d'impédance par la technique des impulsions carrées de tension [75, 76].

c) Dispositif d'enregistrement des courbes courant-tension.

Pour tracer les courbes courant-tension, nous avons utilisé un enregistreur "XY" (Sefram type Luxytrace) qui est du type galvanométrique à suiveur de spot. Cet appareil présente à notre avis un grand avantage sur les enregistreurs potentiométriques de caractéristiques équivalentes que nous avons essayés. En effet, cet appareil ne comporte aucun amplificateur ou atténuateur dont le gain soit susceptible de varier et permet d'être utilisé sans référence à une masse commune. Le dispositif suiveur de spot fonctionne par tout ou rien, c'est-à-dire qu'il suit ou décroche. Seule la constante de temps des galvanomètres utilisés limite la vitesse des tracés; avec notre appareil (type TR 24 VAD) on peut obtenir, sans atténuation, des cycles tracés jusqu'à une fréquence de 150 mHz.

Mesure du courant:

Le courant est enregistré sur la voie "Y". La grandeur qui le représente est la tension aux bornes d'une résistance insérée dans le circuit de la contre-électrode,

afin de ne pas perturber la boucle d'asservissement. La grande sensibilité de l'appareil permet d'utiliser une valeur aussi faible que  $1\Omega$  (boite AOIP 11 x 0,1 $\Omega$ ) ce qui conduit à une faible consommation également. Dans ces conditions la meilleure sensibilité que nous pouvons attendre est de  $1\ \mu\text{A}/\text{mm}$ ; pour cette sensibilité la résistance de l'appareil en parallèle avec  $1\Omega$  est encore de  $125\Omega$  le courant, dérivé dans l'appareil, est ainsi de moins de 1%.

Mesure de la tension: " "

Sur la voie X la résistance pour les mesures de tension est de  $5\ \text{M}\Omega/\text{V}$ , on y applique la tension entre électrode de référence et masse. La mesure est donc très précise car la résistance de la voie "X" est grande devant celle de l'électrode de référence (quelques dizaines de  $\text{k}\Omega$ ) et de l'électrolyte.

Si on désire étudier la courbe courant-tension dans un faible domaine de tension (au voisinage d'un point par exemple), on peut être amené à mesurer une tension de l'ordre du volt avec une grande sensibilité. On doit alors faire une mesure différentielle, par exemple en opposant une tension dans le circuit de mesure. A cet effet, nous avons utilisé un décaleur Tacussel (type D 2G) à pile comportant un potentiomètre de réglage. La tension est assez stable mais il présente une résistance interne importante de l'ordre de  $15\ \text{k}\Omega$ , variant avec la position du potentiomètre. Ce montage en opposition a un effet favorable car en augmentant l'impédance du circuit de mesure, on réduit le courant débité par l'électrode de référence. Or ce courant, si minime soit-il, est amplifié dans le potentiostat et le courant débité par ce dernier ne représente plus rigoureusement celui qui correspond à la tension imposée.

Il s'introduit cependant une erreur sur le calibre indiqué par l'enregistreur. Par exemple sur la sensibilité 100mV/250mm les 15 k $\Omega$  s'ajoutent aux 500 k $\Omega$  en série avec le galvanomètre soit une erreur de 3% sur le calibre. Sur la sensibilité 250 mV (1,25 M $\Omega$  en série) l'erreur n'est plus que de 1%. Cette erreur peut être évitée en utilisant pour étalonner la courbe non plus le calibre de l'enregistreur mais l'indication d'un voltmètre électronique très sensible et à décaleur (Tacussel Type S 6G). Ce voltmètre assure aussi un contrôle de la mesure.

d) Dispositif d'étude des phénomènes transitoires.

$\alpha$ ) Coupures de courant:

Nous avons dit au paragraphe IV que les meilleures conditions de mesure de RI par coupure du courant correspondaient à une coupure rapide, et pendant un temps très court durant lequel la mesure devait être faite.

La réalisation d'un relais électronique remplissant ces conditions est très concevable, mais la solution la plus simple est évidemment celle d'un relais mécanique, s'il est capable de couper en un temps suffisamment court. Le relais que nous avons utilisé (Clare type HGS 5007) répond à ces exigences. Il est constitué d'une palette qui oscille entre deux contacts, dont les faces de chacune sont recouvertes de mercure, le tout étant dans une enceinte sous pression d'hydrogène. A la rupture du contact (voir fig. 27) l'accélération des surfaces l'une par rapport à l'autre est, d'après le constructeur de 1500 g, de sorte que le temps de coupure est inférieur à  $10^{-8}$  s. Une excitation magnétique à deux enroulements, de très faible consommation, permet de passer

d'une position à l'autre ou de s'y fixer (relais bistable). Cette excitation est commandée à l'aide du signal carré délivré par le générateur. La fréquence maximum avec laquelle le relais peut osciller est de 200 Hz environ et le temps pendant lequel la palette est entre deux positions stables n'excède pas 0,3 ms.

Sur la fig. 28, nous avons représenté les deux schémas de branchement (a, b) auxquels correspondent respectivement une coupure du courant durant toute une demi-période (c) ou bien une brève coupure ( $< 0,3\text{ms}$ ) à chaque demi-période (d); le temps  $\Delta t$  de cette brève coupure, qui est une caractéristique de l'appareil mais ne dépend pas de la fréquence d'excitation, représente une fraction d'autant plus faible de la période que cette dernière est plus longue. On évite ainsi l'inconvénient dû au "courant hâché" que signalait LE BOUCHER [87] et la valeur moyenne du courant dans la période, est si proche de sa valeur stationnaire que l'on peut mesurer ce dernier avec un galvanomètre (voie "Y" de l'enregistreur sans commettre d'erreur appréciable). Il faut d'ailleurs remarquer que dans certains cas, comme celui de la transpassivité du chrome [70], les constantes de vitesses des réactions sont certainement très rapides. Dans ce cas, même en régime de coupure du type (c) (cf. fig. 28), le courant à la fin de la deuxième demi-période est très proche de la valeur stationnaire obtenue en l'absence de coupure pour toutes les fréquences de coupure comprises entre 0 et 200 Hz.

Les allures (c) et (d) de  $I(t)$  représentées fig. 28 sont observées avec un oscilloscope de grande sensibilité à large bande passante (Tektronix type 535 A et 561 A) avec un tiroir différentiel (W ou 3A7) on peut ainsi contrôler la détermination de I.

La mesure de RI en observant la loi  $U(t)$  au cours de la coupure (cf. e, f de la fig. 28) se fait également avec l'oscilloscope on voit sur ces schémas que la tension ne se rétablit pas instantanément avec la fermeture du courant; le temps nécessaire à la reprise de la régulation est également une caractéristique du potentiostat distincte du "temps de réponse" donné par le constructeur.

β) Observation des autres phénomènes transitoires.

L'oscilloscope utilisé nous a permis également d'observer les courbes de réponse de la cellule à une impulsion carrée de tension ou de courant [57]; nous n'entrerons pas dans le détail de cette méthode décrite par ailleurs [75, 76].

Enfin, l'emploi d'un oscilloscope XY (Tektronix type 536] avec deux tiroirs différentiels (type D) nous a permis de tracer et d'observer les courbes potentiocinétiques dont la vitesse était trop rapide pour l'enregistreur galvanométrique.

Fig: 26

interrupteur

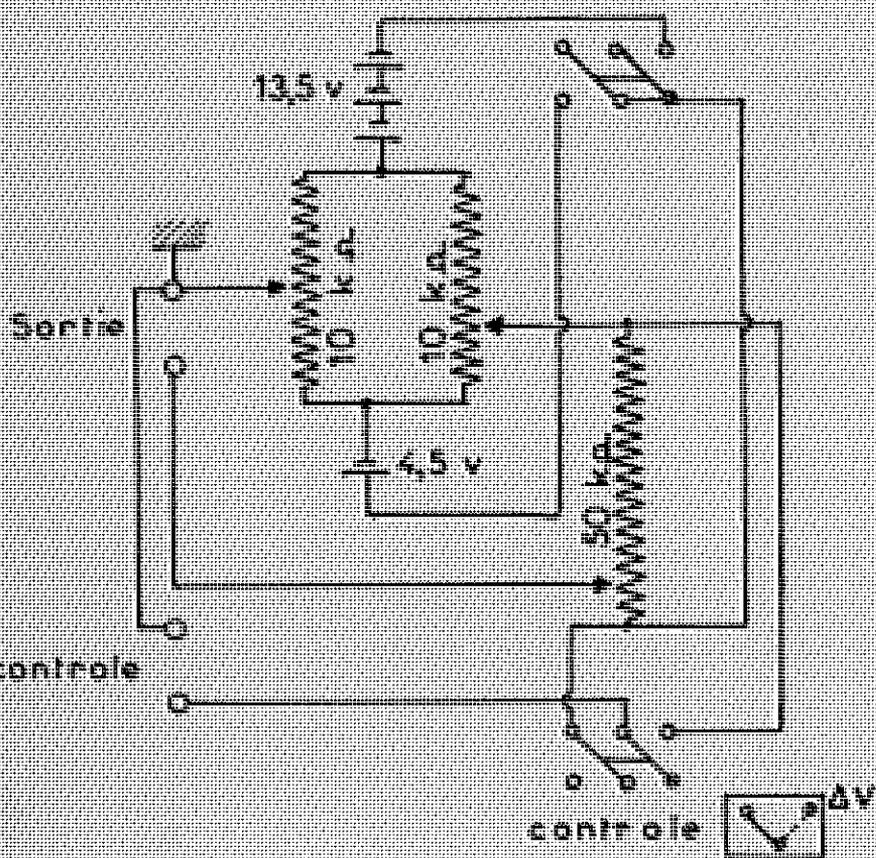


Fig: 27

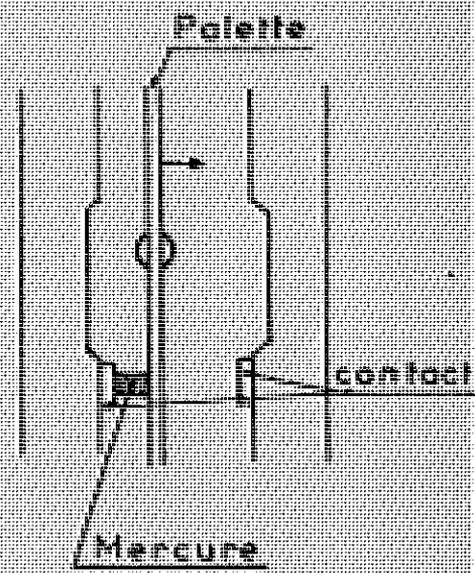
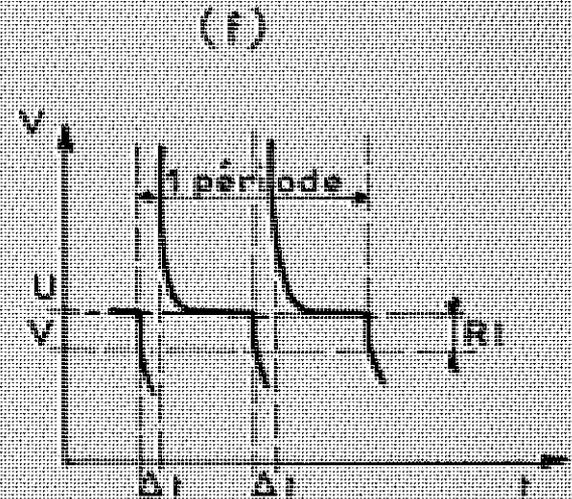
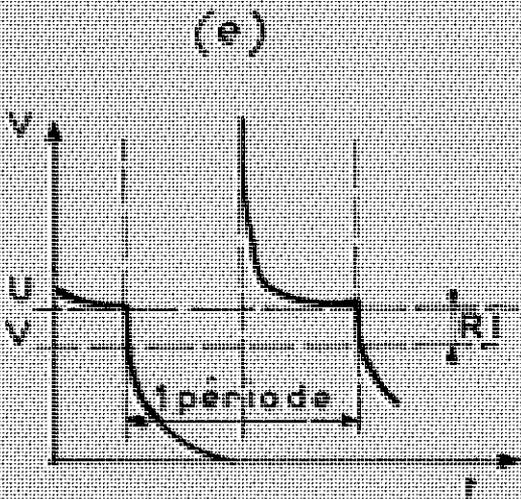
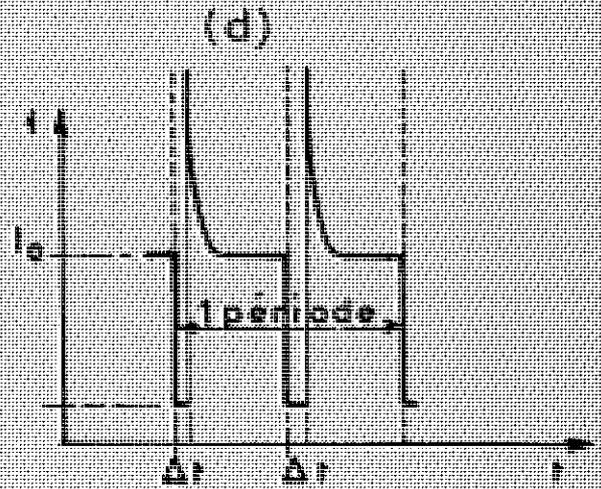
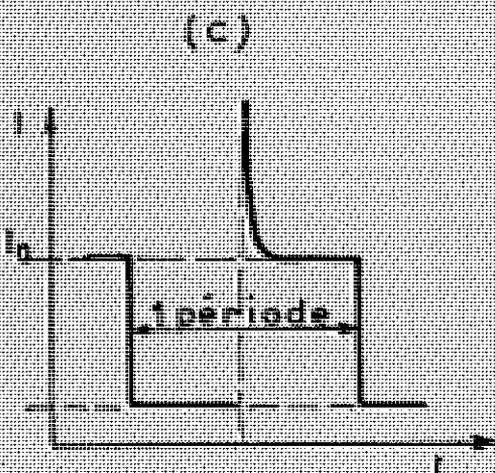
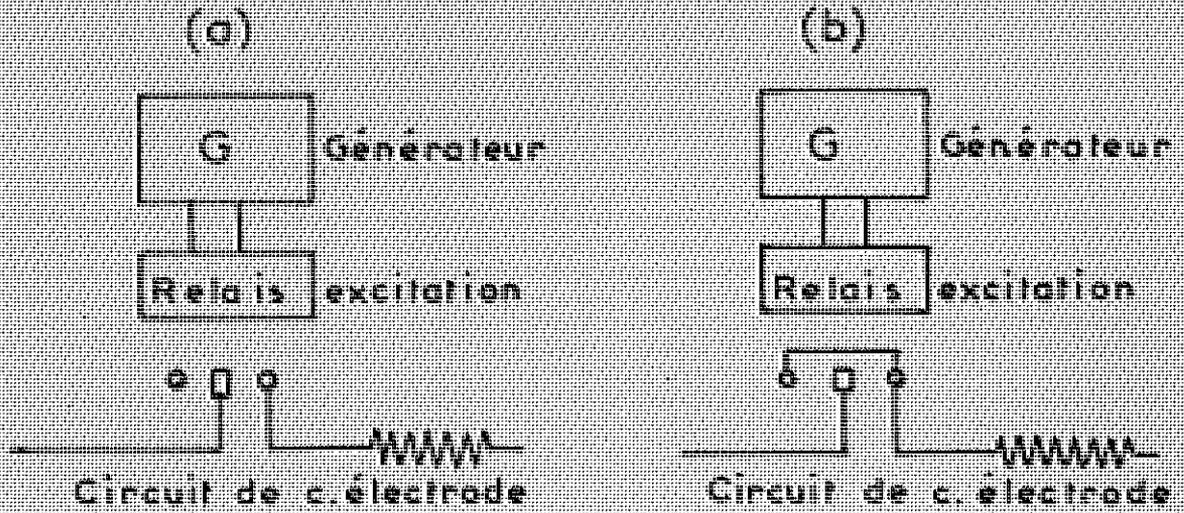


Fig : 28



### III° PARTIE

#### ETUDE A L'AIDE DES COURBES COURANT-TENSION DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DU FER AU VOISINAGE DU POTENTIEL DE CORROSION

##### I - POSITION DU PROBLEME.

###### a) Intérêt de l'étude.

La corrosion qui conduit à la dégradation des matériaux a été l'objet de nombreuses recherches. En milieu corrosif aqueux cette dégradation s'effectue suivant un processus électrochimique. Le métal en l'absence de courant extérieur prend alors un potentiel bien déterminé, le potentiel de corrosion.

Nous avons vu dans la première partie que ce n'était pas un potentiel d'équilibre, mais un potentiel mixte car l'interface métal-solution est le siège de deux réactions distinctes: La réaction anodique de dissolution qui est une oxydation du métal; la réaction cathodique qui est une réduction de l'électrolyte. Ces deux réactions se déroulent comme nous l'avons dit à la même vitesse.

La connaissance des mécanismes de la corrosion et de son inhibition nécessite donc l'étude séparée de ces deux réactions. Dans le cas du fer en solutions sulfuriques, on a pu ainsi interpréter le pouvoir inhibiteur de certaines substances par leur action sur la réaction cathodique [106- 8]. Parmi les méthodes dont on dispose, le relevé des courbes courant-tension est une des plus fréquemment utilisées.

b) Difficulté de cette étude.

L'utilisation des courbes courant-tension pour l'étude de la corrosion se trouve compliquée par le fait qu'on ne relève directement ni le courant anodique, ni le courant cathodique, mais un courant global. Comme nous l'avons vu (1ère Partie, paragraphe VI) on peut exprimer ce courant global à l'aide du principe de superposition [35] on a alors:

$$I = J_a A_a - J_c A_c \quad (I,58)$$

où  $J_a$  et  $J_c$  sont les densités de courant correspondant respectivement aux réactions anodiques et cathodiques et  $A_a$  et  $A_c$  les aires correspondant à ces deux réactions.

Malheureusement, on ne connaît pas la variation de  $A_a$  et de  $A_c$  avec la tension de l'électrode, ce qui rend difficile l'interprétation des courbes courant-tension obtenues à bas courant. (lorsque le courant est plus fort, on peut admettre qu'une seule des deux réactions se déroule). De plus, dans le cas du fer, il s'introduit une autre difficulté dont nous avons parlé dans la seconde partie (paragraphe III, e,  $\alpha$ ), l'hystérésis de la courbe courant-tension. C'est de ce phénomène, que nous avons étudié en détail, dont nous allons parler maintenant.

c) L'hystérésis, rappel bibliographique.

Cette hystérésis semble avoir été signalée pour la première fois par BONHOEFFER et JENA en 1951 [21] dans une étude de l'influence de différents facteurs sur la vitesse de corrosion du fer en solutions sulfuriques; 13 nuances de fer avaient été étudiées sans qu'il fût possible de dégager une relation entre la teneur en carbone du fer et sa vitesse de corrosion. Pour 11 d'entre elles, dont la

vitesse de corrosion était faible, la courbe courant-tension était aplatie sur l'axe des tensions et présentait de l'hystérésis. Par contre, pour les deux autres échantillons, la courbe <sup>qui</sup>/coupait l'axe des tensions sous un plus grand angle, ne présentait pratiquement pas d'hystérésis. Pour expliquer cette dernière, BONHOEFFER pensait que les courbes n'avaient pas été tracées dans des conditions stationnaires et que la surface de l'électrode variait au cours du tracé.

En 1956, OKAMOTO [109] signalait également cette hystérésis et concluait que ce phénomène était une caractéristique du fer et des aciers dans les milieux acides. A cette époque l'hystérésis semble avoir été observée par presque tous les auteurs, et pas seulement d'ailleurs pour le fer [110], mais les avis diffèrent quant à son interprétation.

Pour BONHOEFFER et HEUSLER [24] il s'agit de l'influence d'impuretés inhibitrices dans la solution. Pour ces auteurs, l'hystérésis était grandement réduite par purification de la solution, et celle qui persistait alors devait être attribuée à un mécanisme d'adsorption-désorption de l'hydrogène dépendant du potentiel [24]. Au contraire, pour KRONCKE et MASING [110], il s'agit d'une couche d'oxyde qui disparaît au bout de quelques cycles. OKAMOTO [109] remarque que l'hystérésis est plus nette pour certains échantillons de fer, tandis que KELLY [31] qui utilise un fer de zone fondue pense que l'absence d'hystérésis est un critère de pureté de la solution et du soin apporté à la réalisation des expériences.

Depuis cette époque, on ne rencontre plus dans la littérature d'allusions à l'hystérésis.

De cette brève bibliographie sur l'hystérésis dont les causes et l'existence sont controversées, il

résulte que des substances inhibitrices peuvent exercer une influence sur le phénomène et que les divergences entre les auteurs sont dues en partie à la différence des échantillons utilisés. Afin de préciser le tracé de la courbe courant-tension en vue de mieux connaître le mécanisme de la corrosion et de son inhibition, nous avons donc repris cette étude de l'hystérésis.

## II - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'HYSTERESIS.

### a) Etude potentiocinétique de différentes nuances de fer.

Nous avons étudié plusieurs nuances de fer qui diffèrent par leur structure ou leur pureté et dont les analyses sont données dans le tableau II. Dans ce tableau on trouvera également la surface utile de l'électrode correspondante. Comme échantillon de grande pureté, nous avons utilisé du fer "spectroscopiquement pur" (origine Johnson-Matthey) qui contient moins de 10 p.p.m. d'impuretés en métaux lourds, mais environ 150 p.p.m. de carbone. Le fer de zone fondue que nous avons utilisé, préparé au laboratoire de Vitry, ne contient plus que 10 p.p.m. de carbone. Nous avons également utilisé un monocristal de fer (origine semi-élément) et deux échantillons de fer industriel dont l'un avait été refondu sous vide et pouvait être considéré comme analogue au fer Armco (origine C.A.F.L.) le second ne se différencie du premier que par une teneur en carbone encore plus faible ( $< 0,01\%$ ).

Lorsque l'on trace avec ces échantillons la courbe courant-tension anodique au voisinage du potentiel de corrosion, on observe que seul le fer C.A.F.L. permet d'obtenir une courbe exempte d'hystérésis dans des conditions stationnaires (fig. 29, courbe 1). Pour toutes les autres nuances de

Tableau: II

Echantillon	Origine	Analyse %					Surface de l'électrode $\text{cm}^2$
		C	Mn	Si	Ni	Ca	
Monocristallin	Semi-élément	0,08	0,005	0,2	Ni 0,2	Ca 0,62	0,08
Polycristallin	C.A.F.L.	0,003	0,06	0,33	S 0,015	P 0,017	0,2
Polycristallin	Johnson - - Matthey	0,03	0,003	0,0004	Mg 0,0002		0,2
de zone fondue	C.N.R.S. Vitry	0,001					0,2

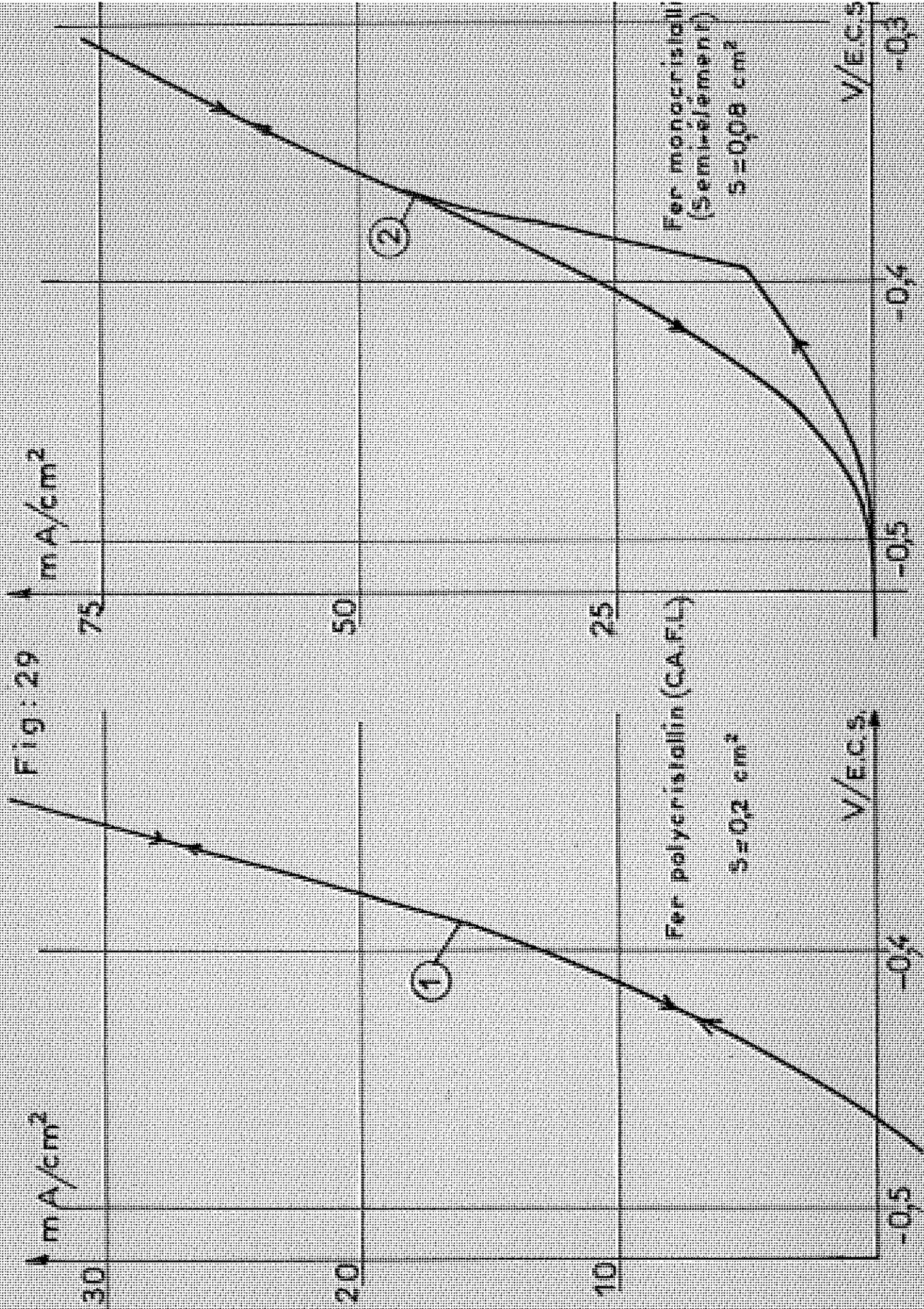
Tableau: III

V/E.C.S.	-0,43	-0,42	-0,41	-0,40	-0,39
$I_a$ mA	0,11	0,19	0,30	0,50	0,85
$I_b$ mA	0,9	1,7	3	5,5	8,5
$I_a/I_b$	0,12	0,11	0,10	0,09	0,10
$\theta$	0,88	0,89	0,90	0,91	0,90

Tableau: IV

Concentration d'alcool propargylique mmol/l	0	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	3	5	20
Fer monocristallin	0,89	0,95	0,96	0,99			0,995		0,996	0,999
Fer polycristallin C.A.F.L.				0,95	0,98	0,995		0,999		

Taux de recouvrement en fonction de la quantité d'alcool propargylique ajoutée à la solution sulfurique normale



fer étudiées, on observe de l'hystérésis, et parmi celles-ci c'est le fer monocristallin qui présente le cycle le plus large et le plus net (fig. 29, courbe 2). L'étude potentiocinétique de cette dernière nuance (cf. fig. 10) nous a montré également que seule la première partie du tracé aller et le tracé retour peuvent être obtenus dans des conditions stationnaires. Les courbes de la fig. 29 ont été tracées dans de telles conditions (vitesse de balayage 0,04 V/mn) en solution sulfurique normale aérée maintenue à 25°C. Cette vitesse a été choisie suffisamment lente pour obtenir des conditions stationnaires et la durée du cycle restant suffisamment courte pour que l'usure de l'électrode reste limitée, de sorte que deux cycles successifs se recouvrent. Les surfaces géométriques des deux électrodes étant très différentes, nous avons rapporté les courants à la surface unité pour permettre la comparaison des deux courbes.

On voit ainsi que les courbes 1 et 2 tracées dans les mêmes conditions sont nettement différentes, ce qui ne peut être dû qu'à la nature de l'échantillon. Les branches aller et retour de la courbe 1 sont presque confondues et coupent l'axe des tensions avec une grande inclinaison au potentiel de corrosion. Or on a vu dans la première partie que la pente de la courbe courant-tension en ce point est une mesure de la vitesse de corrosion [36, 42, 108, 111]. Ainsi la seule comparaison des courbes 1 et 2 montre que la corrosion du fer monocristallin doit être plus faible que celle du fer C.A.F.L. Nos propres mesures de pertes de poids, réalisées pendant des durées de 1 à 24 heures dans le même milieu, à la même température, l'ont confirmé. Les vitesses de corrosion respectives des deux échantillons monocristallin et polycristallin (origine C.A.F.L.)

C.A.F.L.) sont de 0,15 et 2 mg/cm<sup>2</sup>/h.

Sur la courbe 2 de la fig. 29, on voit également que pour des tensions même plus cathodiques que le potentiel de corrosion, le courant global reste presque nul pour le fer monocristallin. Ce résultat, en accord avec celui des pertes de poids, montre que l'hystérésis ne peut s'expliquer que par une variation du courant anodique.

b) Interprétation de l'hystérésis.

Pour expliquer ce phénomène, BONHOEFFER et JENA [21] avaient songé à une variation de surface de l'électrode au cours du tracé. Nous avons pu, en collaboration avec Y. MARANDET établir expérimentalement la réalité de cette variation [69]. En effet si on représente, après correction de la chute ohmique, les deux branches de la courbe 2 obtenues dans des conditions stationnaires, en coordonnées semi-logarithmiques ( $\log i = f(V)$ ), on obtient alors deux droites sensiblement parallèles. Les premiers résultats ont été signalés dès (1965) au 2<sup>o</sup> Symposium Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion [77] par I. EPELBOIN qui suppose que les sites cathodiques sont protégés par des ions H<sup>+</sup> probablement solvatés, par exemple par l'hydronium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Cette interprétation a ensuite été développée au Colloque CEFACOR [77].

La caractéristique courant-tension étant ainsi la même pour les branches aller et retour (à une constante près qui représente le rapport des surfaces), on peut penser qu'il en est de même du mécanisme de dissolution. Cette supposition est confirmée par l'allure du diagramme d'impédance qui reste la même [57, 77].

Cette variation de surface ne peut pas être attribuée à la formation d'une couche d'oxyde, comme dans

le cas étudié par KRONCKE et MASING [110] puisque des cycles successifs se recouvrent. Il ne peut pas non plus s'agir d'un phénomène de diffusion, ni de formation de couche épaisse dépendant du potentiel, car la rotation de l'électrode à des vitesses de plus de 2000 T/mn n'a aucun effet sur l'hystérésis, mais seulement sur la partie de la courbe courant-tension correspondant aux courants les plus élevés pour lesquels la diffusion intervient [57].

Par conséquent la limitation de surface observée dans la première partie du tracé aller ne peut être due qu'à un phénomène d'adsorption, la deuxième partie du tracé aller correspondant à la désorption. En effet, la pente de cette dernière branche est élevée et supérieure à la limite qui peut être atteinte en présence de chute ohmique pour une courbe expérimentale lorsque la surface de l'électrode reste constante. Elle ne peut donc s'expliquer que par une variation de surface.

c) Influence des conditions opératoires.

α) Pureté de la solution:

Nous nous sommes tout d'abord préoccupés de la pureté de l'électrolyte. Celui-ci était préparé à partir de réactifs purs pour analyse (origine Merck) et de l'eau simplement distillée. Un contrôle de la pureté de cette eau est fourni par la mesure de sa résistivité, qui n'est jamais inférieure à  $100 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$  (Nous obtenons couramment  $200 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$  avec de l'eau fraîchement distillée). Afin d'améliorer encore la pureté de cette eau, nous l'avons permutée dans une colonne échangeuse d'ions. L'eau qui en sort a une résistivité supérieure à  $1,5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ .

(3) Contrôle de l'atmosphère.

Des études précédentes ayant montré que l'oxygène de l'air n'avait pas d'influence sur les processus anodiques, nous travaillons généralement avec une cellule exposée à l'air. Nous avons cependant réalisé des expériences sous atmosphère d'argon. L'argon a été choisi de préférence à l'azote car il nous a semblé qu'il chassait mieux et plus rapidement l'oxygène dissous, peut être par suite de sa plus grande densité.

Pour contrôler que l'oxygène est bien chassé, nous avons utilisé une électrode à disque tournant. En effet la variation de la vitesse de rotation de l'électrode met en évidence, si on travaille avec une solution aérée, un courant cathodique de diffusion dû à la réduction de l'oxygène [42]. C'est la disparition de ce courant, en présence d'argon, qui indique que l'oxygène a bien été chassé.

δ) Isolements des électrodes.

Pour isoler les électrodes tournantes nous utilisons généralement une gaine thermo-rétractable très adhérente, qui assure une bonne définition de la surface utile de l'électrode. Mais la substance de cette gaine étant organique, on peut craindre la contamination de l'électrolyte. D'après la littérature, une des meilleures solutions consisterait à utiliser une gaine de verre, choisi pour sa très faible solubilité en milieu acide et exempt de substances organiques. Malheureusement, la réalisation d'une telle gaine nécessite un chauffage incompatible avec le maintien de la structure monocristalline. Aussi avons nous choisi le Téflon. Ce dernier corps étant choisi pour

sa considérable inertie chimique. La gaine était usinée avec des outils soigneusement dégraissés et le métal entré alors en force dedans.

L'influence de ces trois facteurs a été étudiée séparément et ensuite concurremment au cours d'une série d'expériences réalisées par Melle JOUANNE dans le cadre d'un Diplôme d'Etudes Supérieures. Le résultat de cette étude est que ces facteurs n'interviennent pas de façon sensible sur le tracé de la courbe courant-tension, ni sur le rapport des surfaces défini plus haut.

#### 8) Composition de l'électrode.

Une dernière cause de contamination pouvant provenir de la dissolution des impuretés contenues dans le fer monocristallin, nous avons essayé d'évaluer, d'après l'analyse de ce dernier, la quantité totale d'impuretés dissoutes au cours d'un cycle. On trouve environ 150  $\mu\text{g}$ . Dans ce poids la contribution des matières organiques est plus faible encore.

#### 9) Influence de la nature de l'acide.

L'influence des impuretés ayant ainsi été éliminée, nous avons pensé que la cause de l'hystérésis pouvait être recherchée dans l'anion acide lui-même. Nous avons alors repris les expériences représentées sur la fig. 29 en changeant la nature de l'acide. Parmi ceux étudiés l'acide perchlorique est un des plus voisins de l'acide sulfurique et pour cela couramment utilisé dans la littérature. C'est celui que nous avons choisi. A titre d'exemple, nous donnons fig. 30 les expériences réalisées en solution perchlorique normale. On voit que la différence de comportement des deux nuances de fer étudiées subsiste dans ce nouvel électrolyte, ainsi que l'hystérésis dont la cause ne peut donc pas être attribuée à l'anion acide.

En fait l'hystérésis est un phénomène qui n'apparaît qu'au voisinage du potentiel de corrosion. En effet, si avec une électrode à disque tournant de fer monocristallin, on trace la courbe courant-tension dans différentes solutions sulfuriques, le domaine de tensions où apparaît l'hystérésis se déplace en fonction du pH avec le potentiel de corrosion (cf. fig. 31). Pour faire varier seulement le pH, nous avons maintenu constante la concentration globale en  $(SO_4)$  comme l'a préconisé VETTER [53].

d) Causes probables de l'hystérésis.

L'influence de l'anion ainsi que celle des impuretés ayant été éliminée il reste l'autre hypothèse de BONHOEFFER et HEUSLER [24] d'un "mécanisme d'adsorption-désorption de l'hydrogène dépendant du potentiel". Cependant si c'est l'adsorption de l'hydrogène qui est responsable de la variation de surface réagissante, celle-ci ne se fait pas instantanément et le retard mis par le courant pour atteindre la valeur correspondant à la tension imposée détermine la largeur du cycle d'hystérésis. Si le temps n'intervenait pas et si la variation de surface ne dépendait que du seul potentiel, on observerait seulement un changement de pente de la courbe courant-tension qui se produirait pour une même tension à l'aller comme au retour.

Cependant, l'intervention de l'hydrogène est très plausible, car nous avons pu montrer que l'apparition de l'hystérésis est liée à la polarisation de l'électrode dans un domaine de tension où l'on admet généralement que la réaction de réduction de l'hydrogène coexiste avec la dissolution anodique. Pour confirmer ce que laissent

FIG. 30

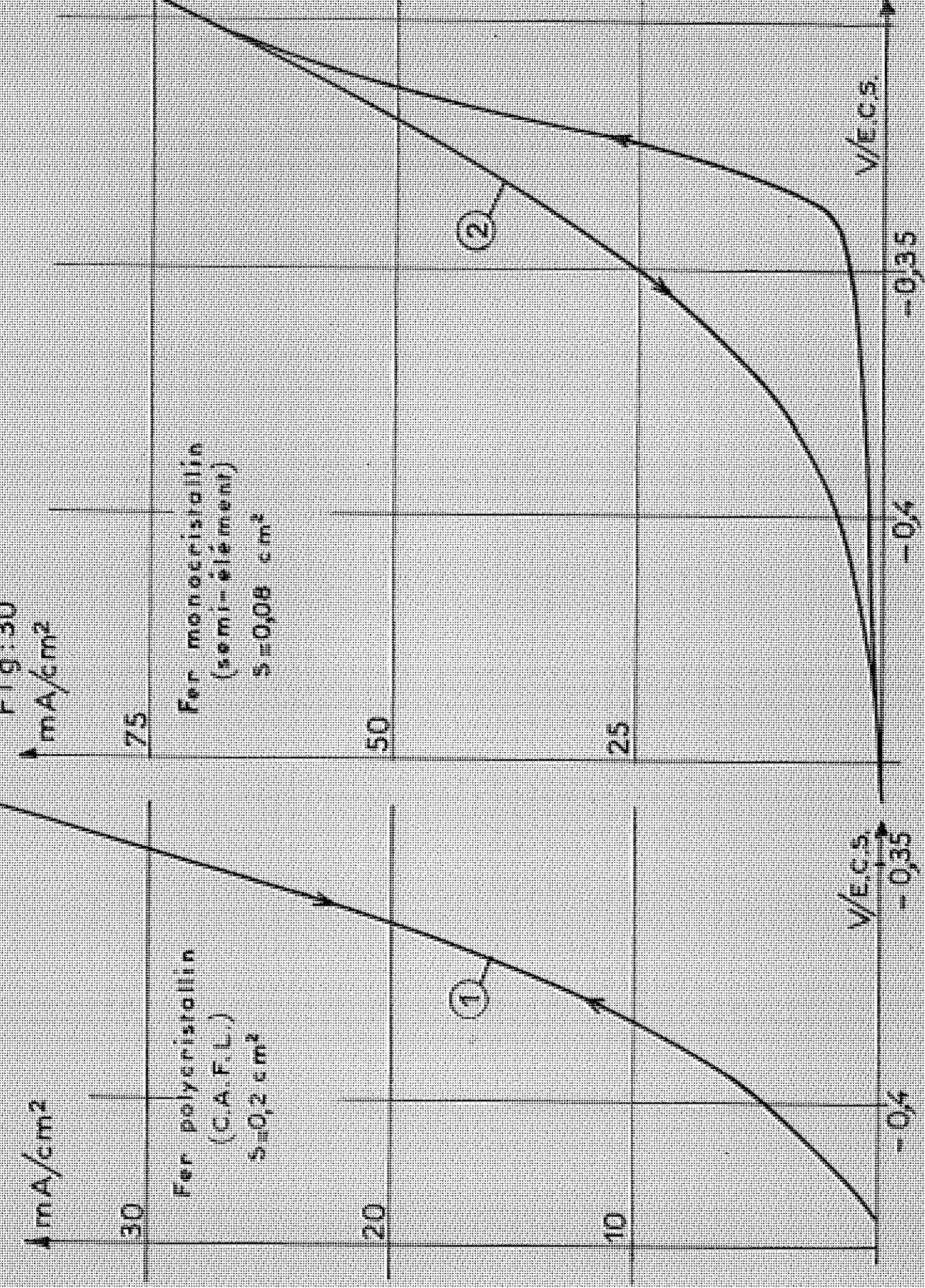
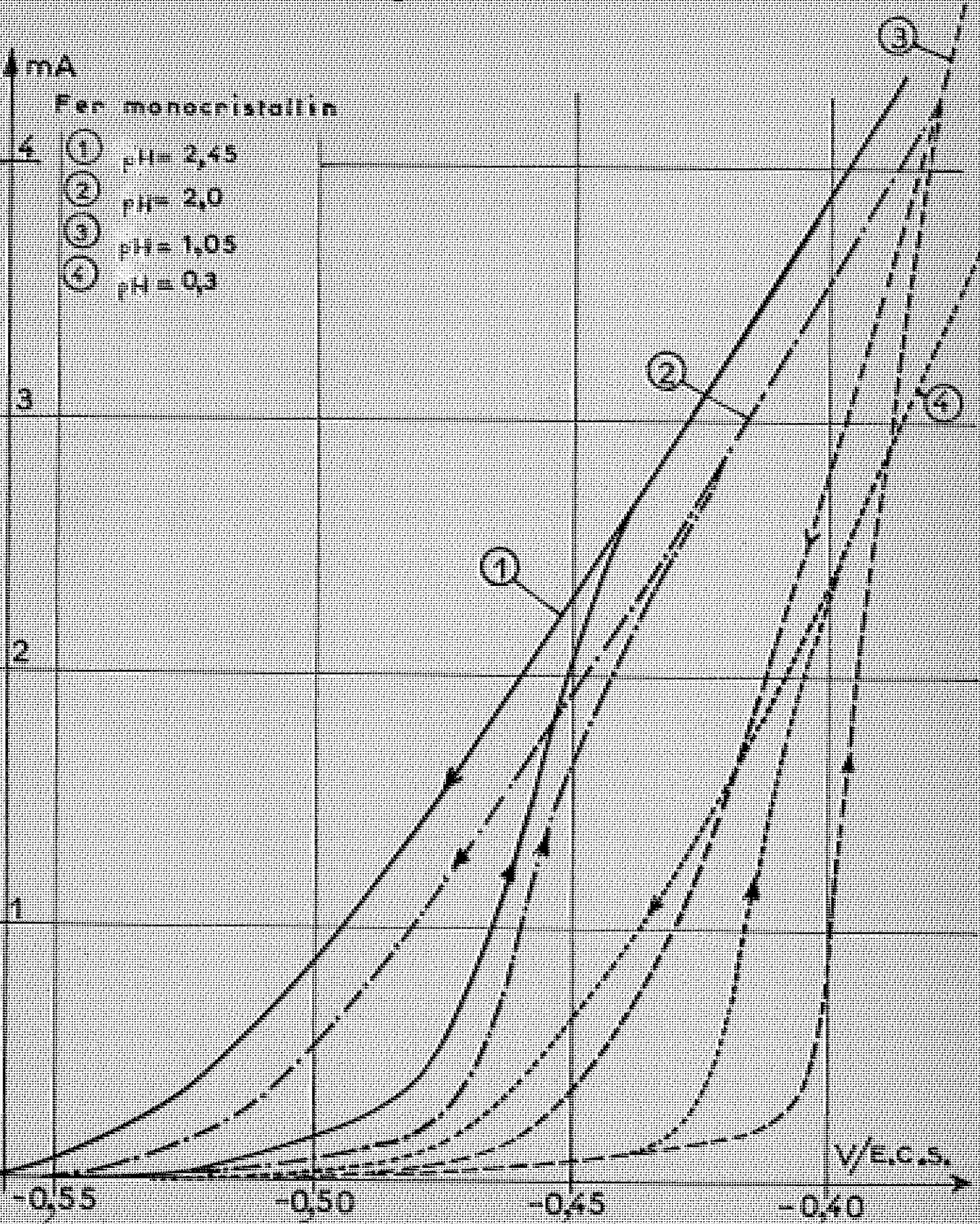


Fig:31



prévoir les courbes de la fig. 31 nous avons réalisé des cycles de même amplitude mais dont le potentiel de départ variait, (-380 à -530 mV/E.C.S.) en solution sulfurique normale avec une électrode tournante de fer monocristallin (2000 T/mn).

Pour interpréter la fig. 32, (cette expérience a également été faite en collaboration avec Melle JOUANNE), où nous avons rassemblé ces cycles on peut supposer que: c'est vers -380 que se situe la limite inférieure du domaine où seule la réaction anodique est possible. Au-dessous la réaction cathodique est susceptible de se produire également. Les tracés retours étant tous pratiquement confondus, on peut penser que cette dernière réaction se produit avec un certain retard. Elle pourrait se limiter à une adsorption d'hydrogène sans conduire au dégagement de ce dernier, puisque comme nous l'avons signalé, la contribution cathodique au courant global est ici presque négligeable, contrairement au cas du fer polycristallin (origine C.A.F.L.) (cf. fig. 29).

Pour ce dernier les courants anodiques et cathodiques sont tous deux considérables au potentiel de corrosion, comme l'indiquent à la fois les pertes de poids et la pente de la courbe courant-tension. Aux tensions anodiques, pour lesquelles on peut négliger la contribution cathodique au courant global, la courbe corrigée de la chute ohmique, est pratiquement une droite en coordonnées semi-logarithmiques. Cette droite a d'ailleurs la même pente ( $\approx 60$  mV/décade) que pour le fer monocristallin.

On peut donc penser, et le diagramme d'impédance le confirme également [42], que le mécanisme de dissolution de ces deux échantillons de fer est le même et qu'ils ne diffèrent que par leur comportement cathodique. C'est pour comprendre cette différence que nous avons été amenés à faire

une étude bibliographique de la surtension d'hydrogène. Cette étude nous a permis de préciser, parmi les mécanismes proposés, celui qui permet le mieux d'interpréter nos résultats concernant l'hystérésis.

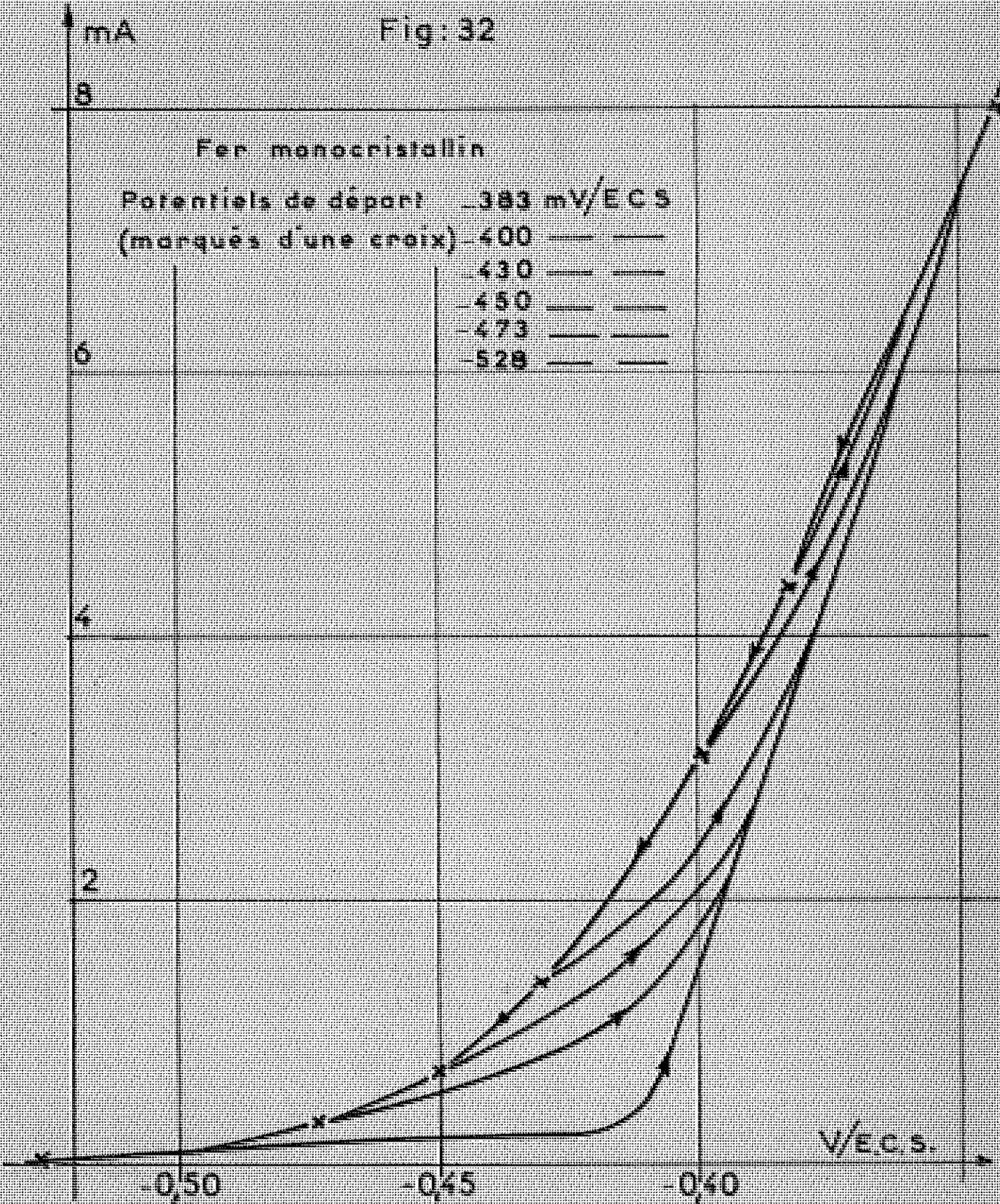
### III - BASES THEORIQUES DE L'INTERPRETATION DE L'HYSTERESIS.

Rappelons tout d'abord brièvement les résultats obtenus concernant l'hystérésis. Nous avons tout d'abord montré que l'existence de l'hystérésis dans un milieu donné dépend de la nature du fer étudié, qu'elle se traduit par une variation de la surface réactionnelle, qu'elle n'est pas due à la diffusion, ni à la formation d'une couche solide, mais plutôt à un phénomène d'adsorption. Nous avons montré ensuite que l'espèce adsorbée, n'est ni une impureté présente dans la solution, ni l'anion acide lui-même, mais pourrait, comme l'a suggéré BONHOEFFER [24] être l'hydrogène. Cette hypothèse se trouve confirmée par le fait que l'hystérésis n'apparaît que dans un domaine de tension où la réaction cathodique est possible. Les nuances de fer étudiées pourraient alors ne différer que par leur réaction cathodique.

Nos mesures de pertes de poids, qui confirment les résultats de BONHOEFFER et JENA [21], ont montré que la nuance de fer qui ne présentait pas d'hystérésis était celle dont la corrosion était la plus forte. Cela montre que la présence de l'hystérésis est directement liée à un mécanisme cathodique conduisant à une faible corrosion. C'est avec l'échantillon monocristallin que ce phénomène est le plus net.

Nous pouvons donc penser que la réaction cathodique, qui dans ce cas ne contribue que très peu au

Fig: 32



courant global, se traduit néanmoins par un recouvrement de la plus grande partie de la surface de l'électrode par une espèce qui serait l'hydrogène et sur laquelle la réaction anodique ne pourrait pas se produire.

Dans le cas du fer polycristallin (d'origine C.A.F.L.) au contraire, la courbe courant-tension est dans un large domaine la résultante de courants partiels anodique et cathodique. Cela se traduit par une corrosion plus forte et lorsque la tension anodique est suffisante pour qu'on puisse négliger le courant cathodique, il ne subsiste plus de recouvrement. Celui-ci, s'il existe sous la même forme que pour le fer monocristallin, doit donc varier de façon réversible avec le potentiel. C'est pourquoi on n'observe pas d'hystérésis.

Nous allons maintenant, à l'aide des données de la littérature, montrer qu'un mécanisme de dégagement d'hydrogène conduisant à un recouvrement important de la surface est très concevable, et pourquoi on ne l'observe qu'avec certains échantillons.

a) Mécanisme de surtension d'hydrogène sur le fer, étude bibliographique.

Nous avons vu (1ère Partie, paragraphe IV) que ce problème, qui donne lieu à tant de controverses, est loin d'être résolu. Si on s'accorde généralement à admettre que l'étape initiale est la décharge du proton, qui s'adsorbe à la surface du métal



les opinions diffèrent ensuite sur le mécanisme de combinaison conduisant à  $\text{H}_2$ .

Le relevé des courbes courant-tension n'a pas permis de préciser avec certitude le mécanisme total de dégagement d'hydrogène, et ceci probablement parce

qu'on n'a pas assez tenu compte de la nature de l'électrode sur laquelle se fait l'adsorption d'hydrogène.

Cependant, on sait maintenant avec certitude que  $H^+$  n'existe pas à l'état libre [112] mais se trouve toujours plus ou moins solvaté, par exemple  $H_3O^+$  (ion hydronium). Cet ion hydronium est très stable, sa chaleur d'hydratation est de 180 Kcal/mole. Il en résulte pour  $H_3O^+$  une structure symétrique qui a pu être mise en évidence par des mesures physiques [113]. Ce fait est très important car lorsque l'on veut déterminer l'énergie d'adsorption de H, il faut tenir compte comme l'ont fait en 1955 RÜETSCHI et DELAHAY [114] de l'énergie d'hydratation du proton solvaté.

Dans le cas du fer et des métaux de transition, l'énergie d'adsorption de H est forte (Chimisorption) et par suite le proton qui se décharge n'abandonne la molécule d'eau à laquelle il est lié que pour s'adsorber aussi solidement à la surface du fer auquel il sera lié par une adsorption chimique. La probabilité pour que cet hydrogène se recombine en molécules est donc faible, et on comprend que la réaction cathodique puisse ainsi s'arrêter au premier stade de la décharge, du moins pour les plus faibles sur-tensions cathodiques. Cela peut sembler en contradiction avec l'affirmation de BONHOEFFER [115], selon laquelle la sur-tension d'hydrogène est d'autant plus faible que l'énergie d'adsorption de H est plus grande. En fait, comme l'ont remarqué GERISCHER et MEHL [114] la réaction de recombinaison est bien plus fortement gênée par la chimisorption, que la réaction de décharge n'est facilitée.

Si maintenant on élève la tension cathodique, l'extraction des électrons à partir du métal se trouvera facilitée. Il en résulte une plus grande mobilité pour

H adsorbé, qui peut ainsi se recombinaison (peut être par un processus catalytique), mais également pénétrer plus facilement dans le métal. Un tel mécanisme peut donc expliquer l'hystérésis, puisque pour les surtensions peu cathodiques voisines du potentiel de corrosion, la réaction de l'hydrogène est pratiquement réduite à l'étape de décharge et d'adsorption, c'est-à-dire provoque un fort recouvrement de la surface.

On comprend ainsi pourquoi c'est le fer monocristallin qui parmi les échantillons étudiés présente l'hystérésis la plus large. En effet, par suite de sa structure, on peut s'attendre à ce que les surtensions soient sensiblement les mêmes en tous points de la surface. On comprend également qu'un fer de très haute pureté, par exemple de zone fondue, peut présenter de l'hystérésis s'il a été recuit convenablement (C'est le cas de l'échantillon que nous avons étudié).

b) Influence de la structure de l'échantillon.

Si au contraire, par suite d'hétérogénéité de la surface du fer, due à des impuretés, des défauts de structure ou même simplement à un traitement mécanique, par exemple une abrasion [116], il peut exister des sites où l'énergie de liaison avec le métal est plus faible. En de tels sites, le travail d'extraction des électrons est plus facile et le composé formé par H ads moins stable. Il en résulte une activité catalytique vis-à-vis de la recombinaison de H. Le dégagement d'hydrogène a lieu pour de plus faibles surtensions cathodiques. Remarquons que H plus mobile peut aussi être absorbé par le métal. Ces deux effets tendent à diminuer le recouvrement de la surface par l'hydrogène fortement adsorbé, même au voisinage du potentiel de corrosion. Ce serait le cas du fer polycris-

tallin (C.A.F.L.) qui ne présente pas d'hystérésis.

Cette influence de la structure du métal et de ses propriétés mécaniques sur la surtension d'hydrogène a été confirmée par une étude récente de GORALNIK [117] qui, reprenant l'étude de RÜETSCHI et DELAHAY [114], a montré la relation étroite entre le coefficient  $\alpha$  de la surtension d'hydrogène (cf. 1ère Partie, III) et les paramètres physiques du solide, comme la dureté, et les coefficients d'élasticité.

Quant à l'existence de plusieurs états d'adsorption qui diffèrent par l'énergie avec laquelle l'hydrogène est lié au métal, cela aussi a été établi expérimentalement [71, 118, 119]. Lorsque l'on fait croître la tension anodique d'oxydation de l'hydrogène déposé sur un métal par réaction cathodique on observe plusieurs pics. D'après MATSUDA et FRANKLIN [118] le pic correspondant à la plus basse tension anodique est celui de l'oxydation de l'hydrogène adsorbé, tandis que l'hydrogène absorbé, diffusant à travers l'interface, ne s'oxyde que plus tard. Nous préférons l'interprétation de Mme BLOCH [119]. Pour celle-ci, c'est l'hydrogène peu lié au métal, et donc capable de se recombinaison catalytiquement, ou d'être absorbé, qui s'oxyde le premier. L'hydrogène solidement lié au métal, celui qui d'après nous est responsable de l'hystérésis ne s'oxyderait que plus tard et pour une plus forte tension anodique.

Nous allons voir maintenant que le problème de l'absorption ou pénétration dans le fer fournit également une justification de notre interprétation de l'hystérésis.

c) Pénétration de l'hydrogène dans le fer.

L'absorption de l'hydrogène dans le fer, par pénétration interstitielle, s'accompagne d'une dilatation du réseau du métal. Cette occlusion joue un rôle extrêmement important dans la détérioration des propriétés mécaniques du fer et des aciers (fragilisation par l'hydrogène). C'est également un problème de grand intérêt théorique.

En effet, nous avons dit plus haut, que les mesures classiques de pente de la droite de Tafel, de l'influence du pH<sup>etc..</sup> n'ont pas permis aux électrochimistes de conclure avec certitude sur le mécanisme de dégagement d'hydrogène. Les théoriciens ont dû faire appel à d'autres méthodes empruntées à la physique du solide ou à la mécanique quantique pour mesurer les phénomènes liés à la surtension d'hydrogène. Parmi celles-ci nous pouvons citer: l'effet Tunnel [120], l'effet isotopique avec le Deuterium [121] ou avec le Tritium [122, 123], mais également la cinétique de pénétration de l'hydrogène dans le métal, en particulier dans le fer [124, 125, 126].

On sait maintenant que ce sont les échantillons de fer les plus purs, ou les plus homogènes, c'est-à-dire ceux dont la corrosion est la plus faible [127], qui retiennent le moins d'hydrogène au cours de la réaction cathodique. Ainsi le fer industriel Armco retient dans les mêmes conditions 15 fois plus d'hydrogène que le fer de zone fondue [128]. Cependant, la vitesse de pénétration serait la même quelque soit la structure ou la pureté [125] de l'échantillon. Mme TALBOT-BESNARD [129] a pu en effet observer la pénétration de l'hydrogène dans une plaque de fer de zone fondue, dont une des faces était le siège d'un dégagement d'hydrogène. Pour matérialiser l'hydrogène ressortant par l'autre face elle produisait sur celle-ci

une rayure sur laquelle se formaient des bulles visibles au microscope.

Ces résultats apparemment contradictoires se concilient cependant fort bien avec nos hypothèses sur la surtension d'hydrogène et l'hystérésis. En effet, lorsque l'on trace la caractéristique courant-tension d'un échantillon de fer de zone fondue, on observe une hystérésis comme avec le fer monocristallin. Par conséquent, on peut penser qu'au voisinage du potentiel de corrosion, l'hydrogène est fortement adsorbé à la surface. Au-delà de ce potentiel, dans les conditions où un fort dégagement d'hydrogène se produit, c'est qu'il existe de l'hydrogène moins fortement lié et susceptible également de pénétrer dans le métal. Cet hydrogène adsorbé à la surface traversera le fer, si ce dernier est suffisamment homogène, sans beaucoup se recombinaison si ce n'est de l'autre côté de la surface où une rayure a été pratiquée. Par suite, il ne subsiste que peu d'hydrogène occlus.

Par contre, avec un échantillon de fer industriel, tel que le fer Armco ou celui que nous avons utilisé (C.A.F.L.) et pour lequel la surtension d'hydrogène est plus faible, le dégagement et la pénétration sont également facilités. Par suite d'une plus grande hétérogénéité de la structure l'hydrogène adsorbé peut également se recombinaison à l'intérieur du métal lui-même. Un tel fer retiendra donc bien plus d'hydrogène occlus. C'est effectivement dans les défauts du métal que l'on observe de véritables poches de gaz, sous une pression considérable, pouvant contribuer à la rupture interne de l'échantillon [130].

Les différences de comportement vis-à-vis de l'hystérésis que nous avons étudiées sont donc liées à une différence de structure qui se traduit également par

une plus ou moins grande pénétration de l'hydrogène dans le métal. Or il existe des substances qui, ajoutées à l'électrolyte, modifient la pénétration de l'hydrogène dans le métal. Parmi celles-ci: les alcools acétyléniques qui diminuent la pénétration de l'hydrogène dans le fer mais sont surtout connus comme inhibiteurs de corrosion; les sulfures qui augmentent la pénétration de l'hydrogène et agissent en outre comme activants de la corrosion.

Il était intéressant de voir si l'addition de telles substances était susceptible de modifier également le comportement d'un échantillon donné vis-à-vis de l'hystérésis. C'est de ces expériences, qui constituent une vérification expérimentale de notre interprétation de l'hystérésis, que nous allons parler maintenant

#### IV - VERIFICATION EXPERIMENTALE DE L'INTERPRETATION DE L'HYSTERESIS.

##### A - Emploi des alcools acétyléniques.

##### a) Mode d'action des alcools acétyléniques.

L'action inhibitrice des alcools acétyléniques est connue depuis près de 25 ans [131] et les fait utiliser couramment dans l'industrie en addition aux bains acides de décapage, tant en solutions chlorhydriques [132] que sulfuriques [106, 133]. Des études poursuivies dans ces deux milieux, il résulte que la triple liaison est essentiellement responsable des propriétés inhibitrices de ces alcools et que la fonction alcool a surtout pour but d'améliorer la solubilité de ces substances. En outre, les travaux de SOKOLSKII et ZAVOROKHIM [134] confirmant ceux d'HUDSON et RIEDY [106] ont montré que ces alcools

présentent sur d'autres inhibiteurs de la corrosion acide, l'avantage de freiner la pénétration de l'hydrogène dans le métal.

Sur le mécanisme d'action de ces inhibiteurs les avis diffèrent. Il ne semble pas qu'il soit dû à une adsorption sur les sites anodiques comme l'avait supposé FUNKHOUSER [133]. Ils agissent plutôt sur les sites cathodiques comme l'ont suggéré DESESTRET et FROMENT [108] par un "mécanisme analogue à celui de leur action sur les processus d'électrocrystallisation, c'est-à-dire par une interaction entre les électrons  $\pi$  des liaisons non saturées et la surface cathodique, conduisant à un équilibre adsorption-désorption" [135]. Ceci pourrait expliquer leur action sur la pénétration de l'hydrogène dans le métal en accord avec les mesures de DUWELL [136], qui a montré en milieu tampon acétique que les alcools acétyléniques augmentent la surtension d'hydrogène.

Beaucoup de ces alcools étant peu solubles et efficaces à forte concentration, on a pensé qu'il pouvait se produire une polymérisation sur le métal lui-même [137]. Cependant, les plus solubles de ces alcools sont souvent moins actifs à forte concentration qu'en très faible quantité comme HUDSON et RIBBY l'ont signalé à propos de l'alcool propargylique [106]. KHITROV et ZADOROJNI [138] ont repris l'idée d'HUDSON et RIEDY, à propos de ce dernier alcool, que l'adsorption d'un alcool non saturé peut concurrencer la décharge du proton solvaté. Ils distinguent l'effet de polymérisation, qui peut apparaître à forte concentration, de l'effet de chimisorption qui conduit à la formation de liaisons du type covalent et qui est également favorisé par l'élévation de la température.

On voit qu'avec un tel comportement, on doit s'attendre à une action sur l'hystérésis. C'est effectivement ce que nous avons observé au cours d'expériences que nous allons décrire maintenant.

b) Influence des alcools acétyléniques sur l'hystérésis.

Parmi ceux-ci, nous avons choisi l'alcool propargylique et le butyne-2 diol-1.4 qui sont les plus couramment utilisés parce qu'étant les plus solubles dans l'eau [137]. Nous les avons utilisés sous forme de solutions aqueuses molaires\* dont on ajoutait quelques cm<sup>3</sup> à la solution sulfurique. Les concentrations utilisées sont exprimées en millimoles par litres (mmol/l.). Nous parlerons tout d'abord du butyne-2 diol-1.4 dont l'action inhibitrice, contrairement à celle de l'alcool propargylique, n'a jamais été contestée.

α) Le butyne-2 diol-1.4.

L'addition de cet alcool à la solution sulfurique produit une augmentation de l'hystérésis pour toutes les nuances de fer qui en présentent en solution sulfurique seule. Mais l'effet le plus important est obtenu avec le fer C.A.F.L. puisque l'addition d'une quantité très faible de Butyne-2 diol-1.4 (0,1 mmol./l.) conduit à l'apparition nette de l'hystérésis. Ce dernier résultat qui s'interprète à l'aide de notre théorie de l'hystérésis est donc une confirmation de sa validité. Pour mieux comprendre l'action du butyne-2 diol-1.4, nous allons voir maintenant plus en détails son effet sur les courbes courant-tension dans les deux cas du fer

---

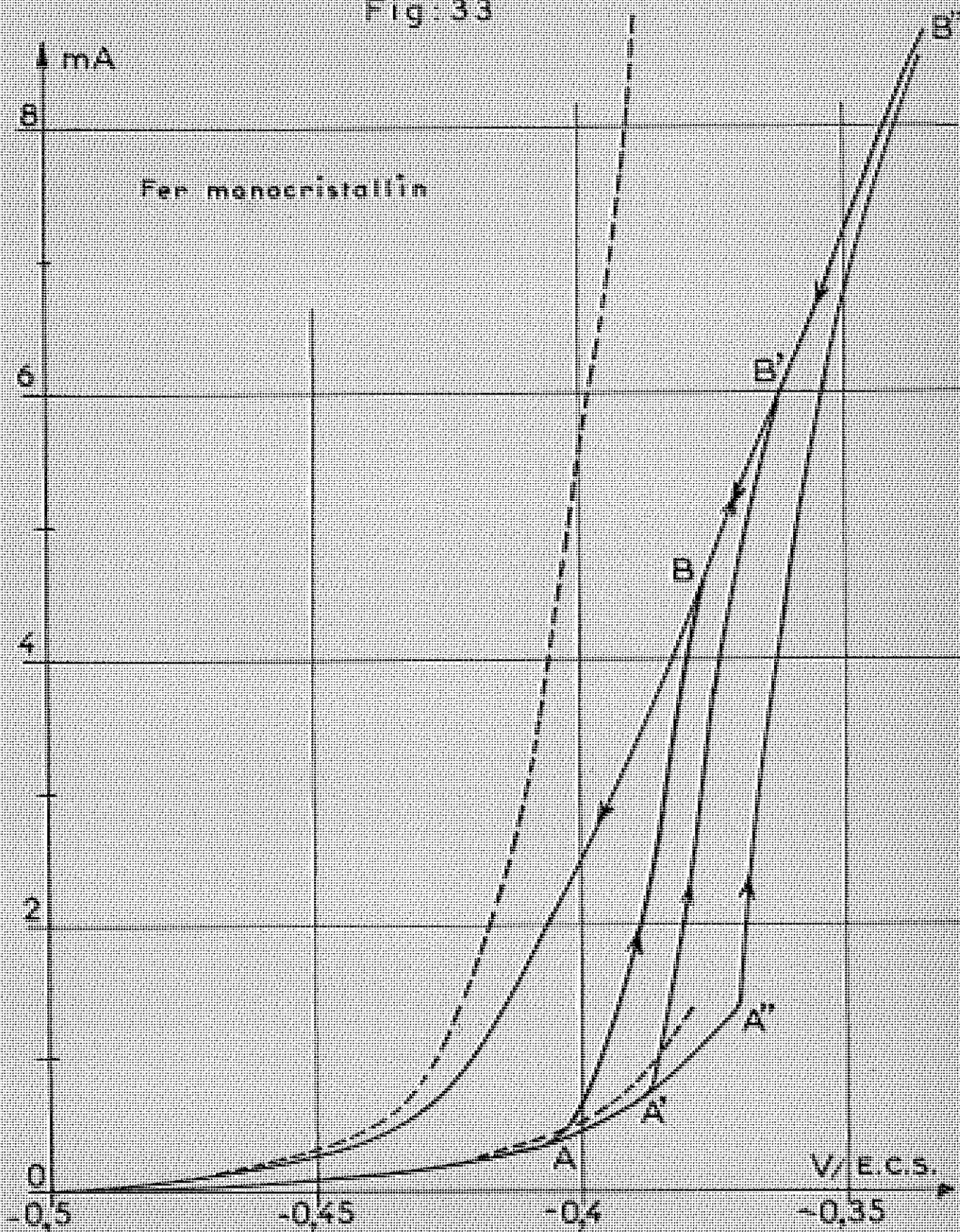
\* les alcools utilisés au cours de cette étude ont été préparés au laboratoire de Chimie Organique I grâce à l'obligeance de C. GEORGOULIS.

monocristallin et du fer polycristallin (C.A.F.L.).

- Cas du fer monocristallin.

Sur la Fig. 33, nous avons porté les courbes obtenues avec une solution sulfurique normale à 25°C. Les cycles OAB, OA'B' et OA''B'' correspondent respectivement à des additions de 0 - 8 et 16 mmol/l. de butyne-2 diol-1.4. On voit que les tracés retour de ces trois cycles sont les mêmes, ce qui montre que le butyne-2 diol-1.4 ne modifie pas le mécanisme de dissolution anodique, comme le confirme d'ailleurs l'allure du diagramme d'impédance, contrairement à ce qui a été observé pour le nickel [59]. Or on sait que ce diagramme, qui présente un caractère inductif en basse fréquence, est celui d'un mécanisme en plusieurs étapes se déroulant simultanément à la surface de l'électrode [57]. L'ordre des réactions élémentaires n'est donc pas modifié par l'addition de butyne-2 diol-1.4 [77]. Puisque les branches OA et BO du premier cycle sont confondues avec celles des deux autres, on peut dire que l'hystérésis est dans les trois cas due à la même variation de surface. En effet, les branches OA'' et OB'' une fois corrigées de l'erreur de chute ohmique (en pointillé sur la fig. 33) peuvent être représentées en coordonnées semi-logarithmiques par des droites sensiblement parallèles [69]. Pour chaque tension corrigée, le rapport  $I_a/I_b$  des courants mesurés respectivement sur OA'' et OB'' représente celui des surfaces. Nous avons reporté ces valeurs dans le tableau III. On voit que ce rapport est pratiquement constant dans le domaine de tensions correspondant à la branche OA''. Si comme nous le supposons un équilibre d'adsorption-désorption maintient le long de OA'' un recouvrement d'hydrogène adsorbé sur la fraction  $S\theta$  de la surface S, la dissolution se fera seulement sur la

Fig: 33



fraction  $S(1-\theta)$  restante. En A, A' ou A'', suivant la quantité de butyne-2 diol-1.4 ajoutée, la désorption se produit. La surface augmente avec la densité de courant ce qui explique la pente élevée de la courbe courant-tension. Ensuite la surface réagissante reste constante jusqu'à ce qu'il se produise de nouveau une adsorption d'hydrogène. Le rapport des courants  $I_a/I_b$  permet donc de calculer le taux de recouvrement  $\theta$  défini par

$$I_a/I_b = 1 - \theta \longrightarrow \theta = 1 - I_a/I_b$$

On voit également dans le tableau III que  $\theta$  est voisin de 0,9.

Ces résultats montrent bien l'identité des deux phénomènes d'hystérésis obtenus avec et sans butyne-2 diol-1.4. On voit d'après la fig. 33 que le rôle du butyne-2 diol-1.4 semble ici se limiter à retarder la désorption de l'hydrogène sans limiter le taux de recouvrement. Nous verrons plus loin qu'il ne modifie pas non plus la vitesse de corrosion de cet échantillon.

#### - Cas du fer polycristallin (C.A.F.L.)

Nous avons dit plus haut qu'en l'absence de butyne-2 diol-1.4 sa courbe courant-tension ne présente pas d'hystérésis (cf. fig. 29). Si on ajoute du butyne-2 diol-1.4 à la la solution sulfurique, mais dans les mêmes conditions de tracé que pour la fig. 29, l'hystérésis apparaît (fig. 34) mais contrairement au fer monocristallin, le tracé retour est également modifié par l'addition de butyne-2 diol-1.4. En effet l'action de ce dernier est ici double.

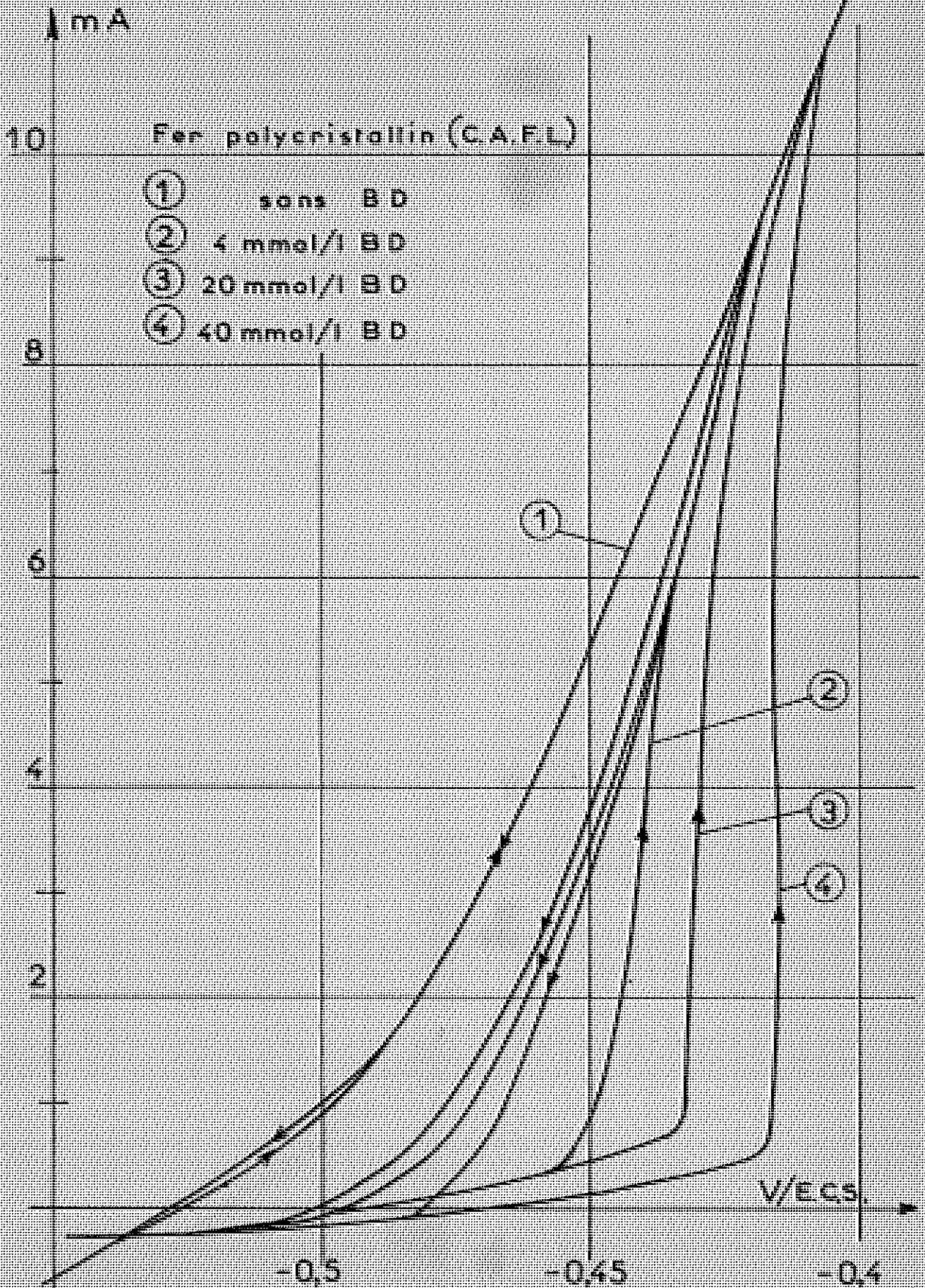
D'une part, il se produit un ralentissement de la réaction cathodique et de la corrosion [108], d'autre part, dans le domaine de tensions où cette réaction est ralentie, il se forme un recouvrement de la surface.

L'étude résumée dans le paragraphe III nous a montré que ces deux effets découlent de la même cause: le renforcement de l'adsorption de H, qui provoque un blocage de la réaction cathodique, et restreint la pénétration de H. Avec cette nuance de fer dont la réactivité est plus grande que pour le fer monocristallin, les surtensions ne sont certainement pas les mêmes en tout point de l'électrode. On comprend que l'adsorption débute plus tôt sur la tracé retour, qui se trouve ainsi modifié par addition de butyne-2 diol-1.4. Aussi est-il difficile de déterminer le coefficient de recouvrement dû à l'action du butyne-2 diol-1.4

Nous sommes cependant parvenus à mesurer le coefficient de recouvrement  $\theta$  en utilisant une électrode tournante, car pour déterminer la branche de la courbe courant-tension relative à la surface non recouverte, il faut monter à de plus forts courants, où la diffusion peut intervenir. Mais si on opère à l'air libre, la rotation de l'électrode accélère la réduction cathodique de l'oxygène dissous. Cet effet a été étudié au laboratoire [42]. De cette étude il résulte que la contribution cathodique introduite par la rotation de l'électrode serait dans nos conditions de mesure de 0,1 mA environ. Nous en avons tenu compte dans le calcul des courants anodiques et en opérant comme il a été dit pour le fer monocristallin, on trouve pour  $\theta$  une valeur qui varie légèrement avec la teneur en butyne-2 diol-1.4 (de 0,94 pour 4 mmol/l. à 0,98 pour 40 mmol/l.).

Pour terminer sur l'action du butyne-2 diol-1.4, signalons que les mêmes expériences reprises en solution perchlorique normale nous ont permis de confirmer les résultats précédents. Les valeurs de  $\theta$  obtenues sont même un peu plus fortes qu'en solution sulfurique. Ainsi pour le fer monocristallin, on trouve que le taux de recouvrement passe de 0,92 sans butyne-2 diol-1.4

Fig: 34



à 0,97 puis 0,99, quand on ajoute respectivement 0,4 et 2 mmol/l. de butyne-2 diol-1.4. Il n'augmente plus si on ajoute une quantité supérieure. Cet effet de saturation s'observe également avec le fer C.A.F.L. pour lequel  $\theta$  reste voisin de 0,97 quand on ajoute plus de 4 mmol/l. de butyne-2 diol-1.4.

### β) L'alcool propargylique.

Nous avons également utilisé l'alcool propargylique dont l'action inhibitrice sur les processus d'électrocristallisation a aussi été étudiée au laboratoire. L'effet de l'addition de l'alcool propargylique est analogue à celui de butyne-2 diol-1.4 mais le domaine d'emploi de l'alcool propargylique doit rester limité aux faibles concentrations pour lesquelles il apparaît être plus actif que le butyne-2 diol-1.4 [136].

Par contre son efficacité comme inhibiteur de la corrosion du fer est encore discutée [108, 139, 140], et on a même affirmé récemment que l'alcool propargylique suffisamment pur n'était plus inhibiteur en milieux acides [139]. Aussi avons nous utilisé des solutions préparées à partir de l'alcool propargylique qui avait été bidistillé sous pression réduite et dont la pureté avait été contrôlée par analyse chromatographique.

Sur les fig. 35 et 36, nous avons porté les courbes obtenues respectivement avec des électrodes tournantes (2000 T/mn) de fer monocristallin et polycristallin (C.A.F.L.) en ajoutant de l'alcool propargylique à la solution sulfurique. Sur ces courbes, on voit que la branche retour est fortement influencée par l'addition de l'alcool propargylique à la solution sulfurique. Ainsi l'alcool propargylique semble accélérer la réadsorption de l'hydrogène.

Il en résulte des valeurs de  $\theta$  voisines de 1 même pour de faibles concentrations d'alcool propargylique. Sur le tableau IV, nous avons porté pour chacune des nuances de fer les valeurs de  $\theta$ , obtenues à partir des courbes des fig. 35 et 36 en fonction de la concentration en alcool propargylique.

Ainsi, l'effet sur les courbes courant-tension des deux alcools acétyléniques, que nous avons étudiés s'interprète, d'après ce que l'on sait de leur action, en accord avec notre théorie de l'hystérésis. L'étude de ce dernier phénomène nous permet en outre de mieux comprendre l'aspect parfois déconcertant de leur action inhibitrice sur la corrosion du fer, telle qu'elle résulte des données de la littérature et de nos propres mesures de pertes de poids.

c- MESURE DU POUVOIR INHIBITEUR DES ALCOOLS ACETYLENIQUES, PERTES DE POIDS.

α) Résultats expérimentaux.

Nous avons signalé plus haut qu'en solution sulfurique normale, les pertes de poids des deux échantillons de fer monocristallin et polycristallin (C.A.F.L.) étaient très différentes. Ainsi pour ce dernier échantillon, la perte de poids calculée sur une période de 24 heures est de  $2 \text{ mg/cm}^2/\text{h}$ . tandis que pour le fer monocristallin, on observe avec le temps une diminution de la vitesse de corrosion, et sur 24 heures, la perte de poids moyenne est inférieure à  $0,1 \text{ mg/cm}^2/\text{h}$ . L'influence du temps sur la vitesse de corrosion a également été observée avec un fer polycristallin très pur (Matthey-Johnson) sans que cet effet puisse être attribué à l'oxygène dissous [42].

I mA

Fig:35

Fer monocristallin

0  
1  
2  
3  
4  
5  
6

- 20mmol/l d'A.P. (6)
- 5 mmol/l d'A.P. (5)
- 2 mmol/l d'A.P. (4)
- 0,5mmol/l d'A.P. (3)
- 0,2mmol/l d'A.P. (2)
- 0,1mmol/l d'A.P. (1)

V/EC5

-0,48      -0,45      -0,42      -0,40      -0,38

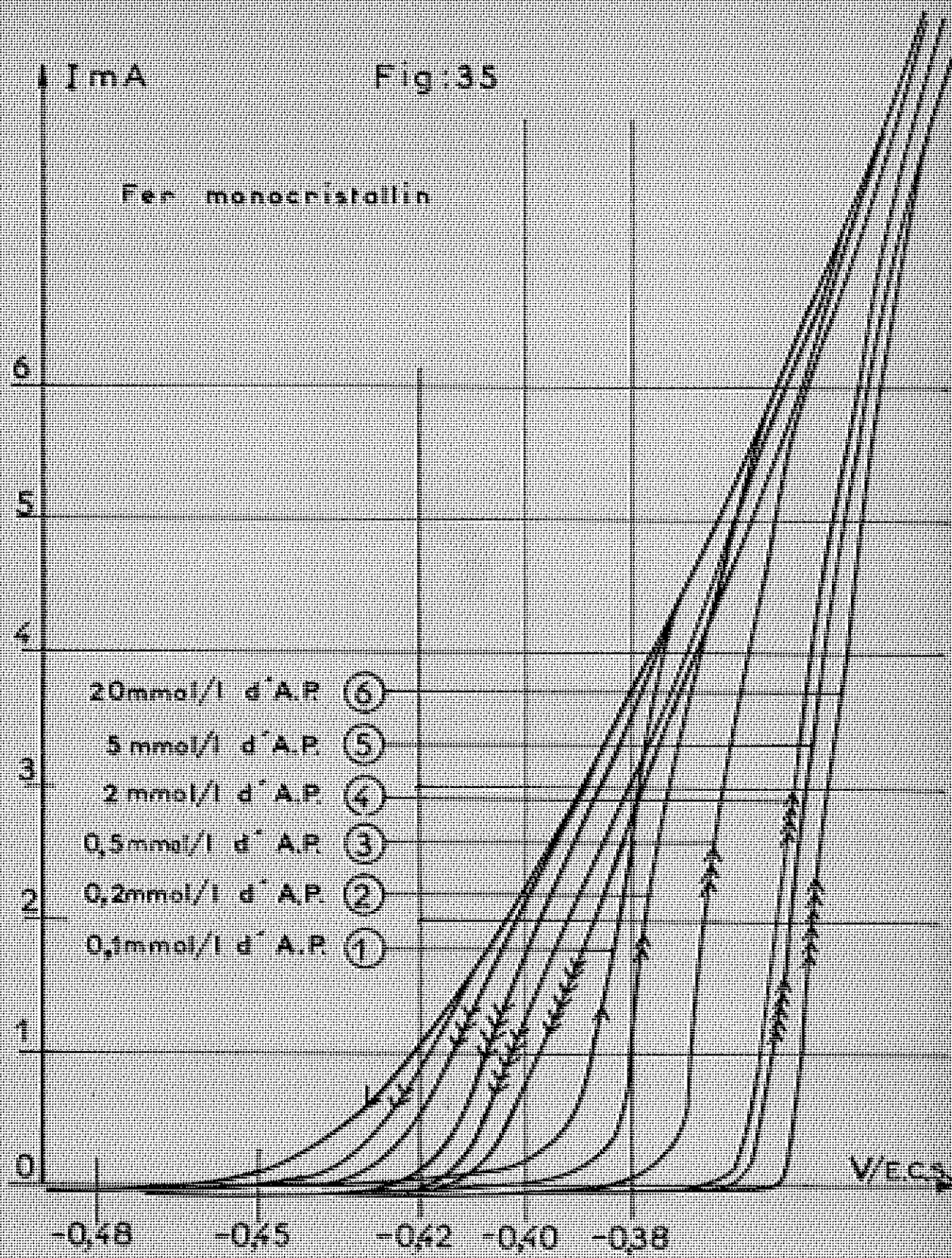
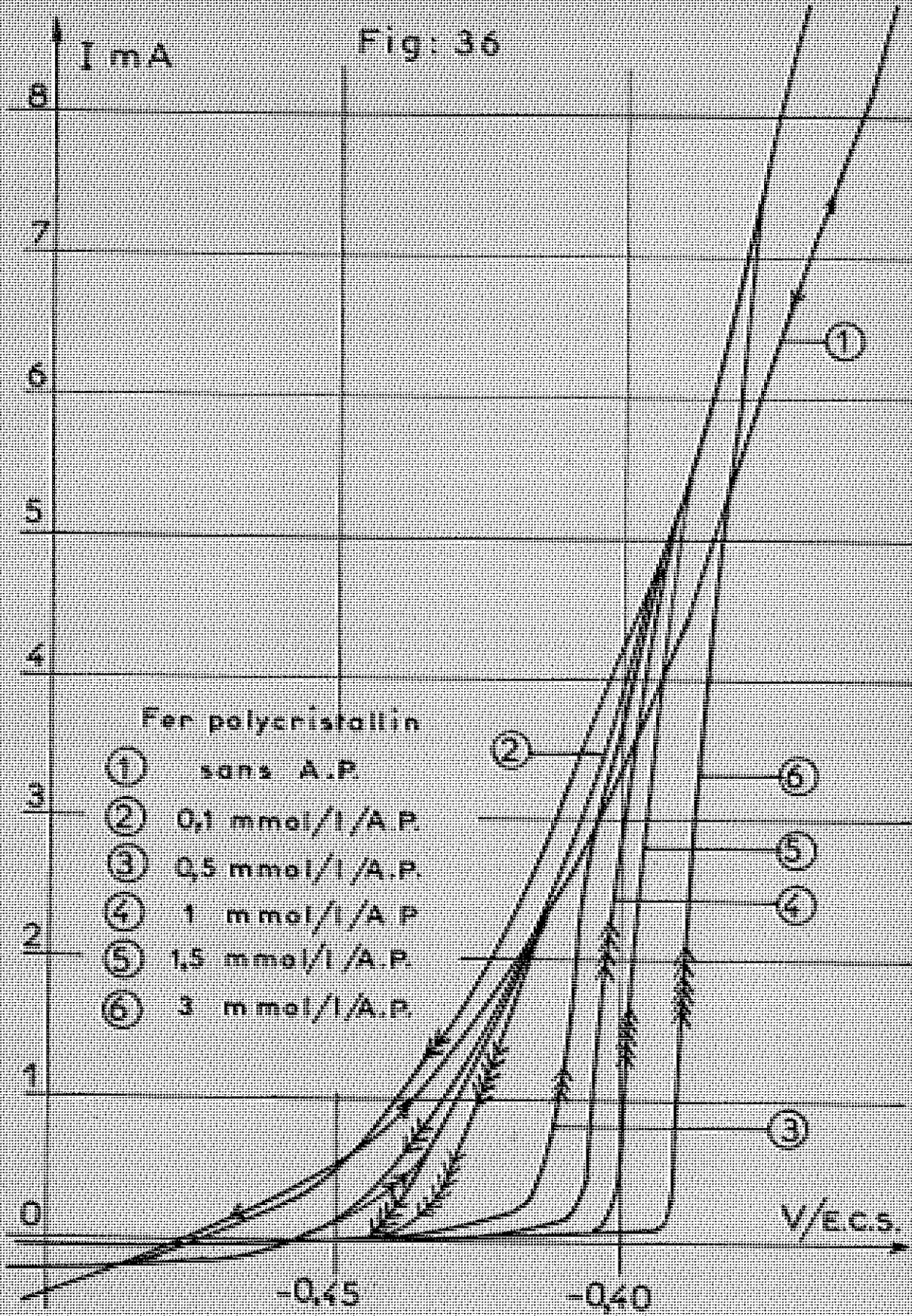


Fig: 36



Fer polycristallin

- ① sans A.P.
- ② 0,1 mmol/l/A.P.
- ③ 0,5 mmol/l/A.P.
- ④ 1 mmol/l/A.P.
- ⑤ 1,5 mmol/l/A.P.
- ⑥ 3 mmol/l/A.P.

Lorsque l'on ajoute du butyne-2 diol-1.4 à la solution, la vitesse de corrosion est considérablement réduite avec le fer polycristallin (C.A.F.L.) et tend vers les valeurs obtenues pour le fer monocristallin en l'absence d'inhibiteur. Pour ce dernier, l'effet inhibiteur du butyne-2 diol-1.4 ne peut être mis en évidence, à la précision des mesures.

L'addition d'alcool propargylique conduit à des résultats analogues, comme on peut le voir sur le tableau V où nous avons rassemblé les résultats. (Les chiffres indiqués pour le fer C.A.F.L. représentent la moyenne de trois mesures effectuées sur des échantillons distincts).

TABLEAU V - Pertes de poids en solutions sulfuriques

Echantillon	Concentration en alcool acétylénique ajouté (mmol/l.)					Nature de l'alcool
	0	0,5	2	5	20	
Monocristallin	0,07	0,05	0,04	0,05	0,04	Butyne-2 diol 1.4
Polycristallin (C.A.F.L.)	1,9	0,5	0,2	0,27	0,37	Butyne-2 diol 1.4
		0,15	0,18	0,27	0,39	Alcool propargylique

Sur ce tableau, on voit que le pouvoir inhibiteur de l'alcool propargylique comme celui du butyne-2 diol-1.4 passe par un maximum lorsque l'on augmente leur concentration. L'alcool propargylique semble plus actif que le butyne-2 diol-1.4, puisque le maximum d'effet est atteint avec seulement 0,5 mmol/l. et que la perte de poids correspondante est également plus faible

qu'en présence de butyne-2 diol-1,4. Au-delà de ce maximum et dans les deux cas, la corrosion n'est plus régulière et les résultats dispersés.

( $\beta$ ) Cas de l'alcool propargylique.

Ce comportement particulier des alcools acétyléniques explique pourquoi dans certaines conditions leur pouvoir inhibiteur a pu être contesté. C'est le cas par exemple de l'alcool propargylique dont on a affirmé récemment qu'il ne devait son pouvoir inhibiteur qu'aux impuretés qui l'accompagnent [139]. Afin d'élucider ce dernier point nous avons utilisé un alcool propargylique particulièrement pur, obtenu par chromatographie préparative et dont la pureté a également été contrôlée par chromatographie. Nous avons trouvé que le pouvoir inhibiteur d'un tel alcool reste élevé [140]. Il est d'ailleurs à remarquer que les résultats sont analogues à ceux obtenus avec l'alcool propargylique utilisé précédemment et qui avait subi seulement une ou deux distillations suivies de rectification. La mesure des pertes de poids en présence de cet alcool très pur a confirmé en effet l'influence du temps et de la concentration de l'inhibiteur sur la vitesse de corrosion, aussi bien en milieu sulfurique que dans Na Cl acidifié, dans lequel il a été trouvé que l'alcool propargylique pur n'était plus inhibiteur [139].

Cette influence du temps est d'ailleurs particulièrement nette pour les concentrations les plus élevées. La détermination de la résistance de polarisation par mesures d'impédance a permis de suivre cette évolution de la vitesse de corrosion. Ainsi pour une addition de 20 mmol/l., on observe au bout de quelques heures une diminution de la résistance de polarisation, qui peut conduire effectivement à un effet inhibiteur presque nul.

Ensuite la résistance augmente de nouveau [140] de sorte que sur une période de 24 heures la mesure de perte de poids conduit à un effet inhibiteur voisin de 75%. (Il est de 90% pour 0,5 mmol/l.).

Nos résultats concernant l'hystérésis nous permettent de comprendre un tel comportement, en particulier pourquoi l'effet inhibiteur est d'autant plus net que la vitesse de corrosion est plus grande. Ce résultat assez général, qui a été observé par ailleurs [141], doit être en effet rattaché au recouvrement de l'électrode par l'hydrogène adsorbé au voisinage du potentiel de corrosion. Lorsque ce dernier atteint une valeur notable (supérieure à 0,9), ce qui, nous l'avons vu, est obtenu avec des concentrations de 0,5 à 5 mmol/l., suivant l'alcool utilisé, l'inhibition n'est plus guère susceptible d'augmenter; on obtient alors le maximum d'effet inhibiteur. Pour des concentrations supérieures, il est possible que ces alcools non saturés, donc très actifs chimiquement, réagissent à l'électrode, par exemple en s'hydrogénant. On sait que l'alcool saturé correspondant n'est pas inhibiteur [108]; on comprend alors que le pouvoir inhibiteur soit diminué.

Cette idée de participation aux processus d'électrode doit être rapprochée du fait que pour les nuances de fer dont la corrosion est la plus faible (monocristallin, polycristallin Johnson-Matthey), l'évolution de la résistance de polarisation est différente suivant que l'inhibiteur est ajouté avant ou après immersion [42].

## B - Emploi des sulfures.

### a) Mode d'action des sulfures.

On sait que la pénétration de l'hydrogène dans les aciers est un phénomène qui se produit lors de leur

décapage. Une partie de l'hydrogène formé par l'attaque acide, au lieu d'apparaître sous forme de bulles de gaz, diffuse dans le métal. C'est sa recombinaison à l'intérieur du métal qui communique à celui-ci une fragilité particulière. De nombreuses recherches entreprises sur ce sujet ont permis de montrer le rôle de la structure micrographique [142] et de la pureté du métal [143]. Elles ont également mis en évidence le rôle accélérateur de la pénétration de l'hydrogène de certaines substances. Parmi celles-ci, nous citerons  $\text{CN}^-$  dont l'effet est néfaste en galvanoplastie [144] ou encore  $\text{A}_s$ ,  $\text{S}_p$  et  $\text{SH}^-$  [145]. Le dernier, qui a été le plus étudié confère aux hydrocarbures qui en renferment un haut pouvoir corrosif.

Comme dans le cas de  $\text{CN}^-$  [146], l'action accélératrice de  $\text{SH}^-$  est due à son adsorption sur les sites actifs du métal. Il joue alors le rôle d'un catalyseur en diminuant l'énergie d'adsorption de l'hydrogène [147]. LE BOUCHER [87] a étudié tout particulièrement l'action de  $\text{SH}^-$  en liaison avec la pénétration de l'hydrogène. D'après cet auteur, l'ion  $\text{SH}^-$  possède des propriétés remarquables d'adsorption spécifique, comme l'a montré GOUY [148] à l'aide de courbes électrocapillaires et son adsorption reste forte jusqu'à des potentiels <sup>très</sup> négatifs. D'autre part, de faibles additions de  $\text{SH}_2$  ou de sulfure, peu dissociés, ne modifient ni la concentration ni le pH de l'électrolyte. Par contre, une telle addition modifie le mécanisme de dégagement d'hydrogène dans le domaine de tensions où  $\text{SH}^-$  est susceptible de former une couche mono-atomique adsorbée, à peu près complète [87], qui catalyse la pénétration, plutôt qu'elle n'inhibe la recombinaison, abaissant ainsi la surtension de l'hydrogène. Il en résulte une augmentation de la vitesse de corrosion, que l'on observe effec-

tivement. On doit donc s'attendre à une disparition de l'hystérésis en présence de  $\text{SH}^-$ . C'est ce que nous avons vérifié au cours d'expériences que nous allons décrire maintenant.

b) Action des sulfures sur l'hystérésis.\*

Sur la fig. 37, nous avons porté les courbes obtenues avec une électrode de fer monocristallin, tournant à 1800 T/mn, en solution sulfurique normale. On voit qu'une addition aussi faible que 0,4 mmol/l.  $\text{SNa}_2$  fait pratiquement disparaître l'hystérésis. Au fur et à mesure que l'on ajoute  $\text{SH}^-$ , on observe un redressement de la courbe courant-tension, mais également un décalage de celle-ci, parallèlement à l'axe des tensions, qui tend vers une limite pour environ 8 mmol/l.  $\text{SNa}_2$ .

Ces effets correspondent tous deux à une activation, l'un du processus cathodique, l'autre du processus anodique. Cette conclusion est confirmée par les courbes de la fig. 38, obtenues dans les mêmes conditions que pour la fig. 37 avec le fer polycristallin (C.A.F.L.). On observe également une limite pour le décalage.

Cependant, si l'on reporte ces courbes, après correction de la chute ohmique, (qui n'est pas modifiée en présence de  $\text{SH}_2$ ) on obtient des droites sensiblement parallèles pour la branche anodique. On peut alors se demander si l'adsorption de  $\text{SH}^-$  a réellement modifié le mécanisme de dissolution du fer. Pour le vérifier, nous avons procédé comme pour le butyne-2 diol-1.4, en déterminant l'allure du diagramme d'impédance à l'aide d'une impulsion carrée de tension. Pour un même courant, l'allure de ce diagramme n'est pas modifiée par addition de  $\text{SH}^-$ .

---

\* Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec Melle JOUANNE.

Aussi, comme dans le cas du butyne-2 diol-1,4 nous pouvons penser que  $\text{SH}^-$  ne change pas l'ordre des réactions élémentaires du processus de dissolution anodique.

Nous avons également étudié l'influence de  $\text{SH}^-$  sur la vitesse de corrosion par mesure de pertes de poids durant vingt-quatre heures. Pour le fer monocristallin l'addition de  $\text{SH}^-$  a un effet très net. La vitesse de corrosion varie de 0,1 à 2  $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{h}$ . en présence de 8  $\text{mmol}/\text{l}$ .  $\text{SnCl}_2$ . Cette valeur est voisine de celle du fer polycristallin (C.A.F.L.) en solution sulfurique seule. Pour cette dernière nuance par contre, l'addition de  $\text{SH}^-$  ne semble pas faire varier la vitesse de corrosion.

Signalons enfin qu'en milieu perchlorique normal l'action de  $\text{SH}^-$  sur les deux nuances de fer étudiées est analogue à celle observée en milieu sulfurique. A titre d'exemple, nous donnons sur la fig. 39, les courbes obtenues avec le fer monocristallin dans  $\text{HClO}_4$  1N à 25°C et sur lesquelles on voit également la disparition de l'hystérésis.

### c) Interprétation des résultats.

Ainsi nos expériences en milieux sulfuriques et perchloriques confirment l'interprétation proposée par LE BOUCHER selon laquelle  $\text{SH}^-$  intervient dans le mécanisme de décharge de l'hydrogène sur le fer, établie à partir d'expériences en solutions chlorhydriques.

Un des mécanismes invoqués par cet auteur [87] correspond à celui que l'on observe sur le fer polycristallin (C.A.F.L.) en milieu sulfurique même sans addition de  $\text{SH}^-$ . Ainsi, il est très vraisemblable que  $\text{SH}^-$  joue un rôle de catalyseur de la décharge de  $\text{H}^+$ , favorisant à la fois la pénétration et la recombinaison. En effet, on comprend mal un mécanisme où les ions  $\text{SH}^-$  favoriseraient

Fig: 37

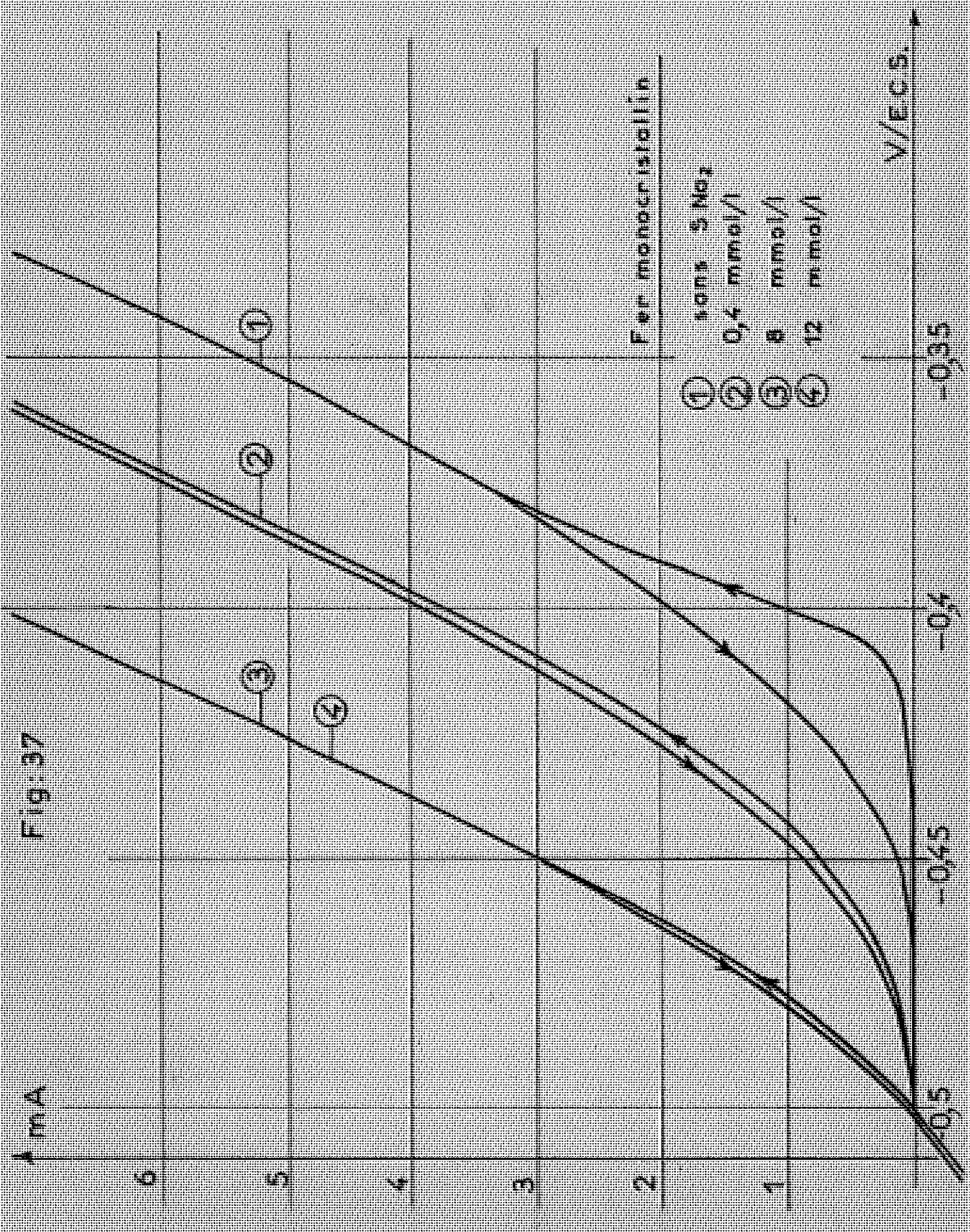


Fig. 38

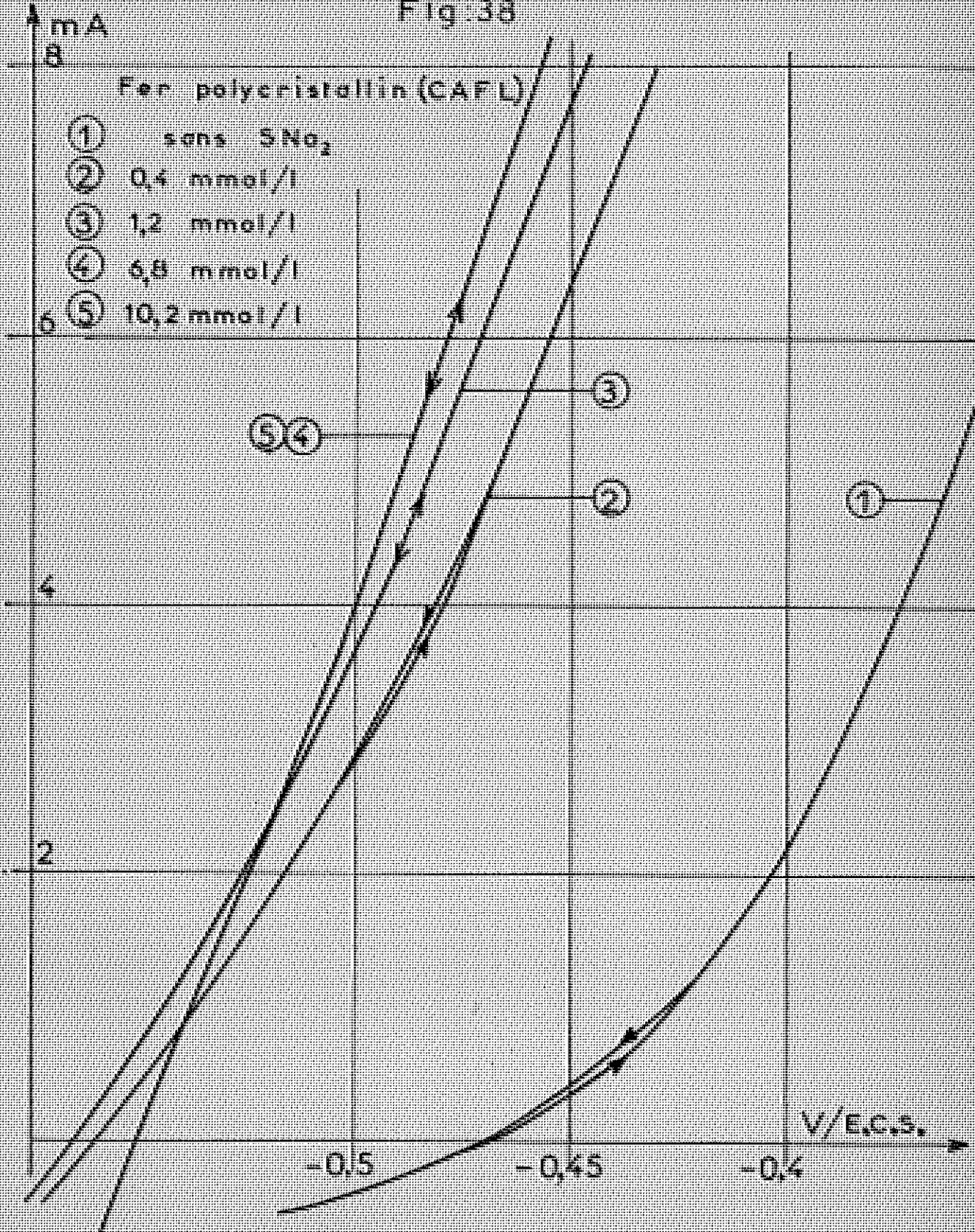


Fig: 39

mA

Fer monocristallin

- ① sans  $\text{SnO}_2$
- ② 0,4 mmol/l
- ③ 18 mmol/l
- ④ 28 mmol/l

8

6

4

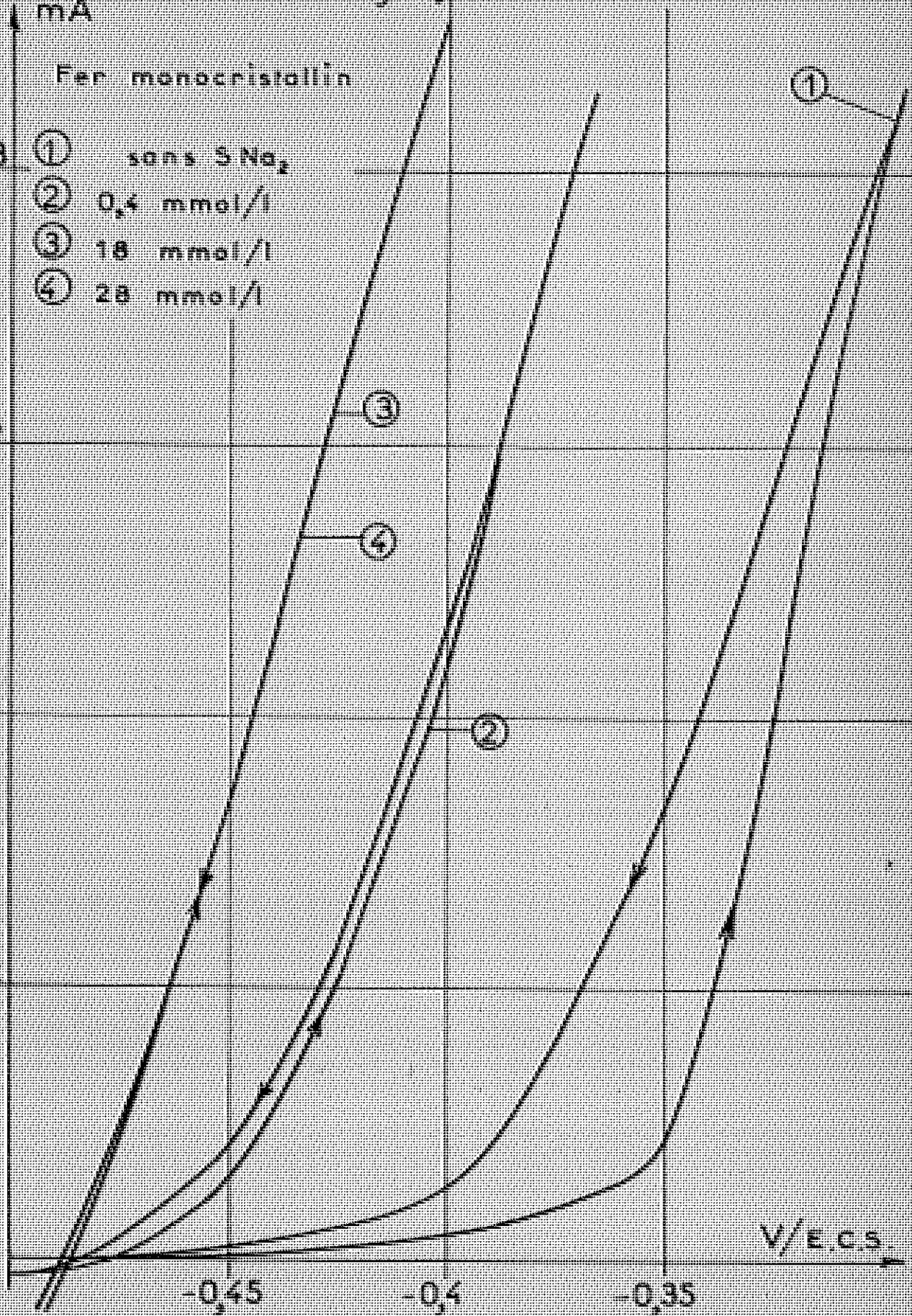
2

-0,45

-0,4

-0,35

V/E.C.S.



la pénétration de l'hydrogène à l'état de proton, sans décharge, tel qu'il le propose dans sa conclusion, suivant l'hypothèse de SUTRA et DARMOIS [149]. Un tel mécanisme ne peut conduire à un courant notable aux plus faibles potentiels cathodiques, comme il l'a d'ailleurs observé expérimentalement, ni expliquer la forte vitesse de corrosion. Il est également difficile de soutenir que  $\text{SH}^-$  inhibe l'étape de recombinaison puisqu'un dégagement intense d'hydrogène accompagne le courant cathodique.

Enfin d'après nos expériences, il semble que sans modifier sensiblement le mécanisme de dissolution anodique, les ions  $\text{SH}^-$  exercent également sur celui-ci un rôle d'activants. Il n'est pas interdit de supposer que si  $\text{SH}^-$  est un catalyseur d'échanges ioniques [87] qui modifie le spectre énergétique de la surface, il soit également susceptible de diminuer la surtension anodique.

#### V - CONCLUSION.

L'étude de la caractéristique courant-tension de différents échantillons de fer en solutions acides, au voisinage du potentiel de corrosion, nous a permis de mettre en évidence deux types distincts de comportement. Ils se distinguent, en particulier, par l'hystérésis de la caractéristique courant-tension, mais également par leur vitesse de corrosion.

Nous proposons une interprétation de l'hystérésis basée sur le mécanisme de la réaction cathodique de dégagement d'hydrogène. Cette interprétation qui permet de rendre compte des résultats expérimentaux, ne fait pas intervenir l'anion de la solution acide et les résultats obtenus avec l'acide sulfurique sont confirmés avec l'acide

perchlorique. En accord avec nos hypothèses on peut passer facilement d'un type de comportement à l'autre, pour un même échantillon à l'aide, suivant le cas, d'un activant ( $S Na_2$ ) ou d'un inhibiteur (alcool acétylénique)

Ce dernier résultat est à rapprocher d'un travail récent [150, 151] de LORENZ et EICKORN sur le mécanisme de dissolution anodique du fer. Ceux-ci dans le but de concilier les résultats de BOCKRIS et d'HEUSLER (cf. 1ère Partie, V) remarquaient que ces derniers auteurs n'avaient pas utilisé la même nuance de fer. Ils observent en outre que, par recuit du fer laminé à froid, le nombre de domaines cohérents et par suite de centres actifs est réduit de près de 100 fois. Ainsi avec un fer très pur (origine Ommett), ils arrivent à la conclusion que suivant le traitement thermique la dissolution obéit au mécanisme de BOCKRIS ou à celui d'HEUSLER.

Ainsi d'après LORENZ et EICKORN, le fer monocristallin que nous avons utilisé, dont la structure est la plus homogène, doit comporter moins de sites actifs que le fer polycristallin (C.A.F.L.). Cependant, nos résultats concernant ~~la~~ la pente de la caractéristique anodique, ~~la~~ semblent montrer que le mécanisme de dissolution anodique reste le même pour les deux nuances. Pour essayer de préciser de quel mécanisme il s'agit, nous avons effectué une étude de la dissolution anodique du fer dans un large domaine de courants, que nous allons exposer maintenant.

## IVème PARTIE

### ETUDE A L'AIDE DE LA CARACTERISTIQUE COURANT-TENSION DU MECANISME DE LA DISSOLUTION DU FER

#### I - INTRODUCTION

Nous avons vu dans la première partie comment, à partir d'hypothèses sur le mécanisme de la dissolution anodique, on pouvait en déduire l'expression mathématique de la caractéristique courant-tension stationnaire. Il semble dès lors possible, en déterminant expérimentalement cette dernière, de décider parmi les mécanismes proposés celui qui est en accord avec les expériences.

Mais nous avons vu également que dans le cas du fer une telle démarche n'avait pas abouti. En effet, l'étude de la corrosion, qui a fait l'objet de la majorité des travaux consacrés au fer, a entraîné le plus souvent une limitation des expériences au domaine des faibles courants.

Rappelons en outre que par analogie avec les études de la surtension d'hydrogène, l'idée a été pratiquement admise que l'expression théorique de la caractéristique courant-tension devait être celle d'une droite de Tafel (cf 1ère partie, paragraphe IV). Nous avons vu que pour obtenir un tel résultat à partir des méthodes de calcul classiques, il était nécessaire de faire des approximations valables <sup>seulement</sup> aux faibles courants.

Mais comme nous l'avons vu dans la deuxième et surtout la troisième partie, les courbes expérimentales relevées dans de telles conditions ne représentent pas en général la véritable caractéristique courant-tension anodique. Par suite de

la contribution cathodique au courant global, ou du phénomène d'hystérésis, les comportements anodiques de certaines nuances de fer peuvent ainsi apparaître distincts. C'est l'une des raisons pour laquelle l'accord entre les résultats expérimentaux n'a pu se faire jusqu'à présent. Ainsi, dans la littérature, en se limitant au seul milieu sulfurique, on relève pour les pentes des droites de Tafel que les auteurs obtiennent, des valeurs qui varient de 29 à 100 mV par unité de logarithme décimal [20][21][29][30][31][109][152]. Ainsi, les résultats expérimentaux obtenus dans de telles conditions n'ont pas permis de départager les diverses théories.

Si par contre, on effectue le calcul de la relation courant-tension sans se limiter aux faibles courants, on s'aperçoit, comme nous l'avons montré dans la première partie, que l'on n'obtient plus en général de droites de Tafel. Mais en considérant un domaine de tensions suffisamment large, l'allure des courbes théoriques ainsi calculées doit permettre de façon bien plus nette de distinguer entre les modèles proposés celui qui rend le mieux compte des résultats expérimentaux. Il en est de même si l'on fait également varier d'autres paramètres tels que la température, le pH ou la nature de l'anion acide.

Aussi est-il souhaitable, si l'on veut essayer de tirer des conclusions sur le mécanisme de dissolution du fer, d'étendre le domaine d'étude de la caractéristique courant-tension vers les forts courants. Le tracé de telles courbes oblige à prendre de nombreuses précautions pour éviter des difficultés qui semblent avoir rebuté la plupart des auteurs (chute ohmique, diffusion etc...). Mais comme nous l'avons montré au cours de la deuxième partie, les méthodes mises au point récemment nous permettent désormais de le faire.

Avant d'exposer nos résultats, nous croyons devoir insister sur les difficultés expérimentales rencontrées dans le cas particulier de la dissolution du fer.

## II - DIFFICULTES EXPERIMENTALES

Si la plupart des auteurs ont limité leurs tracés au domaine des bas courants c'est également parce que trois causes principales, dont les effets augmentent avec le courant, tendent à écarter la courbe expérimentale de la caractéristique vraie. Ces trois causes sont : la chute ohmique, la diffusion convective dont l'effet est particulièrement visible avec une électrode fixe ; enfin, l'usure de l'électrode qui intervient aux forts courants et rend difficile l'obtention de conditions stationnaires. Nous allons maintenant rappeler brièvement les moyens utilisés dans ce cas précis en vue de minimiser ou éventuellement de corriger ces causes d'erreur.

### Correction de la chute ohmique

Nous ne reviendrons pas sur la méthode utilisée pour cette correction, elle a été décrite de façon détaillée dans la seconde partie (cf paragraphes IV et V). Nous montrerons seulement ici comment une erreur causée par ce terme ohmique peut entraîner une interprétation erronée sur le plan théorique. A titre d'exemple, nous avons reporté en coordonnées semi-logarithmiques sur la (fig.40) les courbes de la (fig.14).

Sur cette figure, on voit que la courbe 1 non corrigée ne présente de portions assimilables à un segment de droite qu'au dessous de 5mA. Mais dans ce domaine, l'influence des processus cathodiques (ici l'hystérésis) est très importante. La pente des droites de Tafel ainsi obtenues varie de 30 à 40 mV par unité de logarithme décimal suivant le sens du tracé (représenté par des flèches). Sur la courbe 2, obtenue après correction de la chute ohmique, on voit au contraire que c'est au-delà de 4mA que l'on peut obtenir une portion sensiblement rectiligne. On obtient alors des pentes de plus de 60 mV par décade. Remarquons cependant que même au-dessous de 5mA la correction de chute ohmique n'est pas négligeable.

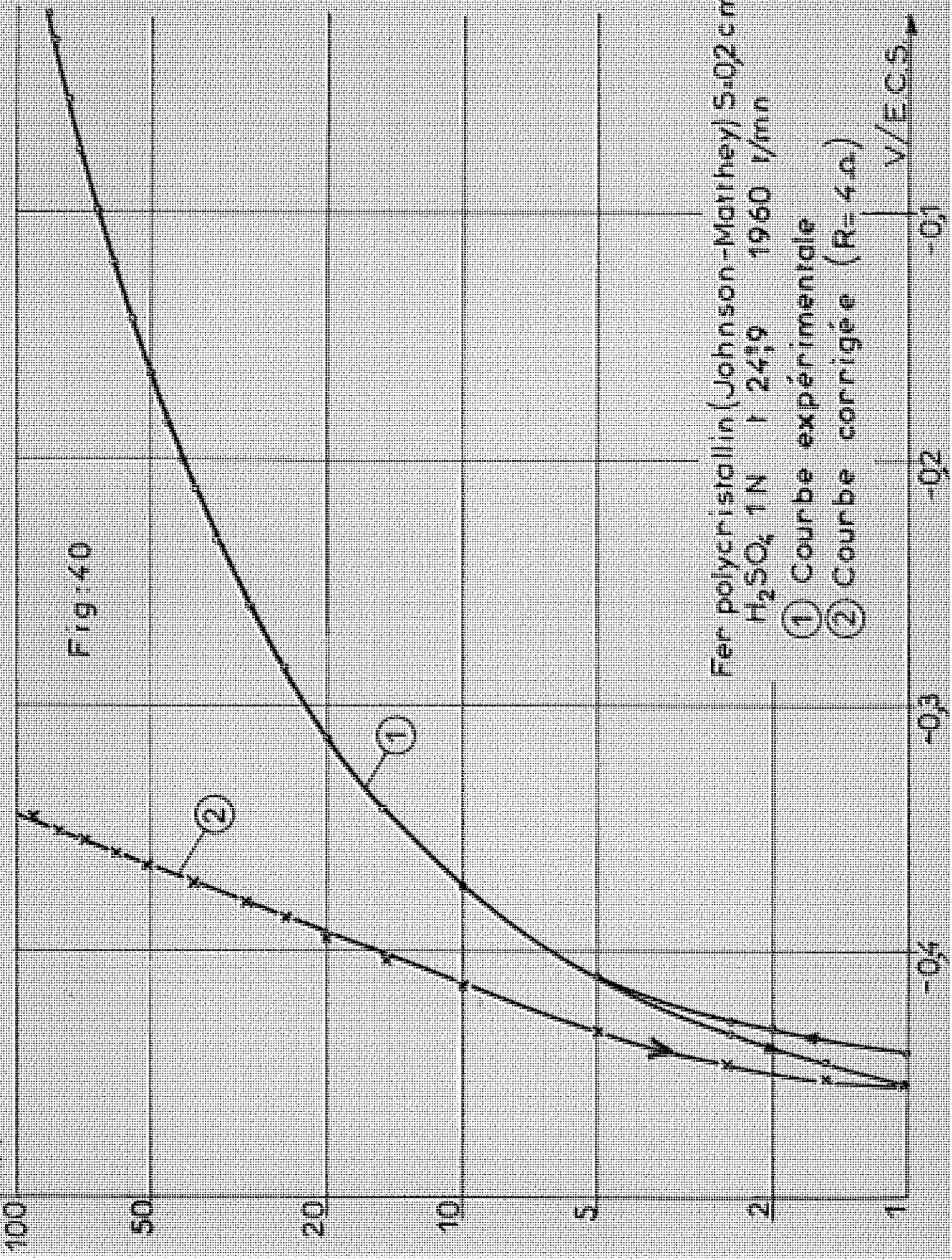
### Emploi d'une électrode tournante

Nous avons vu plus haut (2ème partie, paragraphe III) que la vitesse de dissolution anodique d'une électrode de fer, en solution sulfurique même diluée, est limitée dans la plus grande partie du domaine d'activité par la diffusion convective et la formation de couches à la surface de l'électrode.

Ainsi, avec une électrode fixe dont la surface était horizontale et tournée vers le haut, l'observation microscopique en lumière polarisée avait permis d'identifier  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [59] cristallisant sur l'électrode dans la région du maximum de la courbe courant-tension. Au-delà de ce maximum, les cristaux se redissolvent, le courant est alors limité par la diffusion convective caractérisée par un palier de courant, jusqu'à la passivité. Mais le long de ce palier, il se forme également une couche sur l'anode. L'examen par transmission de cette couche, en microscopie et diffraction électroniques, a montré qu'elle était constituée principalement de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mais également de  $\gamma$   $\text{FeOOH}$  aux plus faibles tensions [153]. Cette couche présente en outre une très forte résistance électrique qui s'ajoute à la résistance d'origine ohmique due à l'électrolyte. Sur la (fig. 41), nous avons réuni des courbes courant-tension corrigées de la chute ohmique et réalisées avec du fer polycristallin (origine C.A.F.L.) en solution sulfurique normale à 25°C. Pour la courbe 1, l'électrode fixe, dont la surface est constituée par un disque horizontal de 5mm de diamètre, était orientée vers le haut. Pour les courbes suivantes, nous avons utilisé une électrode à disque tournant, de même diamètre, mais tournée vers le bas.

Jusqu'à 1400t/mn, (courbes 2-4), le courant dépend de la vitesse de rotation. Au-delà, il n'en dépend pratiquement plus (courbes 5-6).

Fig:40

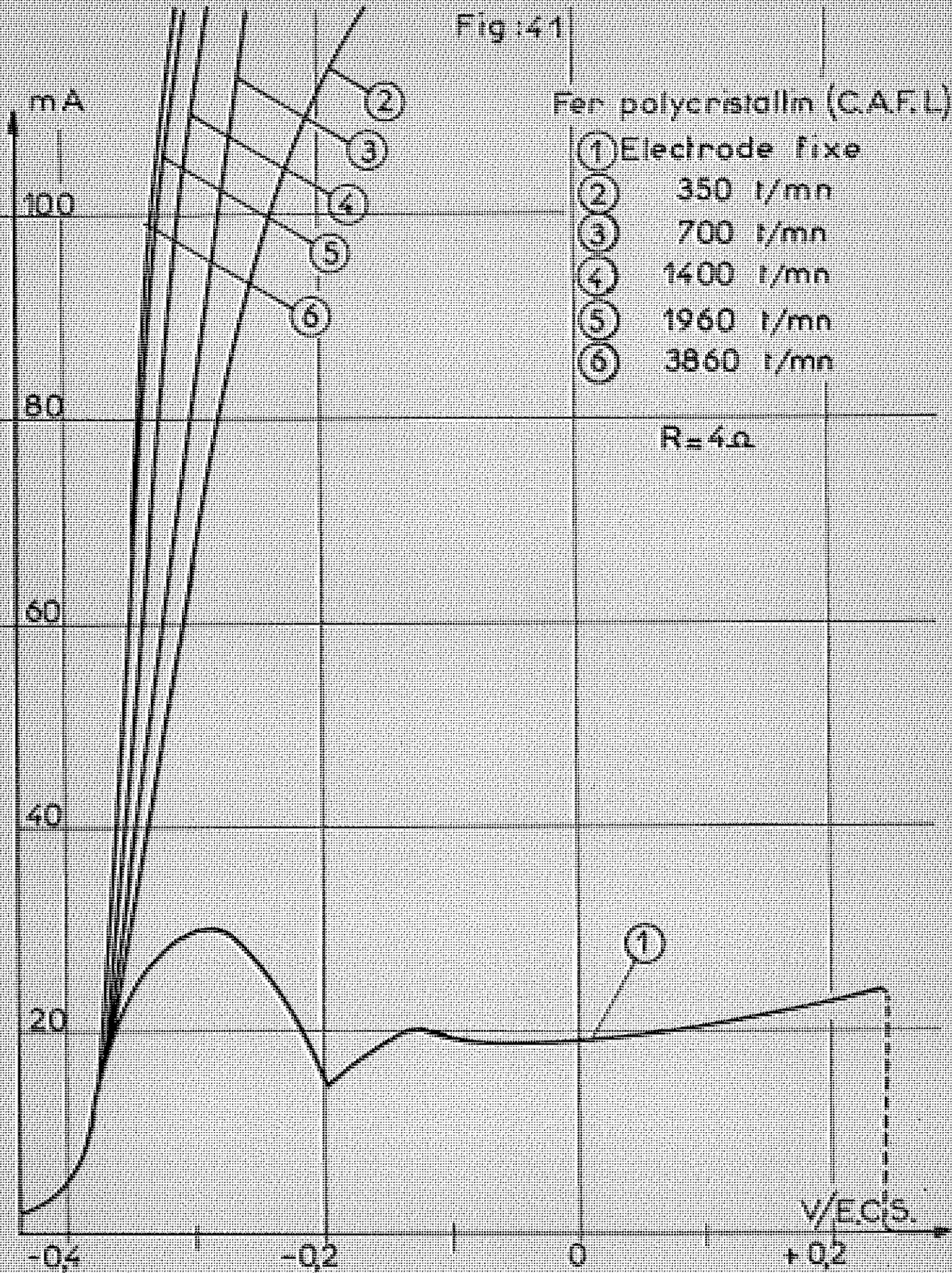


Fer polycristallin (Johnson-Matthey)  $5.02 \text{ cm}^2$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N  $\Gamma$  24.9 1960  $\text{l}/\text{mn}$

- ① Courbe expérimentale
- ② Courbe corrigée ( $R=4.0$ )

V/ECS

Fig :41



Cette manière de procéder permet de montrer que la rotation de l'électrode, tout en augmentant le courant limite de diffusion, a également pour effet de faire disparaître la couche signalée ci-dessus. On peut le mettre en évidence par la mesure de l'impédance [57]. En effet, l'impédance mesurée comme nous l'avons indiqué plus haut, se réduit alors pratiquement à la résistance de l'électrolyte. Cependant, l'observation de répliques extractives par microscopie et diffraction électroniques montre que même dans ces conditions il persiste au moins localement une couche cristalline qui contient entre autres les oxydes  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\gamma\text{FeOOH}$ .

#### Emploi de la méthode potentiocinétique

La vitesse de dissolution augmentant avec le courant, on peut craindre que la surface de l'électrode varie beaucoup au cours du tracé. D'autre part, la densité de courant n'est certainement pas rigoureusement la même en tous les points de la surface. Elle est plus grande en certaines régions (bords, joints de grain etc...). Toutes ces causes contribuent à augmenter la surface réelle au cours du tracé. En outre, aux faibles densités de courant, nous avons vu que les phénomènes cathodiques ou l'hystérésis peuvent intervenir. L'application de la méthode potentiocinétique, qui consiste à faire varier la vitesse du tracé, nous a conduit à choisir une vitesse de balayage de 0,08V/mn, qui est suffisamment lente pour obtenir un tracé dans des conditions quasi-stationnaires. Elle est cependant suffisamment rapide pour que l'écart entre deux tracés successifs, aux plus forts courants, ne dépasse pas 2% de ce dernier.

### III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### A) Rappel des conditions expérimentales

Nous avons utilisé pour nos mesures faites en collaboration avec Manfred KLIMMECK les deux nuances de fer polycristallin (C.A.F.L. et Johnson-Matthey) déjà étudiées dans la troisième partie à propos de l'hystérésis. Les électrodes à disque tournant réalisées avec ces deux nuances de fer avaient la même surface (5mm de diamètre soit  $0,2 \text{ cm}^2$ ) géométrique. Les solutions d'électrolyte ont été également préparées à l'aide de produits P.P.A. (origine Merck). Nous avons ainsi réalisé pour chaque anion acide utilisé des solutions de pH variable, mais dont on a maintenu constante la concentration globale en anion acide, suivant la méthode proposée par VETTER [53] pour les solutions sulfuriques. Pour préparer les solutions à  $(\text{SO}_4) = 2N = \text{cte}$ , nous avons dû remplacer le sel de potassium par celui de sodium plus soluble.

Les solutions fraîchement préparées étaient changées après chaque tracé. Signalons que, comme dans le cas de l'hystérésis, nous n'avons pas observé de différences entre les résultats obtenus avec des solutions maintenues à l'abri de l'air par barbotage d'argon, et avec celles exposées à l'air. Aussi, ce sont ces dernières conditions que nous avons utilisées. La température de l'électrolyte était maintenue à

25°C avec un écart inférieur à 0,1°C au cours d'une expérience.

Le montage électrique utilisé était celui décrit à la fin de la deuxième partie. Tous les potentiels étaient mesurés par rapport à une électrode au calomel en solution saturée de KCl (E.C.S.). Les caractéristiques courant-tension que nous allons donner maintenant ont été obtenues en portant le logarithme du courant en fonction de la tension, corrigée de la chute ohmique et rapportée à l'électrode au calomel.

## B) Exposé des résultats

### a) Variation du courant avec la tension

Sur la (fig. 42), nous avons porté des caractéristiques courant-tension obtenues, avec l'électrode de fer<sup>poly</sup> cristallin (origine Johnson-Matthey) en solutions sulfuriques de concentration globale constante :

$$(\text{SO}_4) = 1\text{N}$$

On voit que, sauf pour la courbe 1 (solution sulfurique normale) la caractéristique ne garde pas l'allure presque linéaire qu'elle présente aux faibles courants, lorsque ce dernier augmente. Elle s'incurve nettement vers la droite. Cette allure hyperbolique se retrouve pour toutes les courbes de la (fig.42). Les pentes des droites qui correspondraient aux asymptotes ne semblent pas dépendre du pH ou de la quantité de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  substitué à la solution sulfurique normale.

### b) Influence de l'échantillon

Nous avons vu dans la III<sup>ème</sup> partie que, contrairement à l'hystérésis qui dépendait de la nature de l'échantillon, la caractéristique courant-tension, tracée un peu au-delà du domaine de tensions où interviennent les processus cathodiques, gardait la même pente quel que soit l'échantillon. Aussi pour confirmer cette observation, nous avons repris avec un autre fer polycristallin (origine C.A.F.L.) les expériences présentées sur la (fig.42). Toutes les conclusions tirées ci-dessus restent valables pour ce dernier échantillon. Même allure hyperbolique, sensiblement mêmes pentes pour les branches asymptotiques et décalage des caractéristiques courant-tension avec le pH.

### c) Influence du pH

Nous avons vu que les courbes de la (fig.42) se décalent presque parallèlement à elles-mêmes lorsque l'on fait varier le pH de l'électrolyte en gardant constante la concen-

tration globale de l'anion. Cela est particulièrement net pour la branche correspondant aux faibles courants (4 à 20mA environ). Si pour une valeur donnée du courant (par exemple 7mA), on porte en fonction du pH de la solution, la tension mesurée sur la courbe correspondante de la (fig.42), on obtient des points sensiblement alignés (fig. 43). Il en est de même lorsque changeant l'acide, on conserve l'échantillon (fig.43), ou lorsque conservant le même acide, on remplace le fer polycristallin (origine Johnson-Matthey) par le fer polycristallin (origine C.A.F.L.) comme le montre la (fig. 44).

#### d) Concentration de l'anion

Le déplacement des caractéristiques courant-tension en fonction du pH étant quantitatif, nous avons voulu voir s'il en était de même en fonction de la concentration en sulfate. Conservant le fer polycristallin (origine Johnson-Matthey), nous avons repris les expériences de la (fig.42) en prenant une concentration double en ( $SO_4$ ). Mais nous avons dû remplacer le cation K par Na dont le sulfate est plus soluble. Nous avons réuni sur la (fig. 45) les caractéristiques ainsi obtenues. On voit alors que ni la variation de concentration, ni le changement de cation alcalin ne modifient l'allure des caractéristiques et leur déplacement en fonction du pH comme le montre la (fig. 43).

Par contre, la variation de concentration en ( $SO_4$ ) n'a pas l'effet quantitatif observé pour le pH. Cependant, si on compare les courbes des (fig. 42 et 45) correspondant à un même pH, il semble que l'augmentation de concentration en sulfate diminue le courant dans la portion de caractéristique correspondant à l'asymptote supérieure. Nous reviendrons sur ce dernier point au cours de la discussion.

Fig: 42

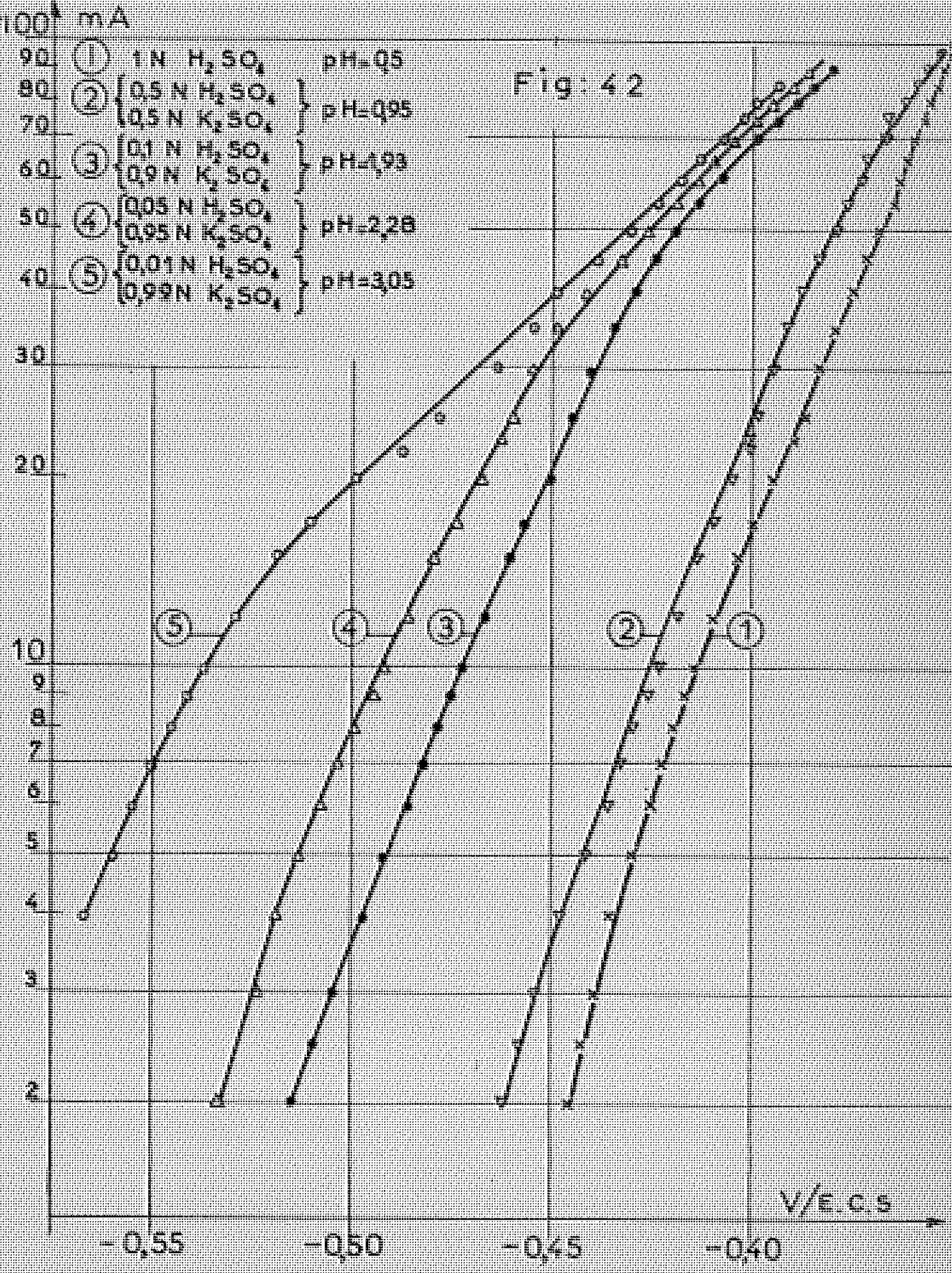


Fig. 43

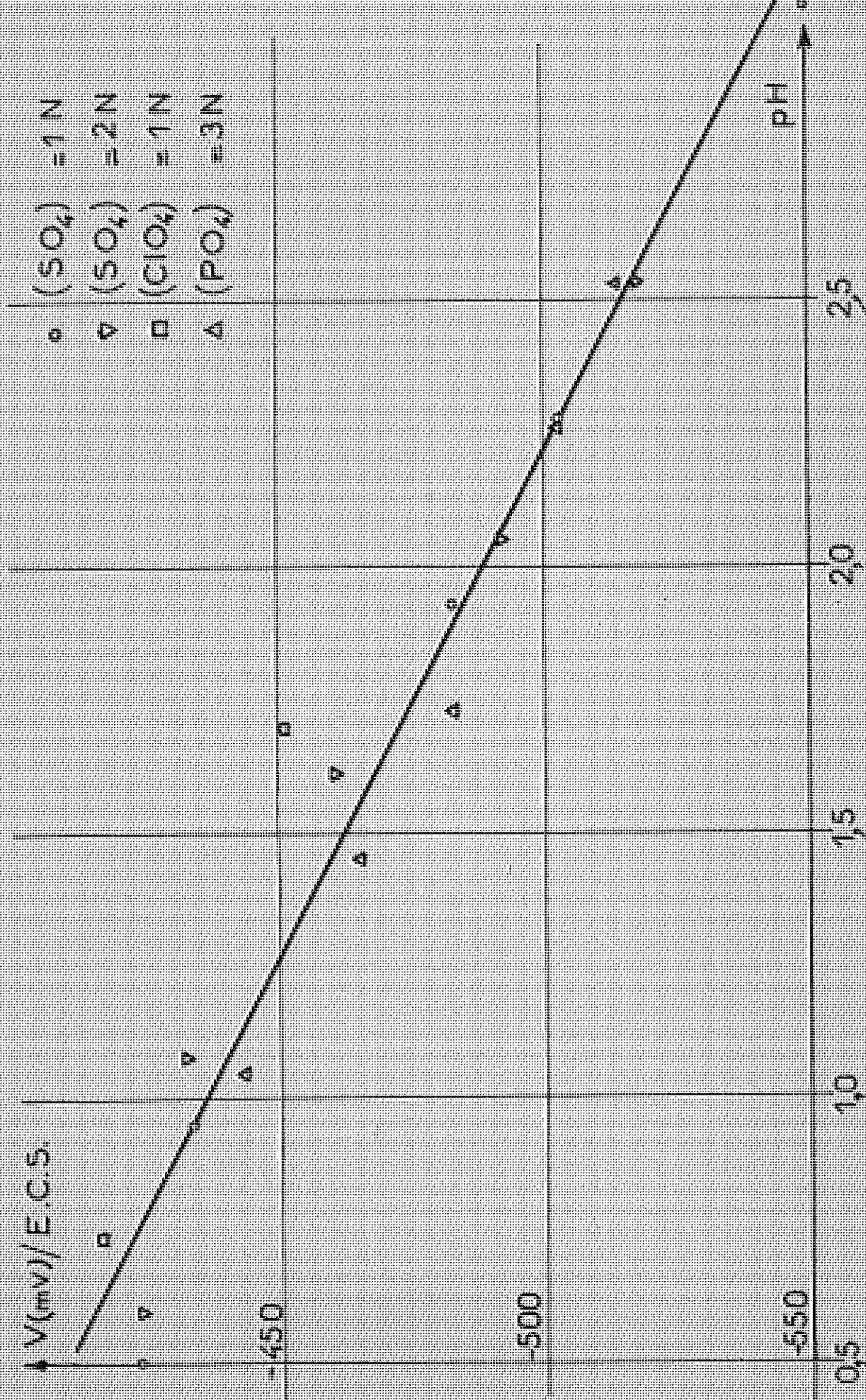
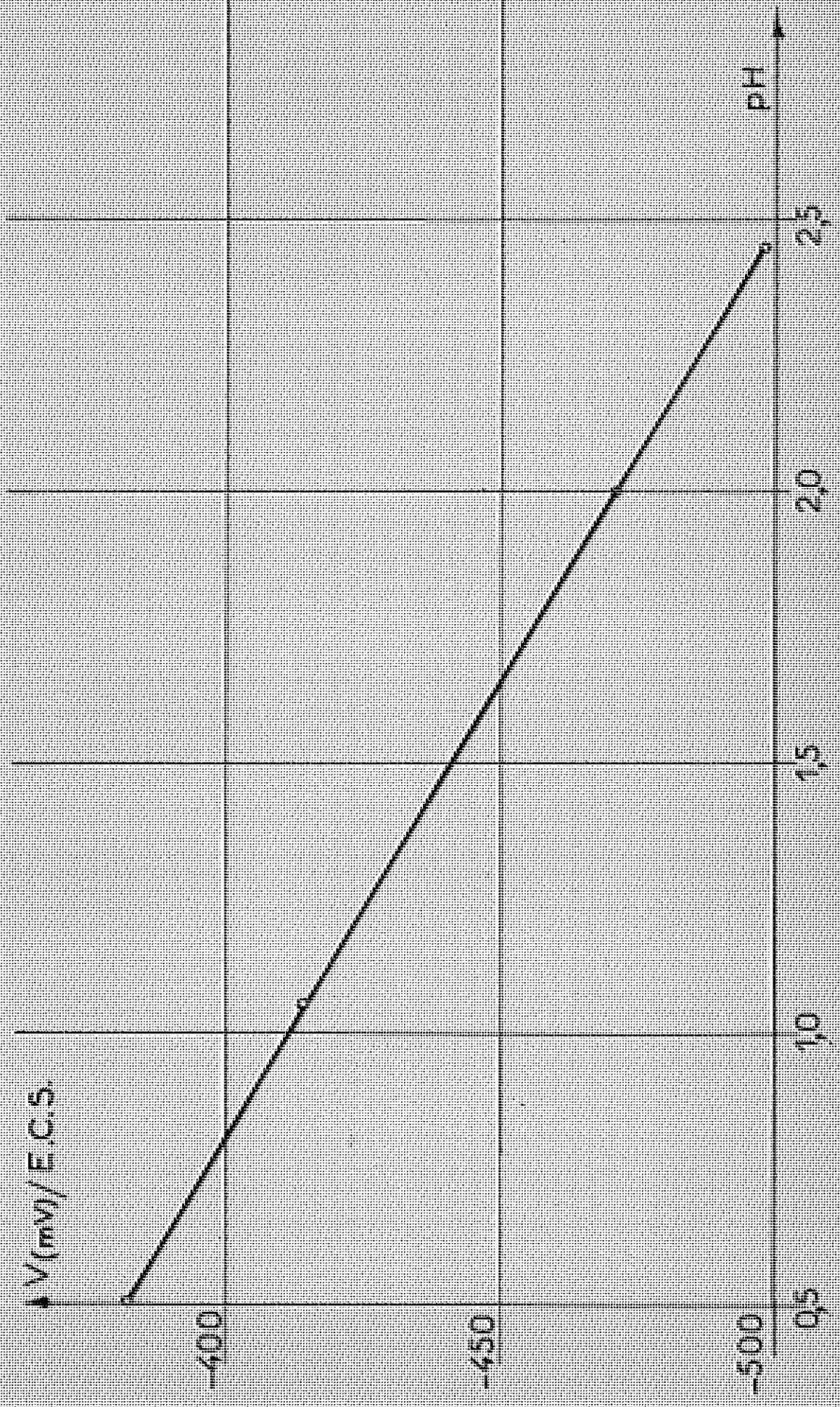


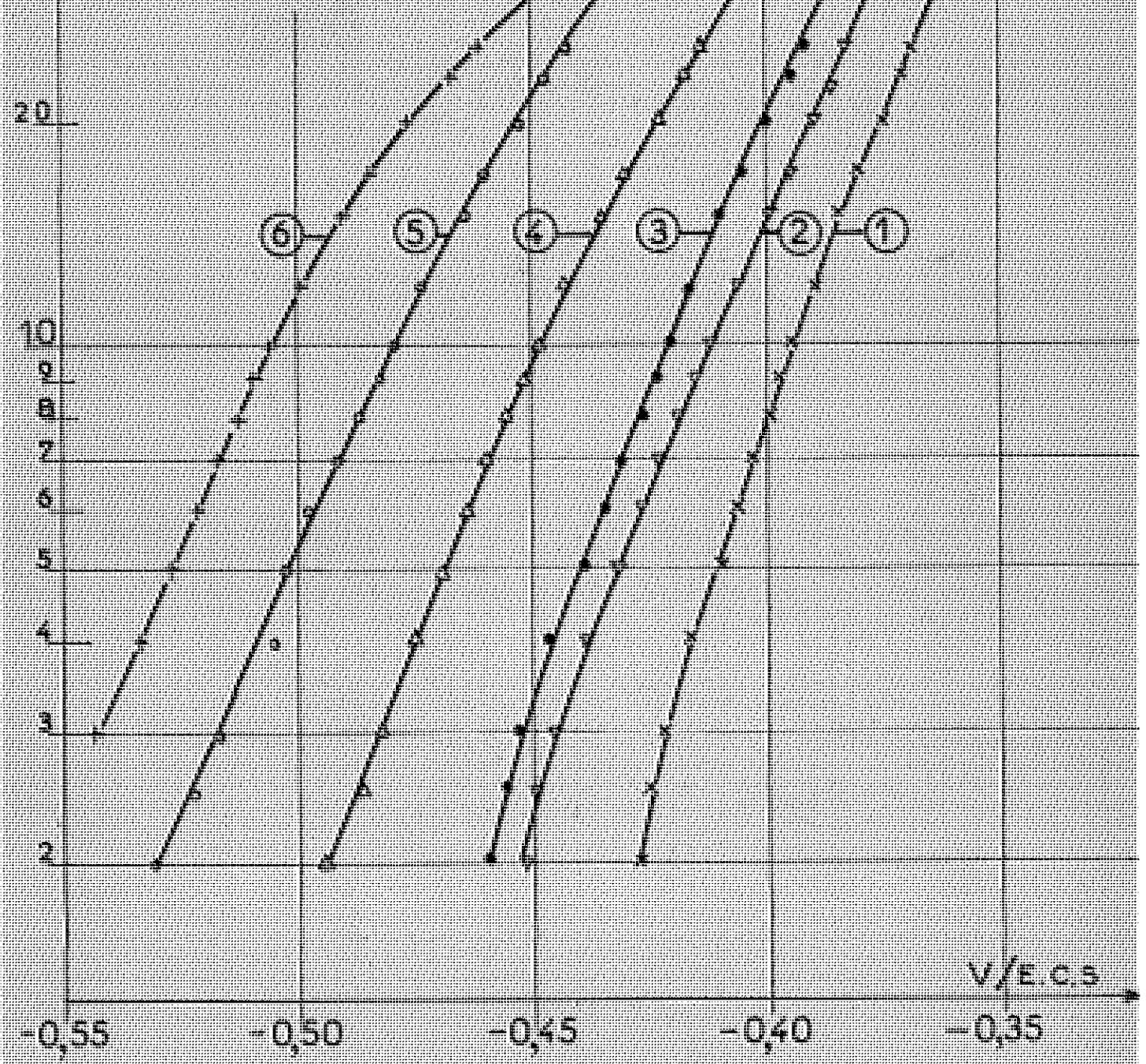
FIG: 44



101 mA

- ① 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=0
- ② 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> } pH=0,5
- 1N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> }
- ③ 0,5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> } pH=1,02
- 1,4 N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> }
- ④ 0,2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> } pH=1,61
- 1,8 N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> }
- ⑤ 0,06 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> } pH=2,05
- 1,94 N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> }
- ⑥ 0,02 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> } pH=2,53
- 1,98 N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> }

Fig: 45



e) Nature de l'anion acide

Il était également intéressant de voir si la nature elle-même de l'anion acide avait une influence sur la caractéristique courant-tension. Nous avons donc, toujours en gardant le même échantillon polycristallin (origine Johnson-Matthey) remplacé l'acide sulfurique successivement par les acides phosphorique (fig. 46) et perchlorique (fig. 47). Pour obtenir une variation du pH en maintenant constante la concentration globale de l'anion, nous avons ajouté respectivement  $\text{LiClO}_4$  et  $\text{K}_3\text{PO}_4$  choisis pour leur grande solubilité.

Dans le cas de l'acide perchlorique qui est un acide très fort, on n'obtient cependant qu'une faible variation de pH en ajoutant  $\text{LiClO}_4$ . On sait en effet que l'activité des ions  $\text{H}^+$  augmente lorsque l'on ajoute à  $\text{HClO}_4$  un de ses sels neutres [154]. Sur les (fig. 46 et 47), on retrouve l'allure particulière des caractéristiques obtenues précédemment (cf fig. 42 et 45). En particulier, le déplacement pratiquement linéaire avec le pH observé pour la branche correspondant aux faibles courants (cf fig. 43). Aux courants plus forts, les branches des caractéristiques dépendent également du pH. Dans l'acide phosphorique (fig. 46) elles semblent tendre vers une limite qui est peut être une asymptote. Dans l'acide perchlorique, pour lequel on observe la plus forte influence du pH, il est possible qu'aux forts courants une autre réaction intervienne, car l'électrolyte se colore peu à peu en jaune.

Nous n'avons pas utilisé l'acide chlorhydrique car ce dernier conduit à une corrosion par piqûres qui ne permet plus de définir avec précision la surface réagissante. D'ailleurs, des essais préliminaires nous ont montré la difficulté d'obtenir des résultats reproductibles à hauts courants.

### C - Conclusion

Avant de discuter de l'interprétation de nos résultats, nous allons tout d'abord essayer d'en dégager les grandes lignes. Tout d'abord, nous voyons qu'il n'est pas possible de parler de droites de Tafel à propos des caractéristiques courant-tension que nous avons obtenues. C'est seulement dans un domaine de courant allant de 4 à 20 mA que l'on observe une allure linéaire. Au-delà et dans tous les cas, on observe une incurvation très nette. Celle-ci ne peut être attribuée à la passivation qui apparaît bien au-delà, ni à la chute ohmique, ni à la diffusion (cf fig. 40 et 41).

Dans le domaine des faibles courants, où la caractéristique est presque rectiligne, on observe un déplacement régulier de celle-ci avec le pH. Pour un courant donné, on a en effet une relation linéaire entre le pH et la tension correspondante, quels que soient la nature de l'anion acide, sa concentration ou l'échantillon de fer considéré (cf. fig. 43 et 44). On peut ainsi écrire :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \text{pH}}\right)_I = C^t = a$$

Comme dans ce même domaine de courant, les caractéristiques ont pratiquement la même pente, voisine de 60 mV par unité de logarithme décimal, on peut écrire également :

$$\left(\frac{\partial \log I}{\partial V}\right)_{\text{pH}} = C^t = b$$

Comme on a aussi :

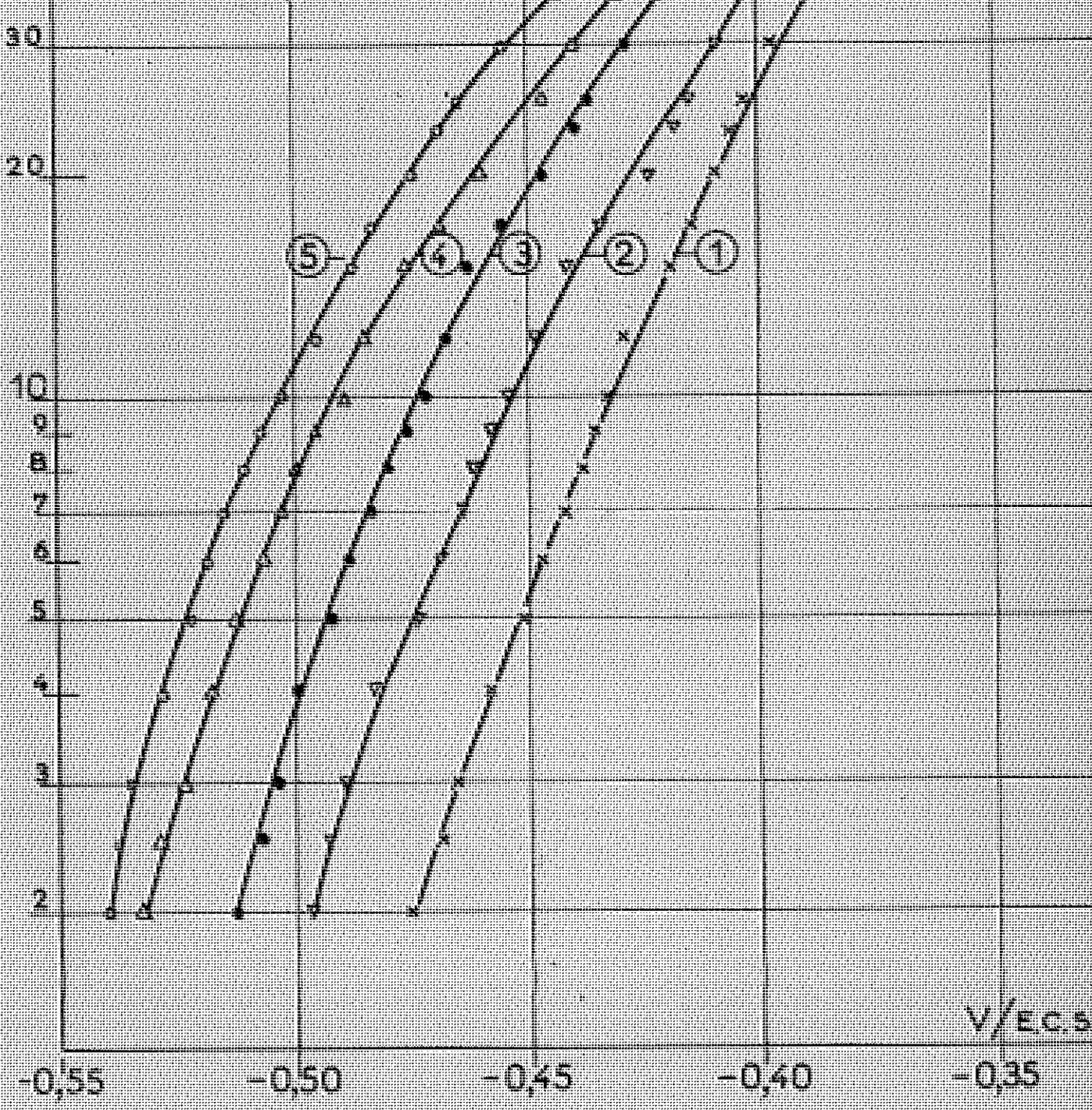
$$\left(\frac{\partial V}{\partial \text{pH}}\right)_I \times \left(\frac{\partial \log I}{\partial V}\right)_{\text{pH}} = \left(\frac{\partial \log I}{\partial \text{pH}}\right)_V \quad (\text{IV.1})$$

Il semble donc qu'à partir de cette dernière quantité  $\left(\frac{\partial \log I}{\partial \text{pH}}\right)_V$ , on puisse déterminer l'ordre de réaction par rapport à une des espèces réagissantes (ici  $\text{OH}^-$ ). Or, on sait que la pente b de la droite de Tafel et l'ordre de réaction par rapport à  $\text{OH}^-$  sont les deux principaux critères invoqués jusqu'ici par les électrochimistes pour justifier

100 mA

Fig: 46

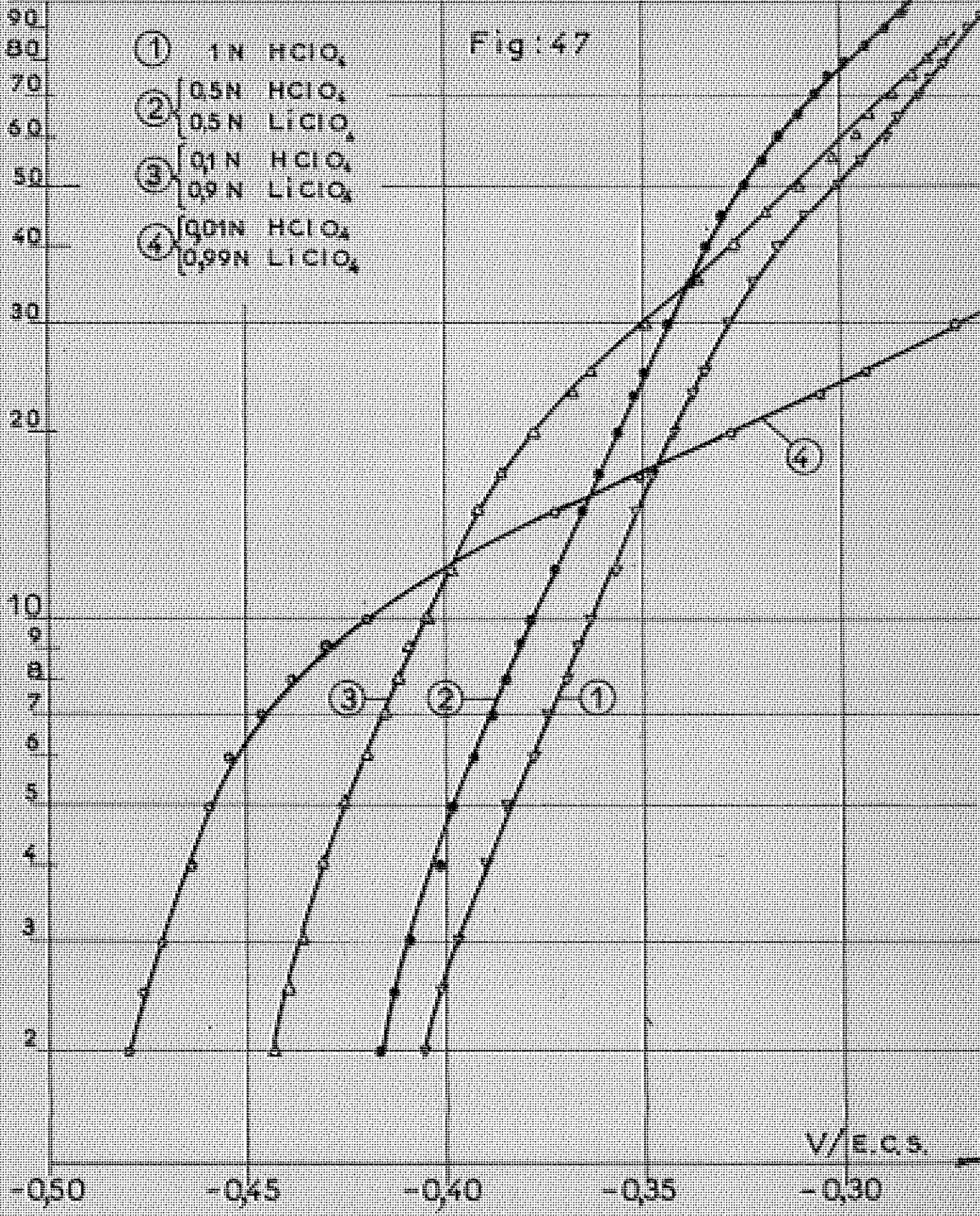
- 90 ① 3 N  $H_3PO_4$ ; pH=1.05
- 80 ② { 2.7 N  $H_3PO_4$  } pH=1.45
- 70 ② { 0.3 N  $K_3PO_4$  }
- 60 ③ { 2.5 N  $H_3PO_4$  } pH=1.73
- 60 ③ { 0.5 N  $K_3PO_4$  }
- 50 ④ { 2.25 N  $H_3PO_4$  } pH=2.26
- 50 ④ { 0.75 N  $K_3PO_4$  }
- 40 ⑤ { 2.20 N  $H_3PO_4$  } pH=2.53
- 40 ⑤ { 0.80 N  $K_3PO_4$  }



100 mA

Fig:47

- ① 1N HClO<sub>4</sub>
- ② { 0.5N HClO<sub>4</sub>  
0.5N LiClO<sub>4</sub>
- ③ { 0.1N HClO<sub>4</sub>  
0.9N LiClO<sub>4</sub>
- ④ { 0.01N HClO<sub>4</sub>  
0.99N LiClO<sub>4</sub>



les modèles proposés.

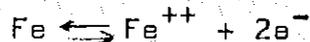
Nous venons de voir qu'il n'y avait pas en fait de droite de Tafel et que par conséquent,  $b$  n'était pas constant. Il en sera de même de l'ordre de réaction, qui d'après (IV.1) doit diminuer quand la tension anodique s'élève. C'est ce qu'on peut voir sur la (fig. 48) obtenue à partir de la (fig. 46) en portant, en fonction du pH, le logarithme décimal du courant mesuré pour une même tension anodique de  $-0,47V/E.C.S.$ , sur la courbe correspondante.

On voit ainsi qu'au dessus de  $10mA \left( \frac{\partial \text{Log } I}{\partial \text{pH}} \right)_V$  qui était voisin de 1 diminue régulièrement, car les points correspondant aux plus grands pH correspondent sur la caractéristique à la région incurvée.

#### IV - DISCUSSION DES RESULTATS

##### A - Principaux mécanismes proposés

Nous avons vu, dans la première partie, qu'à quelques variantes près, on peut classer les mécanismes de dissolution en deux groupes suivant le rôle joué par l'intermédiaire  $FeOH$  : le mécanisme proposé par HEUSLER [29] ou celui de BOCKRIS [30]. Mais les résultats des calculs faits par ces auteurs et qui conduisent à déterminer une seule pente de Tafel et un seul ordre de réaction vis à vis de l'ion  $OH^-$  ne peuvent pas rendre compte, comme nous venons de le voir, des résultats obtenus dans un domaine suffisamment large de tensions et de courants. La raison en est que ces calculs ont été établis à l'aide d'hypothèses valables seulement au voisinage de l'équilibre :



mais que ce potentiel ne peut être atteint dans les solutions acides usuelles par suite de la réaction de dégagement d'hydrogène et du potentiel de corrosion qui en résulte. Par contre,

nous avons vu que les mesures n'ont de sens que très au-delà de ce dernier potentiel.

Nous avons vu également, dans la première partie, qu'il existe une autre méthode de calcul de la courbe courant-tension basée sur l'hypothèse d'un recouvrement sur une fraction  $\theta$  de la surface par l'espèce intermédiaire adsorbée. Cette méthode a été développée tout d'abord par GERISCHER et MEHL [14] à propos de la surtension d'hydrogène.

KELLY [31] qui l'a appliquée au cas de la dissolution du fer, s'est contenté de retrouver les expressions auxquelles étaient parvenus HEUSLER et BOCKRIS. Il s'est limité au cas où  $\theta \ll 1$ , où tous les isothermes sont équivalentes et n'a donc pas utilisé l'hypothèse de GERISCHER et MEHL suivant laquelle l'adsorption satisfait aux conditions de Langmuir.

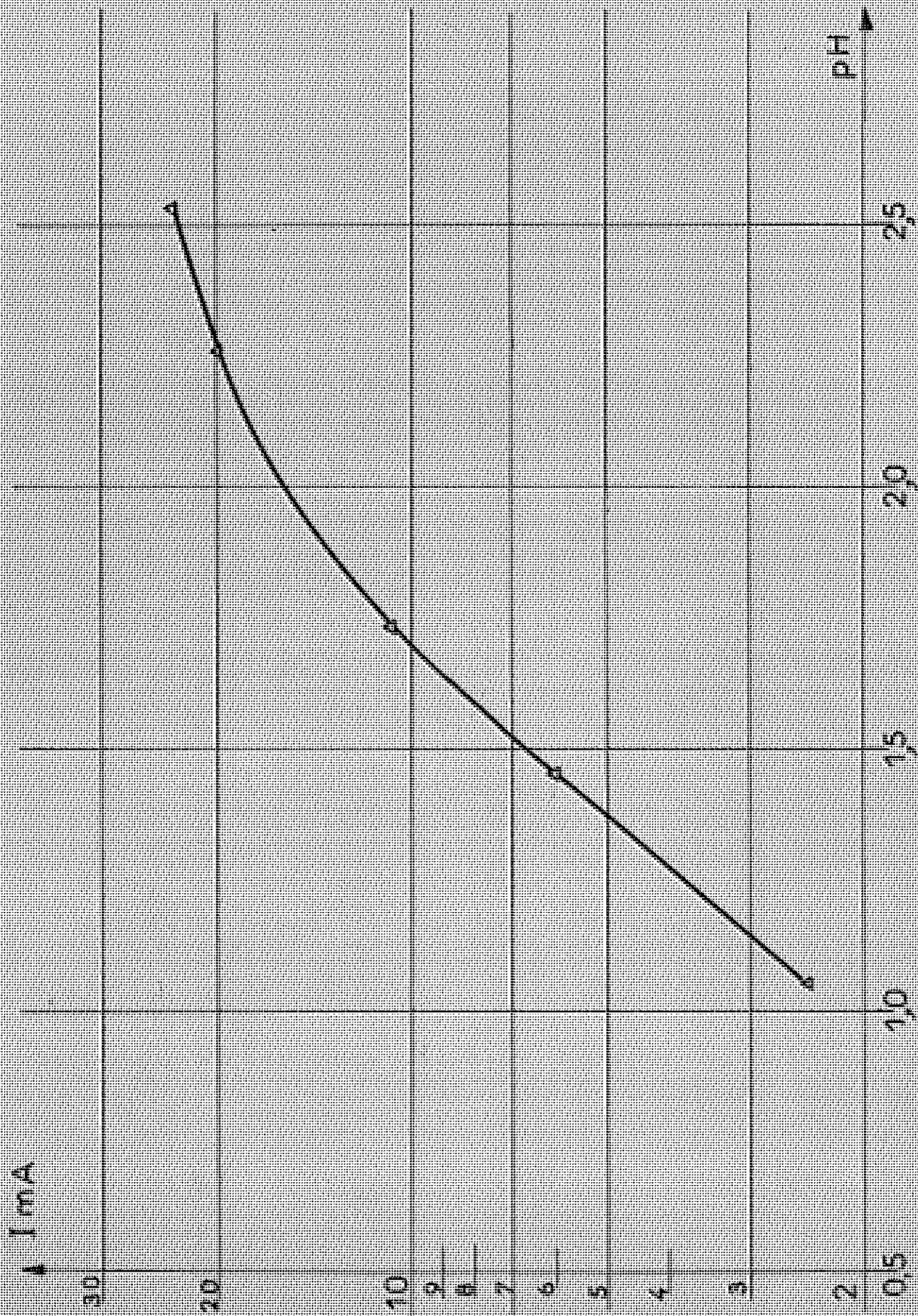
Or, nous avons vu dans la première partie, que si l'on pousse le calcul de KELLY au-delà des approximations qu'il avait faites, on trouve que pour les forts courants, l'expression de la caractéristique courant-tension tend vers une autre relation linéaire entre  $\log I$  et  $V$  en accord avec nos résultats expérimentaux.

Pour interpréter ces derniers, nous allons donc reprendre plus en détail le calcul esquissé dans la première partie et comme GERISCHER et MEHL, nous conserverons distincts les coefficients de l'exponentielle correspondant à chacune des réactions, car comme nous l'avons montré, il n'y a aucune raison expérimentale ou théorique valable de prendre a priori  $\alpha = 1/2$ .

### B - Calcul de la relation courant-tension

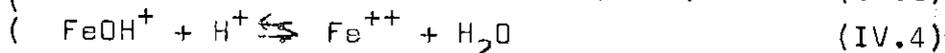
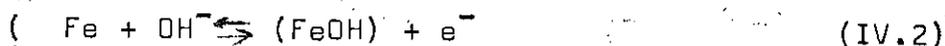
Nous allons envisager successivement les modèles proposés par HEUSLER et BOCKRIS :

Fig: 48



a) Modèle de Heusler

Rappelons tout d'abord (cf. 1ère partie, paragraphe V) en quoi elle consiste :



(FeOH) joue le rôle d'un catalyseur K.

HEUSLER a proposé pour l'expression du courant stationnaire :

$$J_{\text{St}} = K_x C_{(\text{OH}^-)} X q X e^{2\alpha VF/RT} \quad [29]$$

où  $K_x$  est une constante,  $C_{(\text{OH}^-)}$  la concentration des ions  $\text{OH}^-$  en solution et  $q$  la concentration en surface du catalyseur; les autres grandeurs ayant leur signification habituelle. HEUSLER qui n'avait pas introduit la notion de recouvrement dans son calcul, déterminait  $q$  par la relation de Nernst :

$$V = V_0 + \frac{RT}{F} \log \frac{q}{C_{(\text{OH}^-)}} \quad [29]$$

d'où finalement :

$$J_{\text{St}} = K'_x C_{(\text{OH}^-)}^2 e^{(1+2\alpha)FV/RT} \quad [29]$$

Il est évident comme nous l'avons dit (première partie, paragraphe V) que ce calcul n'est valable que pour  $q$  excessivement faible, comme HEUSLER l'a précisé depuis [155]. Ce qui impose une tension voisine de celle de l'équilibre de la relation (IV.2).

Nous allons maintenant, en conservant ce modèle, calculer la caractéristique courant-tension dans un plus large domaine de tensions correspondant à celui de nos expériences. Nous avons gardé les notations de KELLY [31] (cf. première partie, paragraphe V), mais introduit les coefficients de transfert  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  correspondant respectivement aux réactions (IV.2) et (IV.3)

On obtient ainsi les deux relations :

$$\frac{I_a}{F} = K_1 (1-\theta) a(\text{OH}^-) e^{\alpha_1 FV/RT} - K_{-1} \beta \theta e^{-(1-\alpha_1) FV/RT} + 2\beta K_2 \theta a(\text{OH}^-) e^{2\alpha_2 FV/RT} \quad (\text{IV.5})$$

et

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = K_1 (1-\theta) a(\text{OH}^-) e^{\alpha_1 FV/RT} - K_{-1} \beta \theta e^{-(1-\alpha_1) FV/RT} \quad (\text{IV.6})$$

On obtiendra alors pour expression du courant stationnaire correspondant à  $\frac{d\theta}{dt} = 0$

$$\frac{I_a}{F} = 2\beta K_2 \times a(\text{OH}^-) e^{2\alpha_2 FV/RT} \times \theta \quad (\text{IV.7})$$

avec

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{\beta K_{-1}}{K_1 a(\text{OH}^-)} e^{-FV/RT}} \quad (\text{IV.8})$$

On voit donc d'après (IV.7) et (IV.8) que la caractéristique courant tension correspondante ne peut tendre vers une exponentielle que dans deux cas limites:

- surtensions faibles pour lesquelles, si  $\frac{\beta K_{-1}}{K_1 a(\text{OH}^-)} e^{-FV/RT} \gg 1$ ,  $\theta \rightarrow 0$ , c'est le cas du calcul de KELLY et on retrouve l'expression donnée par HEUSLER.
- fortes surtensions pour lesquelles  $\theta \rightarrow 1$ , on a alors :

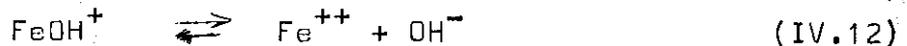
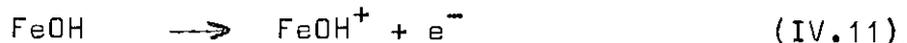
$$\frac{I_a}{F} = 2\beta K_2 a(\text{OH}^-) e^{2\alpha_2 FV/RT} \quad (\text{IV.9})$$

C'est bien là l'allure de nos courbes expérimentales. Mais, d'après (IV.7) et (IV.8), l'ordre de réaction par rapport à l'ion  $\text{OH}^-$  doit varier de 2 à 1 lorsque le courant augmente. Or, si suivant HEUSLER, BOCKRIS et KELLY, nous déterminons

cet ordre à partir de  $\left(\frac{\partial \text{Log } I_a}{\partial \text{pH}}\right)$ , on s'aperçoit que ce dernier, constamment inférieur à 1 (cf. fig. 48), ne vérifie pas les relations (IV.7) et (IV.8). D'après celles-ci, en effet, on devrait s'attendre à ce que sur la branche asymptotique supérieure de nos caractéristiques expérimentales, le courant varie proportionnellement à  $a_{(\text{OH}^-)}$  et proportionnellement au carré de  $a_{(\text{OH}^-)}$  sur la branche inférieure. Il n'en est rien et ce modèle ne peut par conséquent expliquer nos résultats.

b) Modèle de Bockris

Parmi les sept modèles envisagés par BOCKRIS [30] celui qui, selon cet auteur, rend le mieux compte de ses résultats est le suivant :



dans lequel FeOH intervient comme composé intermédiaire. On remarquera également que l'ion  $\text{OH}^-$  consommé en (IV.10) est restitué par (IV.12). BOCKRIS donne une expression du courant stationnaire, qu'il calcule à partir de ce modèle :

$$I_a = K_{a, \text{Fe}} a_{(\text{OH}^-)} e^{(1+\beta)FV/RT} \quad [30]$$

où  $K_{a, \text{Fe}}$  est une constante,  $a_{(\text{OH}^-)}$  l'activité des ions  $\text{OH}^-$  en solution et où  $\beta$ , qu'il appelle coefficient de symétrie, a la même signification que  $\alpha$ . BOCKRIS donne à  $\beta$  une valeur voisine de 0,5 pour justifier la pente des droites de Tafel expérimentales qu'il a obtenues. Il déduit de  $\frac{\partial I_a}{\partial a_{(\text{OH}^-)}}$  que l'ordre de réaction par rapport à l'ion  $\text{OH}^-$  est 1.

Si on applique à ce modèle le calcul présenté plus haut et inspiré de KELLY, on aura, avec les mêmes conventions que précédemment : (les indices 1 et 2 sont maintenant relatifs aux réactions (IV.10) et (IV.11)).

$$\frac{I_a}{F} = K_1(1-\theta)a(\text{OH}^-)e^{\alpha_1 FV/RT} - K_{-1}\beta\theta e^{-(1-\alpha_1)FV/RT} + K_2\beta\theta e^{\alpha_2 FV/RT} \quad (\text{IV.13})$$

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = K_1(1-\theta)a(\text{OH}^-)e^{\alpha_1 FV/RT} - K_{-1}\beta\theta e^{-(1-\alpha_1)FV/RT} - K_2\beta\theta e^{\alpha_2 FV/RT} \quad (\text{IV.14})$$

On en déduit l'expression du courant stationnaire en écrivant  $\frac{d\theta}{dt} = 0$

$$\frac{I_a}{F} = 2\beta K_2 e^{\alpha_2 FV/RT} \times \theta \quad (\text{IV.15})$$

avec 
$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{\beta}{K_1 a(\text{OH}^-)} [K_{-1} e^{-FV/RT} + K_2 e^{(\alpha_2 - \alpha_1) FV/RT}]} \quad (\text{IV.16})$$

Sous cette forme, on voit que la caractéristique ne peut pas être représentée non plus par une droite de Tafel. Mais la discussion est plus difficile que pour le modèle d'Heusler. En effet, il s'introduit la quantité  $(\alpha_2 - \alpha_1)$ . La discussion mathématique complète nécessite donc des hypothèses supplémentaires concernant les divers paramètres. Faute de connaître les constantes de vitesse et les valeurs des coefficients de transfert, on ne peut conclure avec certitude. On peut cependant prévoir un certain nombre de circonstances :

- Cas où  $\alpha_2 > \alpha_1$

$$\text{Aux forts courants, } \frac{I_a}{F} \rightarrow 2K_1 a(\text{OH}^-) e^{\alpha_1 FV/RT} \quad (\text{IV.17})$$

c'est à dire vers une droite de Tafel pour laquelle le logarithme du courant croît proportionnellement au pH. Ceci est en désaccord avec nos résultats.

- Cas où  $\alpha_2 = \alpha_1 = \alpha$

Nous écarterons cependant la condition  $\alpha_1 = \alpha_2$ , car dans le domaine de tensions où nous travaillons, il est légitime de négliger la réaction inverse. Les termes en  $K_{-1}$  s'éliminent.

On a alors :  $\theta = \text{Cte}$  et

$$\frac{I_a}{F} = 2\beta K_2 e^{\alpha FV/RT} \times \frac{1}{1 + \frac{\beta K_2}{K_1 a(\text{OH}^-)}} \quad (\text{IV.18})$$

C'est là l'équation d'une véritable droite de Tafel avec un ordre de réaction constant mais inférieur à 1. Une telle expression ne représente évidemment pas nos résultats.

- Cas où  $\alpha_2 < \alpha_1$

Pour les forts courants, d'après (IV.15) et (IV.16),  $\theta \rightarrow 1$  et  $\frac{I_a}{F} \rightarrow 2\beta K_2 e^{\alpha_2 FV/RT}$  (IV.19)

C'est l'équation d'une droite limite ne dépendant plus du pH. Pour les courants faibles, si on néglige également la réaction inverse  $\theta \rightarrow 0$  lorsque le courant diminue (remarquons que l'hypothèse de KELLY,  $\theta \rightarrow 0$  aux bas courants nécessite en fait de négliger la réaction inverse - cf. 2ème partie, tableau I), on a une seconde droite limite :

$$\frac{I_a}{F} = K_1 a(\text{OH}^-) e^{\alpha_1 FV/RT} \quad (\text{IV.20})$$

pour laquelle le logarithme du courant dépend linéairement du pH. Ainsi, les expressions (IV.15), (IV.16) rendent assez bien compte de nos résultats si l'on suppose  $\alpha_2 < \alpha_1$ .

Les expressions de la courbe courant-tension, correspondant au modèle de BOCKRIS, calculées tant par ce dernier que par KELLY dans le domaine des courants faibles, présentent

donc la même limitation d'emploi que celle calculée par HEUSLER. Leur intérêt était donc limité puisqu'elles/<sup>ne</sup> pouvaient être vérifiées par suite de l'existence de réactions cathodiques ou de l'hystérésis. L'intérêt de notre travail est d'avoir montré que ce modèle se vérifie dans un large domaine de courants, au-delà de celui pour lequel il a été établi. Pour terminer, nous allons essayer de justifier l'interprétation de nos résultats en montrant la validité des hypothèses utilisées.

### C - Justification des hypothèses utilisées

L'identification d'une courbe expérimentale à un mécanisme est tributaire de nombreuses hypothèses qui peuvent prêter à critique.

Tout d'abord, en milieux très acides, comme les solutions sulfuriques aqueuses, normales ou binormales, les ions  $\text{OH}^-$  sont en quantités très faibles. On peut se demander s'il est raisonnable de leur attribuer une part si importante dans le mécanisme de dissolution. Cependant, nos résultats montrent que ni la concentration, ni la nature de l'acide pourtant présent en quantité infiniment plus considérable, n'interviennent de façon décisive. De plus, dans les conditions expérimentales choisies, nous avons pu éliminer l'influence de la diffusion. Par conséquent, le mécanisme proposé pour lequel, rappelons le, il n'y a pas de consommation globale de  $\text{OH}^-$ , reste plausible dans le domaine de polarisation anodique pour lequel un anion tel que  $\text{OH}^-$  peut être un constituant de la double couche.

On peut également penser que par suite de la réaction de dissolution, le pH de la solution au voisinage de l'électrode se modifie. ZITNER et ROTINIAN [156] ont étudié ce problème à l'aide d'une microélectrode de verre. Ils ont conclu que pour le processus anodique, le pH au voisinage immédiat de l'électrode, ne diffère pas essentiellement de celui du reste de l'électrolyte. Cette conclusion implique évidemment que les phénomènes

de diffusion sont négligeables. Il faut également s'assurer que le pH de la solution lui-même n'a pas varié au cours de l'expérience.

Nous avons vu dans la première partie (paragraphe III) que, si on ne fait pas intervenir l'adsorption de l'espèce intermédiaire, le calcul du courant stationnaire résultant d'un mécanisme électrochimique en deux étapes n'est valable qu'aux faibles courants. Cependant, dans le calcul fait d'après KELLY, nous avons supposé pour l'adsorption un modèle sans interactions (Langmuir). Cette hypothèse, qui a le mérite d'être simple, n'est cependant pas gratuite. En effet, M. KEDDAM [75] a calculé l'impédance faradique d'une électrode de fer au cours de la dissolution anodique, pour les deux mécanismes proposés d'HEUSLER et de BOCKRIS suivant la méthode préconisée par GERISCHER et MEHL, et développée par SCHUHMANN [157], c'est à dire en faisant les mêmes hypothèses concernant l'adsorption. M. KEDDAM a vérifié expérimentalement ses calculs dans le cas du mécanisme de BOCKRIS. En particulier, il a montré que l'effet inductif de l'impédance faradique observé en basse fréquence était lié à la condition :

$$\alpha_1 \neq \alpha_2$$

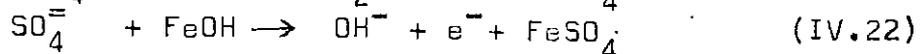
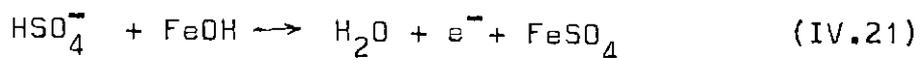
Il a montré en outre, que dans le domaine de courants relativement forts, où les processus cathodiques n'interviennent plus, l'impédance mesurée expérimentalement suivait quantitativement des relations établies en négligeant la réaction inverse de (IV.10).

Une autre critique qui pourrait être faite, est qu'aux forts courants où, comme nous l'avons signalé, la chute ohmique est déterminante, il puisse en résulter une incertitude sur la position exacte de la courbe expérimentale corrigée. En fait, I et V sont mesurés avec des erreurs absolues constantes  $\Delta I$  et  $\Delta V$ . L'erreur supplémentaire sur V est  $R\Delta I + I\Delta R$ .

L'erreur sur  $\log I$  qui est  $\frac{\Delta I}{I}$  diminue quand  $I$  augmente. Des deux erreurs supplémentaires commises sur  $V$ ,  $RAI$  est constante et  $IAR$  croît avec  $I$  mais il ne peut en résulter, étant donné les grandeurs des termes en présence, qu'une petite erreur sur la pente de l'asymptote supérieure. Ainsi, en considérant un modèle de dissolution comportant deux étapes électrochimiques couplées à l'aide d'un composé intermédiaire adsorbé, en admettant le modèle d'adsorption de Langmuir, et en négligeant la réaction inverse de chacune des étapes, on peut calculer une caractéristique courant-tension stationnaire qui admet deux droites asymptotiques en coordonnées semi-logarithmiques.

L'influence du pH sur la caractéristique expérimentale nous a montré que l'ion  $OH^-$  devait intervenir dans la première étape, par exemple suivant (IV.10) à l'exclusion de l'anion acide. Il n'intervient pas, par contre, dans la seconde, conformément par exemple à (IV.11). Cependant, dans nos expériences, les branches de caractéristique correspondant à la droite asymptotique supérieure ne sont pas parfaitement confondues comme on devrait s'y attendre d'après (IV.11).

Dans une publication récente, [152], KOLOTYRKIN a posé le problème de l'intervention de l'anion acide dans les processus de dissolution. En solutions sulfuriques, il propose de remplacer l'étape (IV.11) par l'une ou l'autre des deux réactions suivantes qui, d'après cet auteur, se dérouleraient à la même vitesse :



L'idée de la participation sur un pied d'égalité de  $SO_4^{2-}$  et de  $HSO_4^-$  au mécanisme de dissolution permet de justifier l'emploi de solutions de pH variable dont seule la concentration globale ( $SO_4$ ) est maintenue constante. Un tel mécanisme conduit également, d'après le mode de calcul que nous avons

exposé plus haut, à une caractéristique courant tension ayant la même allure que celles que nous avons obtenues expérimentalement. Mais on devrait s'attendre à ce que le courant soit proportionnel à la concentration en sulfate avec un ordre de réaction de 1. Cette dernière prévision n'est cependant en accord ni avec nos expériences, ni avec les résultats expérimentaux donnés par KOLOTYRKIN lui-même [152]. La faible influence de l'anion acide que nous avons observé aux forts courants (cf. fig. 42 et 45) montre plutôt un effet légèrement négatif, comme l'ont également observé LORENZ, EICKORN et MAYER [158] qui concluent que  $(SO_4)$ , pas plus que  $ClO_4^-$  n'interviennent dans le mécanisme de dissolution anodique, mais que cependant en solutions sulfuriques très concentrées, on peut observer un très faible effet tendant à diminuer le courant.

Ainsi, le modèle représenté par les réactions (IV.10), (IV.11) et (IV.12) reste celui qui rend compte de nos résultats de la façon la plus satisfaisante.

Vème PARTIE

ETUDE DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DANS LE DOMAINE DE LA  
TRANSPASSIVITE

I - INTRODUCTION

Dans ce qui précède, nous avons vu successivement les rôles des ions  $H^+$  puis  $OH^-$  sur la dissolution du fer en activité, l'influence respective de ces ions variant avec la tension anodique de l'électrode. Nous avons montré comment, à partir des modèles de réaction, discutés certes, mais résumant l'ensemble de très nombreux travaux, on pouvait prévoir et vérifier l'expression de la caractéristique courant-tension de dissolution anodique en activité. Mais ce résultat n'est valable que jusqu'à l'apparition d'un phénomène encore mal expliqué, la passivité, à la suite duquel le courant devient excessivement faible. Si on élève encore la tension anodique au-delà du domaine de passivité, dont l'étude n'entre pas dans le cadre de notre travail, mais où il est probable que les ions  $OH^-$  jouent également un rôle fondamental, la plupart des métaux passivables sont susceptibles de se dissoudre anodiquement : c'est la transpassivité.

La transpassivité, rappel bibliographique

De même que l'existence de la corrosion du fer et des aciers faiblement alliés a conduit à l'étude de la dissolution anodique en activité, c'est le développement des aciers inoxydables qui a montré l'existence d'une forte corrosion dans les milieux très oxydants correspondant à une polarisation

anodique au-delà du domaine de passivité.

Comme nous l'avons vu dans la seconde partie, c'est grâce aux techniques potentiostatiques qu'il a été possible d'atteindre de façon précise le domaine de transpassivité. Aussi ne trouve-t-on que très peu de références bibliographiques à ce sujet avant les années 1950. A notre connaissance, les premières courbes courant-tension tracées de façon précise l'ont été par HEUMANN [49] avec des alliages fer-chrome. Ensuite PRAZAK [159][160] a étudié diverses nuances d'aciers inoxydables. Ces deux auteurs ont observé dans ce domaine l'existence d'un maximum, suivi d'un minimum de courant précédant le dégagement d'oxygène. Cette diminution de courant a été appelée passivité secondaire par analogie avec celle qui suit l'activité.

On a ensuite été amené à rechercher si les métaux purs composant les alliages inoxydables étaient susceptibles de se dissoudre en transpassivité et possédaient une passivité secondaire. Le chrome tout d'abord a été étudié par HEUMANN [161] puis par KOLOTYRKIN [54]. Ce dernier a également étudié la transpassivité du nickel, pour lequel VETTER a observé la passivité secondaire [53] qu'il a attribuée à la formation d'un oxyde passivant. Dans le cas du fer cependant, on observe un comportement très différent qui dépend, en particulier, de la nature de l'anion acide utilisé. Aussi, c'est par ce dernier que nous allons commencer.

## II - CAS DU FER

Le comportement du fer en transpassivité se distingue de celui que nous avons observé en activité. En effet, il réagit différemment avec les deux acides sulfurique et perchlorique que nous avons utilisés en activité. En solution sulfurique et dans des conditions stationnaires, l'augmentation

de courant que l'on observe sur la courbe courant-tension au delà de la passivité doit être attribuée principalement au dégagement d'oxygène, le fer restant passif. C'est ce qui a fait conclure à ceux n'ayant étudié que le seul milieu sulfurique que le fer ne possédait pas de transpassivité et attribuer au fer la cause de la passivité secondaire des alliages fer-chrome [49]. En 1961, nous avons pu mettre en évidence dans des conditions potentiocinétiques une transpassivité et une passivité secondaire pour le fer en solution sulfurique [162][163]. Plus récemment, KABANOV et al. [164] ont montré que le fer pouvait se dissoudre au-delà de la passivité en milieu perchlorique. Ces derniers auteurs attribuent la dissolution à une activation du fer passif ("activation anodique") par suite d'un mécanisme d'adsorption compétitive entre l'ion perchlorate et l'espèce responsable de la passivité.

L'application de la méthode potentiocinétique ainsi que des mesures de rendement nous ont permis de confirmer et de préciser ces hypothèses. C'est ce que nous allons exposer maintenant.

#### a) Application de la méthode potentiocinétique

Lorsque l'on polarise une électrode de fer en solution sulfurique à une tension supérieure à 1V/E.C.S., on observe une augmentation du courant avec la tension qui s'accompagne d'un intense dégagement gazeux. C'est l'oxygène produit par l'électrolyse de la solution aqueuse. Les irrégularités du tracé, attribuables à la formation de bulles sur l'électrode sont éliminées par la rotation de l'électrode. La courbe courant-tension peut alors être obtenue dans des conditions stationnaires jusqu'à des vitesses de balayage relativement élevées, mais on n'observe pas de dissolution appréciable. Par contre, si on polarise préalablement l'électrode dans le do-

maine d'activité, par exemple en traçant la courbe entre  $-0,5$  et  $1,7V/E.C.S.$ , on obtient alors en fin de passivité une augmentation du courant avec la tension qui, pour certaines vitesses de tracé, présente un maximum et un minimum [162]. L'observation de l'électrode montre, par ailleurs, que le dégagement d'oxygène n'apparaît qu'au-delà du maximum [163]. Une telle allure de la courbe courant-tension qui rappelle celle des aciers au chrome et du nickel, nous a conduit à penser que le fer pouvait posséder une passivité secondaire dans des conditions potentiocinétiques.

En effet, dans ce domaine le courant ne peut être attribué uniquement au dégagement d'oxygène, mais il n'était pas possible dans de telles conditions de déterminer la valence à laquelle le métal passait en solution. Il n'en est pas de même en milieu perchlorique.

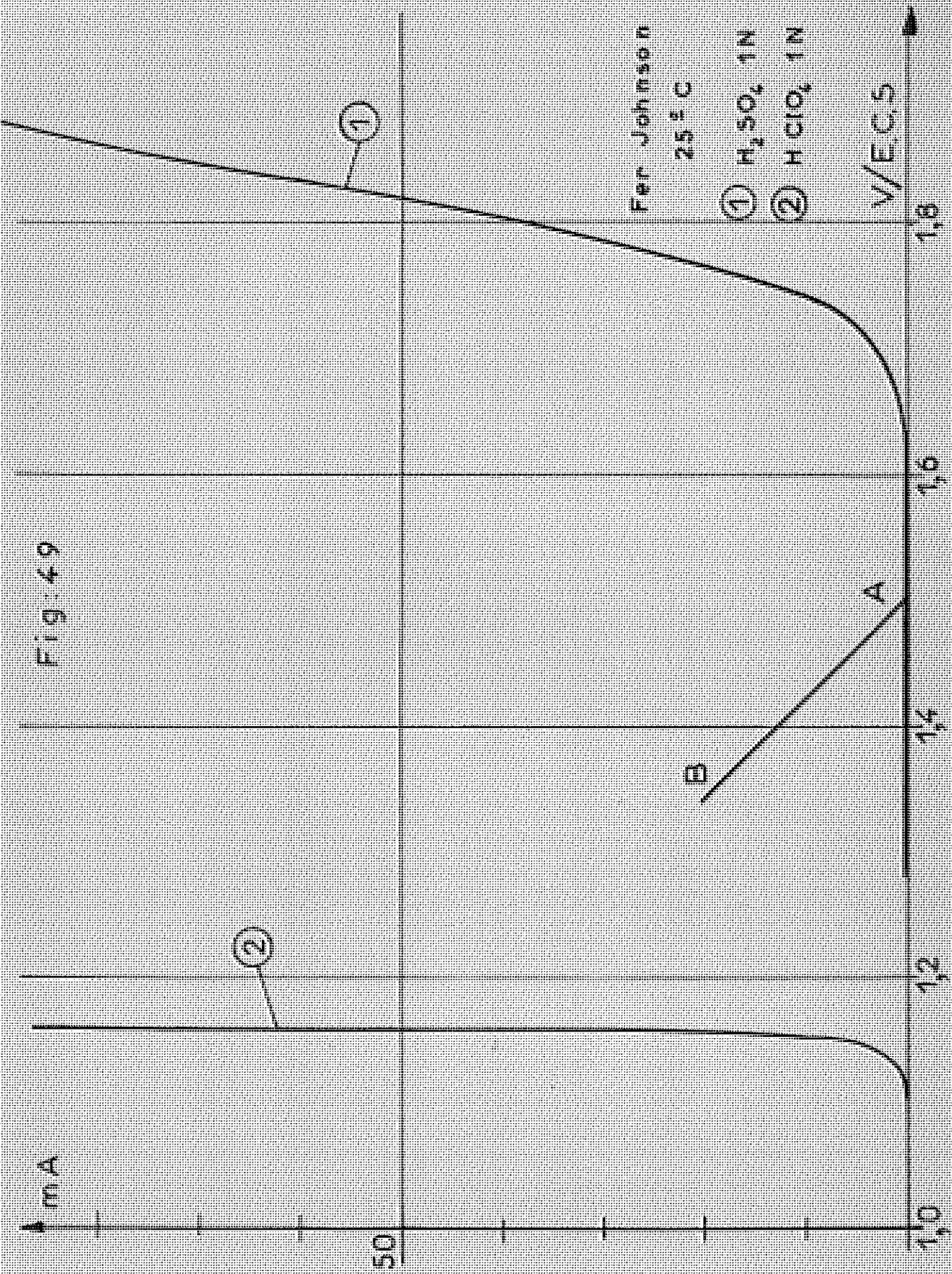
#### b) Influence de l'anion acide

En solution perchlorique normale, on obtient dans des conditions stationnaires une croissance uniforme du courant avec la tension, distincte de celle obtenue pour le dégagement d'oxygène en solutions sulfuriques.

Sur la (fig. 49), nous avons porté les courbes obtenues respectivement en solutions sulfurique (courbe 1) et perchlorique (courbe 2) normales à  $25^{\circ}C$  avec une électrode de fer polycristallin (Johnson-Matthey) tournant à  $2000$  t/mn. Ces courbes sont corrigées de la chute ohmique.

On voit sur la courbe 2 correspondant à la solution perchlorique, que l'augmentation du courant a lieu pour une tension bien plus faible qu'en solution sulfurique. On n'observe pas de maximum de courant ni de dégagement gazeux. Par contre, on remarque une influence de la vitesse de rotation qui suggère que le courant est partiellement régi par la diffusion. On observe également une épaisse couche foncée qui

Fig: 49



s'écoule de l'électrode. Cette influence de la diffusion n'empêche cependant pas les mesures coulométriques de rendement. Celles que nous avons réalisées et qui confirment celles de KABANOV [165] conduisent à une valence de dissolution légèrement inférieure à 2. Cet écart exclut toute influence d'un dégagement d'oxygène que d'ailleurs nous n'avons pas observé. Par contre, il s'explique par une corrosion irrégulière de la surface conduisant à un déchaussement des grains. On retrouve en effet au fond de la cellule un dépôt noir, mobile sous l'influence de l'aimant.

c) Influence de la teneur en carbone

Au cours de notre étude potentiocinétique de la transpassivité, nous avons mis en évidence l'influence de la teneur en carbone du fer sur sa passivité secondaire. Ainsi, pour un fer très pur, de zone fondue, dont la teneur en carbone ne dépassait pas 10 ppm, la passivité secondaire ne pouvait être observée en solution sulfurique, que dans un domaine étroit de vitesses de tracé. Par contre, la largeur de ce domaine augmentait avec la teneur en carbone de l'échantillon.

III - CAS DU NICKEL

Dans l'étude de la courbe courant-tension du nickel en transpassivité on retrouve tous les facteurs dont l'influence a été signalée à propos du fer, mais ils agissent souvent ici en sens inverse.

a) Influence de la vitesse de tracé

C'est VETTER [53] qui le premier a tracé des courbes courant-tension pour le nickel électrolytique en transpassivité et a observé une passivité secondaire dans des

conditions stationnaires. M. KEDDAM [80] avec un échantillon de nickel polycristallin très pur (Johnson-Matthey) a montré que si on pouvait obtenir une passivité secondaire dans des conditions stationnaires, en solution sulfurique, les courbes potentiocinétiques obtenues, même avec de faibles vitesses de balayage, dépendaient de celle-ci. L'effet de la vitesse se traduit par un décalage des tracés aller et retour l'un par rapport à l'autre. Pour une vitesse encore supérieure, la passivité secondaire disparaît.

b) Influence de la teneur en carbone

Comme dans le cas du fer, nous avons pu mettre en évidence l'influence de la teneur en carbone sur la transpassivité et la passivité secondaire du nickel en solutions sulfuriques [79]. M. KEDDAM a montré que cette influence se traduit sur la courbe courant-tension par un décalage des potentiels  $E_M$  et  $E_m$  correspondant respectivement au maximum et au minimum de courant, lorsque la teneur en carbone varie [79][80]. Si cette variation est considérable lorsque la teneur initiale en carbone est faible, par contre, les additions similaires faites à des échantillons riches en carbone sont pratiquement sans effet. Ceci amène à penser que seul le carbone en solution solide influence la passivité secondaire. Mais l'évolution rapide de l'état de surface des échantillons riches en carbone ne permet pas de comparer les valeurs du courant qui correspondent aux différentes valeurs de  $E_M$ .

Cependant, la détermination de l'énergie d'activation apparente  $A$  pour la tension  $E_M$  est rendue possible du fait que la densité de courant  $J_M$  correspondante obéit à la loi d'Arrhénius.

$$\text{Log } J_M = C^{te} - \frac{215A}{T} \quad (V,1) \quad (\text{cf. 2e partie, par. IV})$$

Nous avons pu montrer ainsi que A diminue lorsque la teneur en carbone de l'échantillon s'élève [79]. Ceci peut s'interpréter comme un effet catalytique du carbone sur les réactions qui se déroulent en transpassivité [80].

### c) Influence de l'anion acide

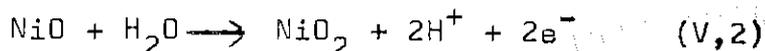
Contrairement à ce que l'on observe avec le fer, les courants sont plus faibles en solutions perchloriques que sulfuriques, toutes choses égales par ailleurs, comme on peut le voir sur la figure 50. Pour réaliser cette comparaison, nous avons utilisé une solution perchlorique 0,6N dont la conductibilité et le pH sont voisins de ceux de l'acide sulfurique 1N. La courbe 1 est tracée avec une électrode de nickel polycristallin (Johnson-Matthey) de 0,2 cm<sup>2</sup> de superficie, en solution sulfurique normale dans des conditions stationnaires. Les courbes 2 et 3, relevées avec la même électrode en solution perchlorique 0,6N sont également obtenues dans des conditions stationnaires, mais contrairement à ce qu'on observe avec l'acide sulfurique suivant que l'électrode est fixe (courbe 2) ou tourne à 190t/mn (courbe 3), l'allure est un peu différente. On remarquera tout d'abord que les branches correspondant pour ces trois courbes au dégagement d'oxygène sont presque confondues, ce qui justifie les concentrations choisies. Mais pour toutes les autres tensions, les courants sont plus forts en solution sulfurique que perchlorique et pour ce dernier milieu, la rotation de l'électrode, contrairement à ce qui se produit lorsque la diffusion intervient, tend à diminuer le courant.

#### IV - INTERPRETATION DES RESULTATS CONCERNANT LE FER ET LE NICKEL

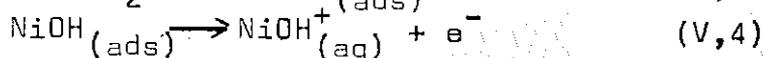
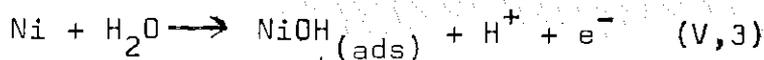
Le mécanisme de dissolution de ces deux métaux en transpassivité a fait l'objet de relativement peu de travaux [28][53][164][165][166].

##### a) Cas du nickel

Pour le nickel, d'après VETTER [53],  $E_M$  serait le potentiel correspondant à l'oxydation de NiO :



NiO<sub>2</sub> moins soluble que NiO aux tensions élevées serait ainsi responsable de la passivité secondaire. OKAMOTO [28] propose pour le mécanisme de dissolution qui se produirait dans les lacunes de la couche passive :

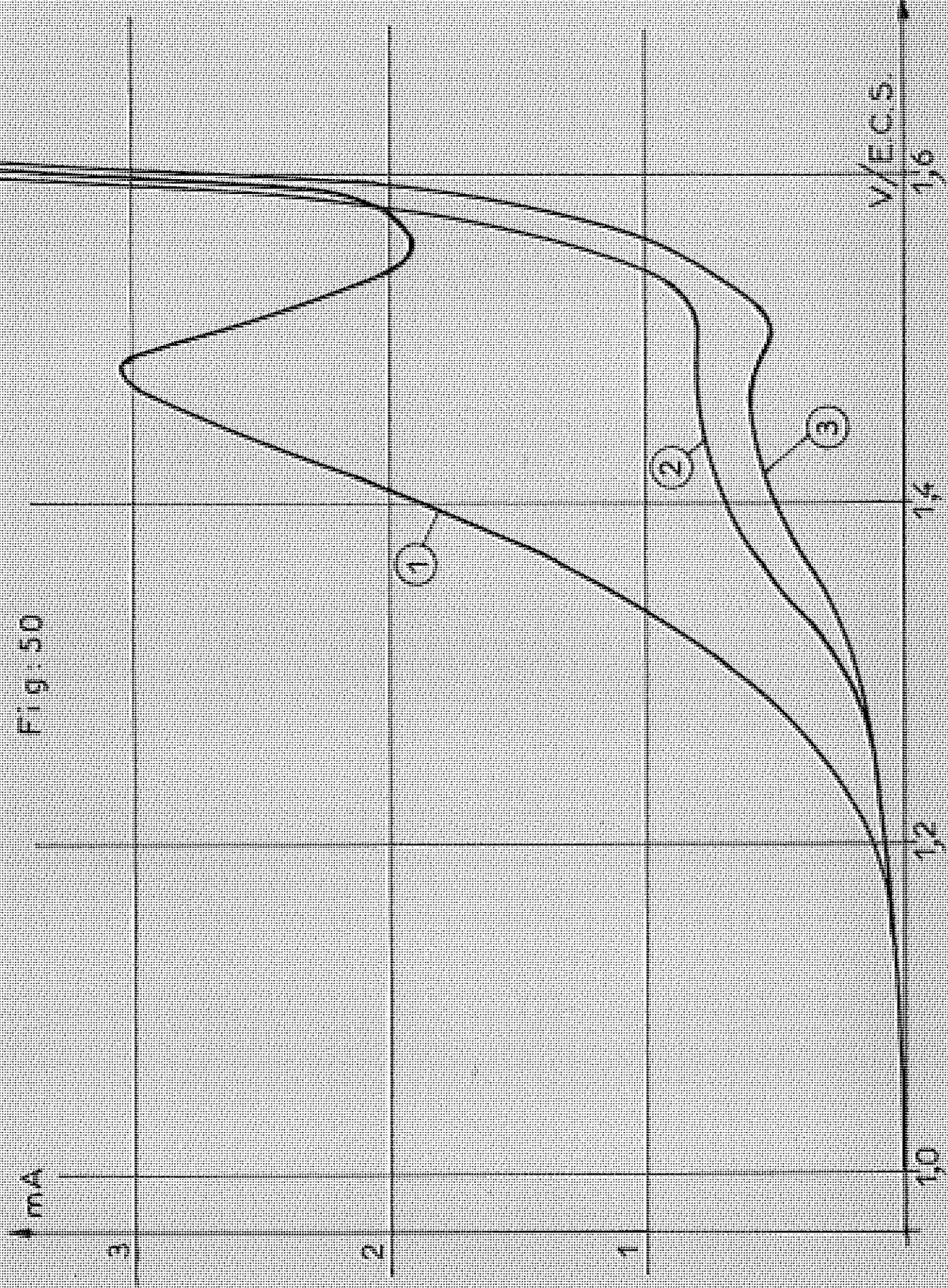


où la première étape est la plus lente et le recouvrement en NiOH<sup>+</sup> voisin de 0. C'est un des mécanismes envisagés par BOCKRIS dans le cas de l'activité du fer (cf. 1ère partie, paragraphe V).

On voit qu'un tel mécanisme ne fait pas intervenir le pH. OKAMOTO, aussi bien que VETTER, prétendent qu'il n'a aucune influence sur le courant de dissolution en transpassivité. En fait, sur les courbes expérimentales publiées par ces deux auteurs, on voit nettement que l'élévation du pH abaisse le courant. Dans notre laboratoire, H. TAKENOUTI [167] a confirmé ce résultat et mis en évidence une relation entre la diminution du courant et le pH.

Signalons enfin que des observations effectuées sur des lames très minces de nickel en microscopie et diffraction électroniques, suivant la méthode utilisée pour le fer

Fig: 50



[153], n'ont pas permis de mettre en évidence d'autres oxydes que NiO dans le cas de la passivité et de la transpassivité du nickel.

Par conséquent, il est sur que l'ion  $\text{OH}^-$ , s'il intervient ici, n'a pas le rôle activant observé pour le fer dans la quatrième partie. Mais cela n'est pas en désaccord avec l'idée d'OKAMOTO d'une dissolution qui se ferait dans les "trous" de la couche passivante. En effet, si l'ion  $\text{OH}^-$ , qui favorise la dissolution du métal en activité, est passivant pour des tensions supérieures, l'élévation du pH ne peut que renforcer cette passivité et aider au climatage des "trous" de celle-ci. Il reste à trouver la cause de ces derniers. Cette cause qui est probablement la même pour le fer et le nickel fait intervenir l'anion acide.

#### b) Cas du fer

Nous avons vu plus haut que KABANOV et al. [164] attribuent la transpassivité du fer en milieu perchlorique à une compétition entre l'adsorption spécifique de l'ion perchlorate et celle de l'espèce oxygénée responsable de la passivité.

Il ne s'agirait pas d'une participation à la réaction de dissolution telle que l'avait proposé KOLOTYRKIN [152] pour la dissolution en activité, mais plutôt de retarder moins efficacement la dissolution que l'espèce passivante [164]. Si ces hypothèses sont exactes, une très faible quantité d'ion  $\text{ClO}_4^-$  ajoutée à la solution sulfurique doit permettre d'obtenir une vitesse notable de dissolution du fer. C'est ce que nous avons vérifié à l'aide de l'expérience suivante.

Partant d'une électrode polarisée à 1,5V/E.C.S., pour laquelle le courant est très faible, 150 $\mu$ A (cf. point A de la courbe 1 de la figure 49), on ajoute à la solution

sulfurique normale 0,1 mmole  $\text{HClO}_4$ . Un calcul simple montre alors que la quantité d'ions  $\text{ClO}_4^-$  nécessaire pour former à la surface du fer une monocouche adsorbée sera contenue dans un volume dont la base est l'aire de l'électrode et la hauteur inférieure à 0,1 mm.

On n'observe tout d'abord pas d'augmentation du courant. Ce n'est qu'au bout de 30 minutes environ que le courant atteint 200  $\mu\text{A}$ . Ensuite, la croissance s'accélère et l'intensité atteint 35 mA au bout de quatre heures environ, ayant ainsi augmenté de plus de deux cents fois (point B de la figure 49). Mais la corrosion est irrégulière malgré la rotation de l'électrode et on observe de grosses piqûres. Si la même quantité d'ions  $\text{ClO}_4^-$  est introduite avant la polarisation de l'électrode, on observe la même croissance de courant mais bien plus rapidement (un quart d'heure) et la corrosion est plus régulière.

On retrouve là un phénomène déjà observé avec le butyne-2 diol-1.4 dont l'effet inhibiteur est différent suivant l'ordre dans lequel il est ajouté à la solution acide. Cela montre bien qu'il s'agit d'un processus d'adsorption compétitive, les vitesses d'adsorption des deux espèces pouvant être grandes mais voisines ce qui expliquerait le temps considérable mis pour l'augmentation du courant.

Si c'est un tel mécanisme qui est responsable de la formation des trous dans la couche passive, il y a deux explications possibles au comportement du fer en solution sulfurique : ou l'ion sulfate, adsorbé de façon compétitive a un pouvoir passivant supérieur à celui de l'ion perchlorate ou au contraire, son adsorption spécifique est faible vis à vis du fer. La seconde éventualité nous semble la plus probable. Elle expliquerait, par exemple, qu'en solution sulfurique dans des conditions potentiocinétiques, où la couche passivante n'a

pas eu le temps d'atteindre son équilibre, on observe une transpassivité. Mais, même dans ces conditions, la dissolution reste limitée, il apparaît une passivité secondaire et ensuite le dégagement d'oxygène. Il en est de même pour le nickel, mais dans ce dernier cas les effets respectifs des deux ions apparaissent dans l'ordre inverse. Cet effet est à rapprocher de ce que l'on observe au cours de la corrosion par piqûre. On sait que les ions  $Cl^-$  sont susceptibles de concurrencer l'adsorption de l'espèce passivante. En milieux exempts de sulfate, l'addition de ces derniers a un effet inhibiteur de la corrosion par piqûre [168].

Il semble actuellement prématuré de discuter des réactions qui conduisent à la dissolution dans les trous déterminés par l'adsorption de l'anion, en particulier de dire si elle se produit de manière analogue à celle rencontrée au chapitre précédent. On peut cependant prévoir que le mécanisme global de dissolution en transpassivité doit faire intervenir au moins deux recouvrements, puisque celui de l'espèce passivante doit être considéré. C'est ce que nous allons montrer maintenant.

Dans une étude de la dissolution anodique en solution sulfurique du fer, du nickel et du chrome [57], nous avons montré en effet comment la connaissance du diagramme d'impédance permettait de déceler des processus constitués par une chaîne de réactions s'effectuant simultanément à l'électrode. Nous avons vu au cours de la seconde partie comment on pouvait obtenir des diagrammes qui représentent dans le plan complexe  $R, jG$  la variation, pour une tension donnée, de l'impédance de l'électrode en fonction de la fréquence.

Sur la figure 51, nous avons représenté un diagramme, obtenu pour une tension de 1,30V en solution perchlorique 0,5N avec la même électrode que pour les courbes de

la figure 49; Il s'agit des mesures effectuées en collaboration avec M. KEDDAM et H. TAKENOUTI. On voit que le schéma équivalent de l'impédance faradique comporte au moins deux éléments réactifs. Or, M. KEDDAM a montré [75] qu'on pouvait faire correspondre, à chaque substance adsorbée, une constante de temps de la réponse transitoire à une impulsion carrée de tension, ou un élément réactif dans le schéma équivalent de l'impédance faradique. Remarquons en outre qu'un diagramme montrant la présence de deux constantes de temps a été obtenu, également en transpassivité, dans le cas du nickel mais en solution sulfurique, par M. KEDDAM [95].

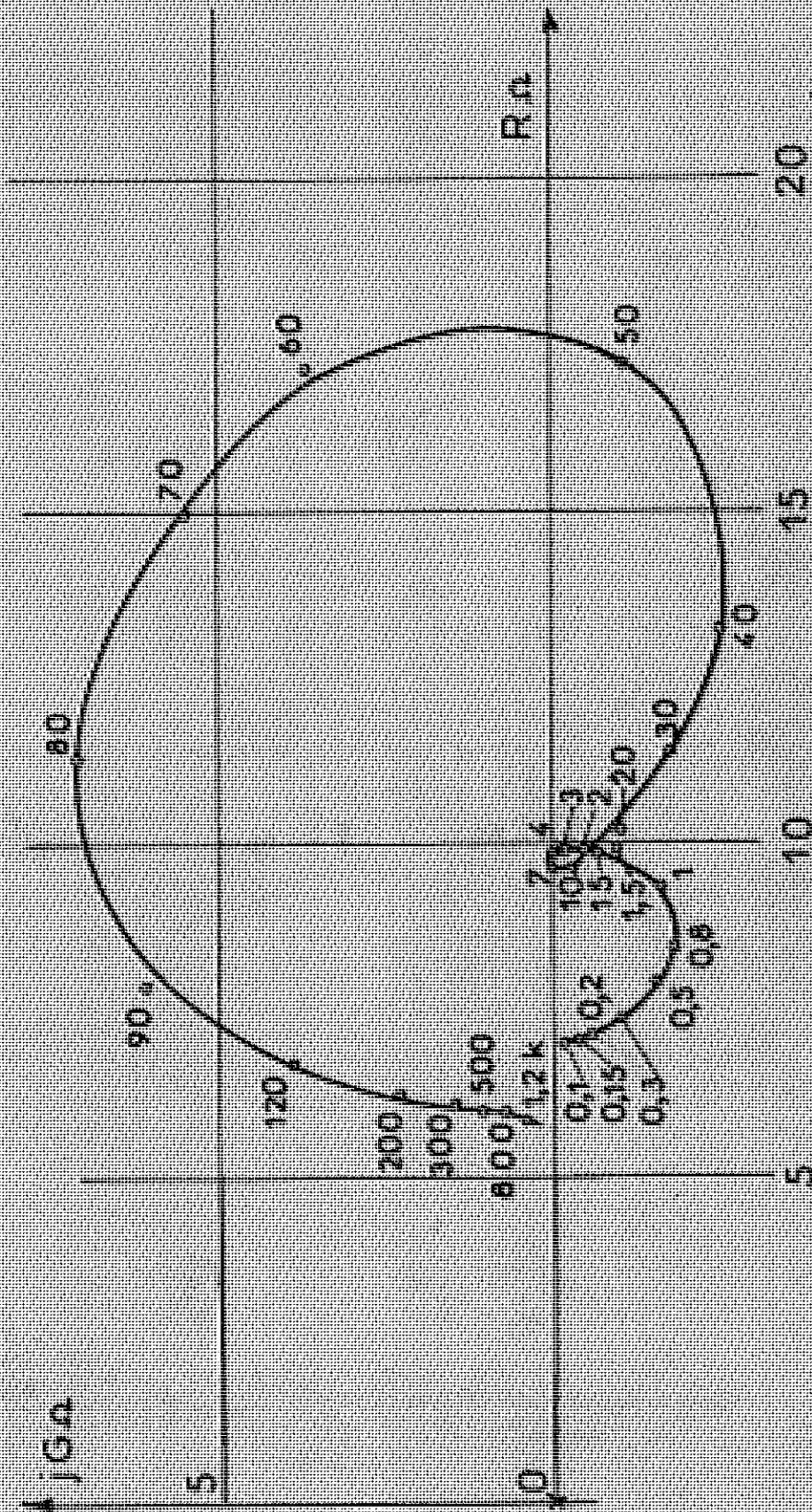
#### V - CAS DU CHROME

Le chrome se différencie du fer et du nickel par le fait qu'en transpassivité la dissolution se fait avec sa valence la plus élevée [54][169]. Tandis que pour le fer et le nickel on n'a pas pu mettre en évidence de dissolution à une valence supérieure à deux. En outre, le chrome passe en solution non pas à l'état de cation, comme le fer et le nickel, mais d'anion bichromate très soluble et reconnaissable à sa couleur jaune orangée.

##### a) Etude potentiocinétique

L'influence de la vitesse de tracé est ici très faible de sorte que l'on obtient facilement des conditions stationnaires. Le relevé des courbes courant-tension à l'aide d'une électrode à disque tournant montre en outre que la diffusion convective, en solutions sulfurique ou perchlorique, à des concentrations voisines de 1N, n'intervient pas non plus, même pour des densités de courant dépassant  $1A/cm^2$ . La méthode mise en point au laboratoire pour déterminer la chute ohmique nous a permis en effet d'obtenir dans ce cas des courbes préci-

Fig. 51



Ferrous sulfate (Johnson-Matthey)

$H_2SO_4$ , 0.5 N 25°C

1.30 V/E.C.S., 129.1 mA

frequencies in Hz

ses jusqu'à de tels courants.

Cette même étude nous a montré qu'en régime périodique de coupure de courant ce dernier reprend très rapidement sa valeur stationnaire (cf. II<sup>ème</sup> partie, paragraphe IV). Ainsi, lorsque la fréquence de coupure augmente de 1 à 200 Hz, le courant à la fin de la demi-période reste encore très proche de celui obtenu en l'absence de coupure [70], comme le montre la figure 52. Sur cette figure, nous avons porté la courbe expérimentale  $f_1(U)$  qui est la même pour les fréquences de coupures de 1Hz(x), 20Hz(p), 60Hz( $\Delta$ ) et 200Hz(o) ; et  $f_2(V)$  qui est la courbe corrigée. On voit que, la correction RI augmentant avec le courant, il est nécessaire de connaître R avec d'autant plus de précision que I est plus grand. On atteint là une des limites de la méthode.

#### b) Influence de l'anion acide

Les courbes courant-tension obtenues pour le chrome en transpassivité sont pratiquement les mêmes en solutions sulfurique et perchlorique. Pour montrer que la nature de l'anion acide n'intervient pas, nous avons fait la comparaison des courbes obtenues dans deux solutions respectivement sulfurique et perchlorique dont les concentrations ont été choisies de façon que leurs pH et leurs conductibilités soient équivalents (cf. paragraphe III).

Sur la figure 53, nous avons porté les courbes obtenues à 25°C dans des conditions stationnaires avec une électrode tournante de chrome très pur (99,996) en solution sulfurique normale (courbe 1) et perchlorique 0,6N (courbe 2). Ces courbes sont corrigées de la chute ohmique (courbes 1' et 2'). On voit que ces dernières sont presque confondues.

Ce résultat est en accord avec les hypothèses formulées par KABANOV et al. dans la publication mentionnée.

ci-dessus à propos du fer [164]. Pour ces auteurs, puisque le chrome peut se dissoudre en transpassivité à l'état d'anion oxygéné à la plus haute valence, il n'est plus nécessaire d'imaginer un déplacement de l'espèce passivante. Celle-ci n'est plus qu'un intermédiaire de dissolution. Pour ce dernier mécanisme, analogue à celui rencontré pour le fer en activité, le nombre d'espèces susceptibles de produire un recouvrement doit être plus faible que dans le cas de la transpassivité du fer et du nickel. C'est bien ce que montre la mesure de l'impédance et on peut alors s'expliquer pourquoi, au cours de l'étude signalée plus haut [57], nous avons trouvé que l'allure du diagramme d'impédance du chrome en transpassivité était la même que pour le fer en activité.

Cette étude comparative des comportements du fer, du nickel et du chrome va nous permettre d'aborder maintenant le cas des aciers inoxydables austénitiques qui sont des alliages de fer, de nickel et de chrome.

## VI - CAS DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITQUES

L'étude potentiocinétique est liée à celle de l'influence du carbone. En effet, les aciers inoxydables de la nuance 18-8 que nous avons étudiés, contrairement au cas du chrome, présentent en général une passivité secondaire. Et nous avons pu montrer [78] que si cette passivité secondaire apparaît lorsque le tracé est potentiocinétique, comme dans le cas du fer, une teneur minimum en carbone est cependant nécessaire lorsque l'on effectue un relevé potentiostatique.

Si l'acier austénitique a subi un traitement thermique de mise en solution par chauffage à 1200°C suivi d'un refroidissement à l'eau, l'état de surface évolue de façon assez lente dans le domaine de la transpassivité. Ceci permet de comparer directement les valeurs du courant  $I$  et en parti-

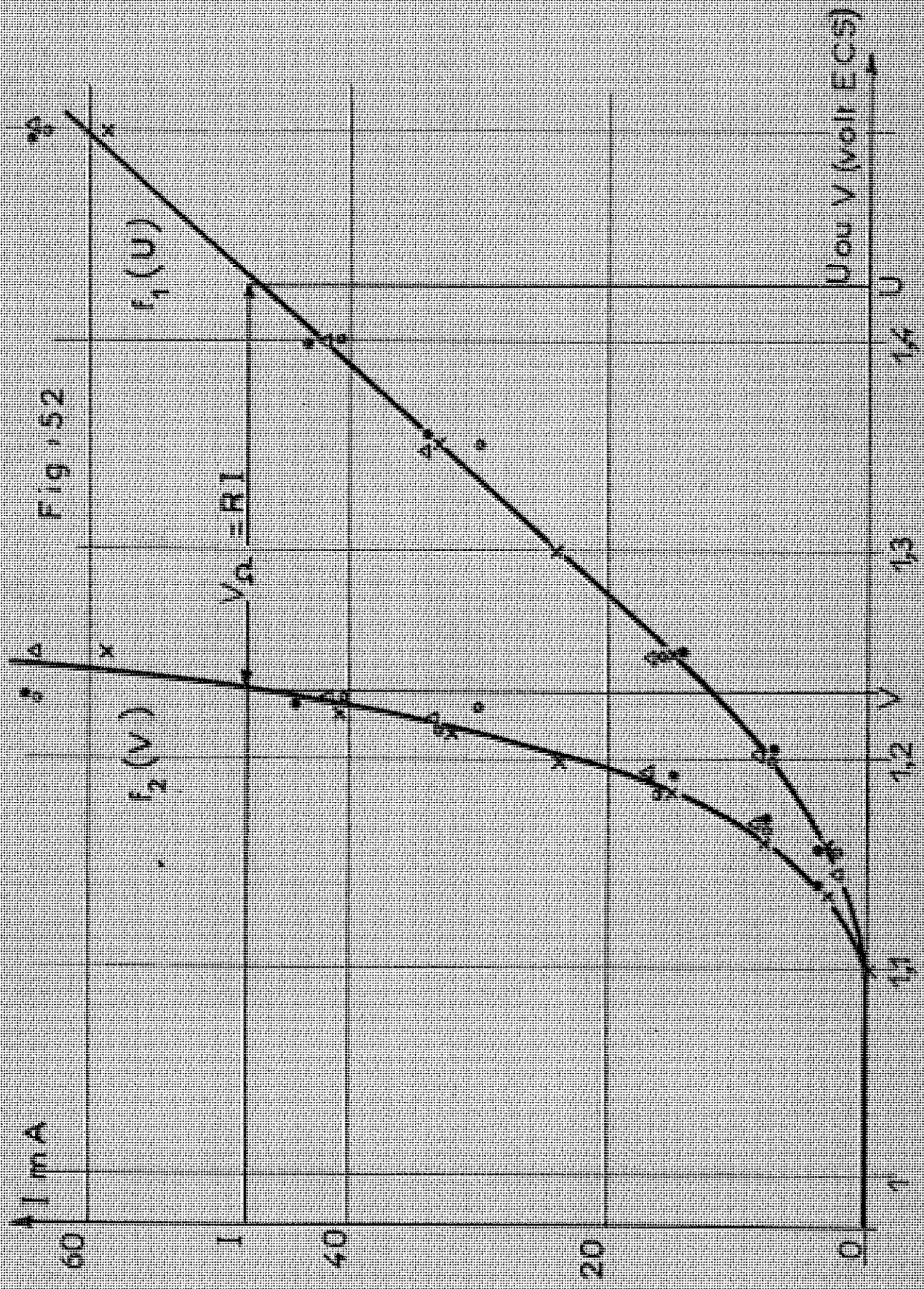
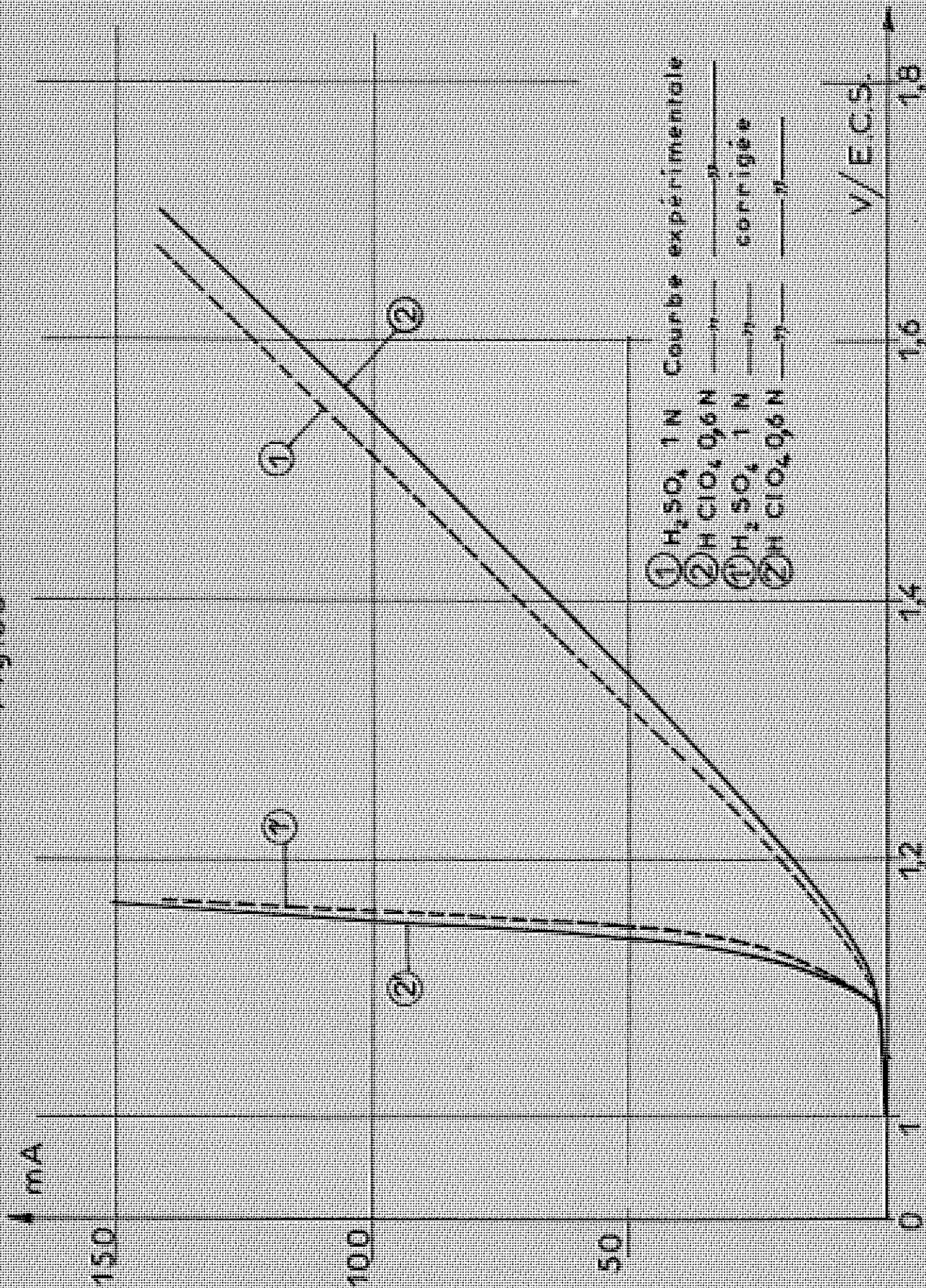


Fig. 52

FIG:53



culier de caractériser la passivité secondaire non seulement par la tension  $E_M$  qui correspond à la densité de courant maximale  $J_M$  mais aussi par la différence:  $\Delta_i = I_M - I_m$ ;  $I_M$  et  $I_m$  étant respectivement les courants maximal et minimal. A titre d'exemple, le tableau VI groupe les valeurs de  $E_M$  et  $J_M$  obtenues par A. DESESTRET et M. FROMENT [170] avec des aciers du type Cr18 Ni12 trempés à l'eau après chauffage à 1200°C pendant une heure.

Teneur en C%	0,025	0,030	0,069	0,100	0,163
$E_M$ en V/E.C.S.	1,413	1,386	1,368	1,351	1,335
$J_M$ mA/cm <sup>2</sup>	18,5	21,5	25,8	35,5	50,0

Tableau VI

Le relevé a été effectué dans des conditions potentiostatiques la solution sulfurique était binormale (2N) et sa température 20°C. On remarquera que, par suite de la présence d'un terme ohmique dans les tensions indiquées sur le tableau VI, le décalage vrai de  $E_M$  avec la teneur en carbone est encore plus net.

La comparaison des valeurs de  $J_M$  du tableau VI montre que la présence de carbone accélère la réaction de dissolution qui est une oxydation. On peut supposer que le carbone est dans le métal/cationique, comme on l'admet pour les métaux de transition [171]. Dans le fer et les aciers austénitiques, il serait à l'état  $C^{4+}$  [172]. D'après PAULING [173],  $C^{4+}$  aurait pour rayon atomique seulement 0,29Å mais les écrans qui se forment autour d'impuretés telles que le carbone rendent aléatoire l'évaluation de la charge de ce dernier [174]. La

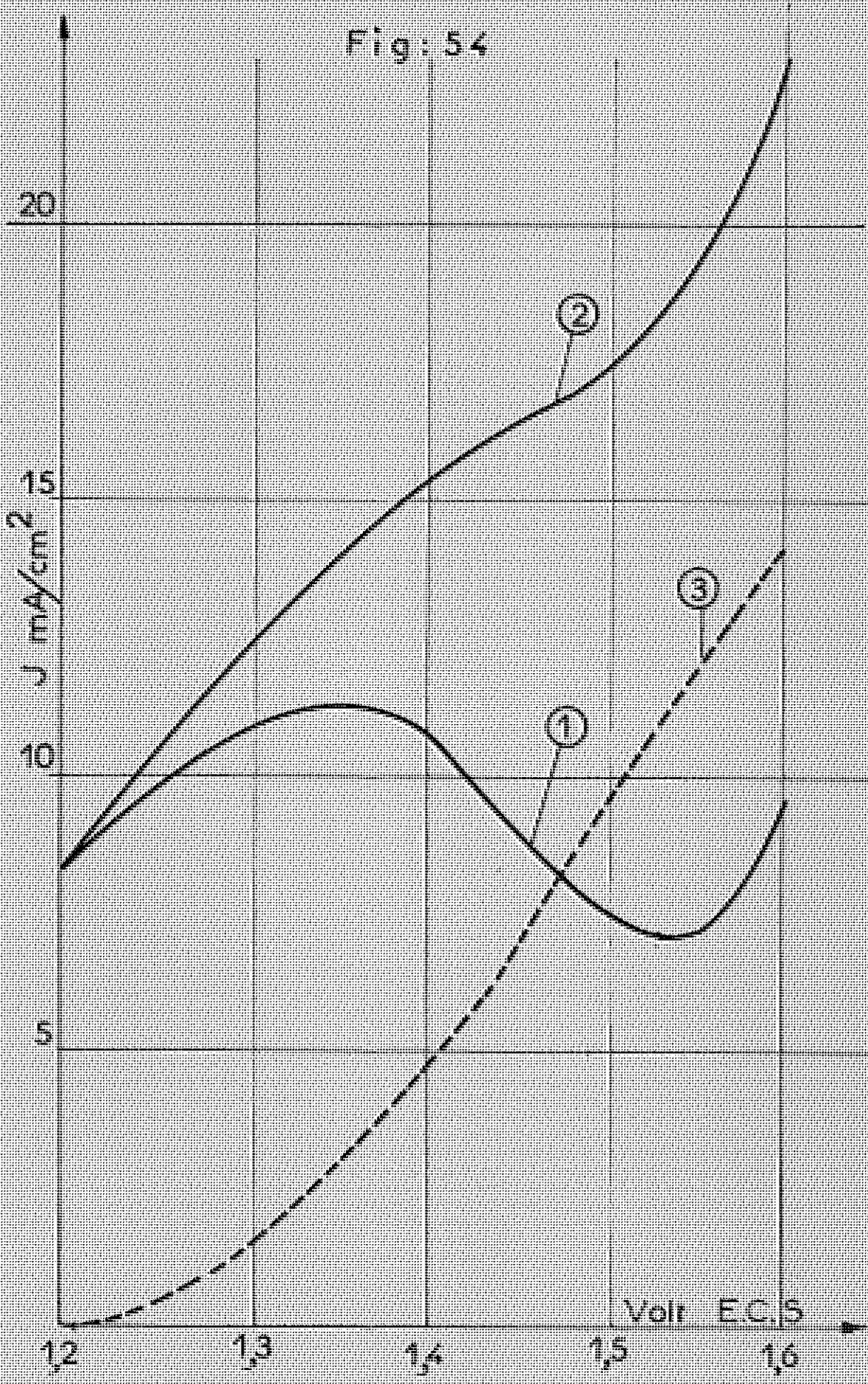
seule grandeur accessible à nos mesures est la variation de réactivité à l'oxygène de la surface de l'électrode. Aux tensions anodiques élevées, le carbone pourrait ainsi pénétrer dans la double couche, et participant à un processus d'oxydo-réduction, favoriser la dissolution anodique et la passivité secondaire [175].

Dans les conditions précitées, une teneur minimale de carbone en solution solide (0,01%) est en effet nécessaire pour l'apparition de la passivité secondaire. Pour montrer l'influence sur cette dernière du carbone en solution solide dans les aciers austénitiques, certains auteurs [170] [176] ont fait subir des recuits plus ou moins prolongés à des échantillons hypereutectés. De cette façon, ils provoquent la précipitation de carbures de chrome  $Cr_{23}C_6$  aux joints de grain et appauvrissent l'austénite/en solution solide. Ils trouvent que seul ce dernier entraîne la passivité secondaire en régime potentiostatique.

Mais lorsque le recuit est très prolongé, la quantité de carbure de chrome précipité aux joints de grain est importante. L'attaque de l'acier devient intergranulaire et la dissolution du chrome se superpose à celle de l'austénite. Comme à tension égale le chrome donne lieu à une densité de courant très supérieure à celle des aciers, la densité de courant que l'on observe après recuit prolongé est élevée.

A titre d'exemple, nous donnons figure 54 les courbes que nous avons obtenues avec deux échantillons identiques d'acier inoxydable du type Cr 18 Ni 10 contenant 0,08%C. La courbe 1 correspond à l'échantillon non recuit, hypereutecté à partir de 1200°C ; la courbe 2 a été relevée avec un échantillon recuit à 700°C, pendant 72H, après l'hypereutecté. La courbe 2 est celle du premier tracé effectué à tension croissante. Elle n'est pas reproductible car l'attaque intergra-

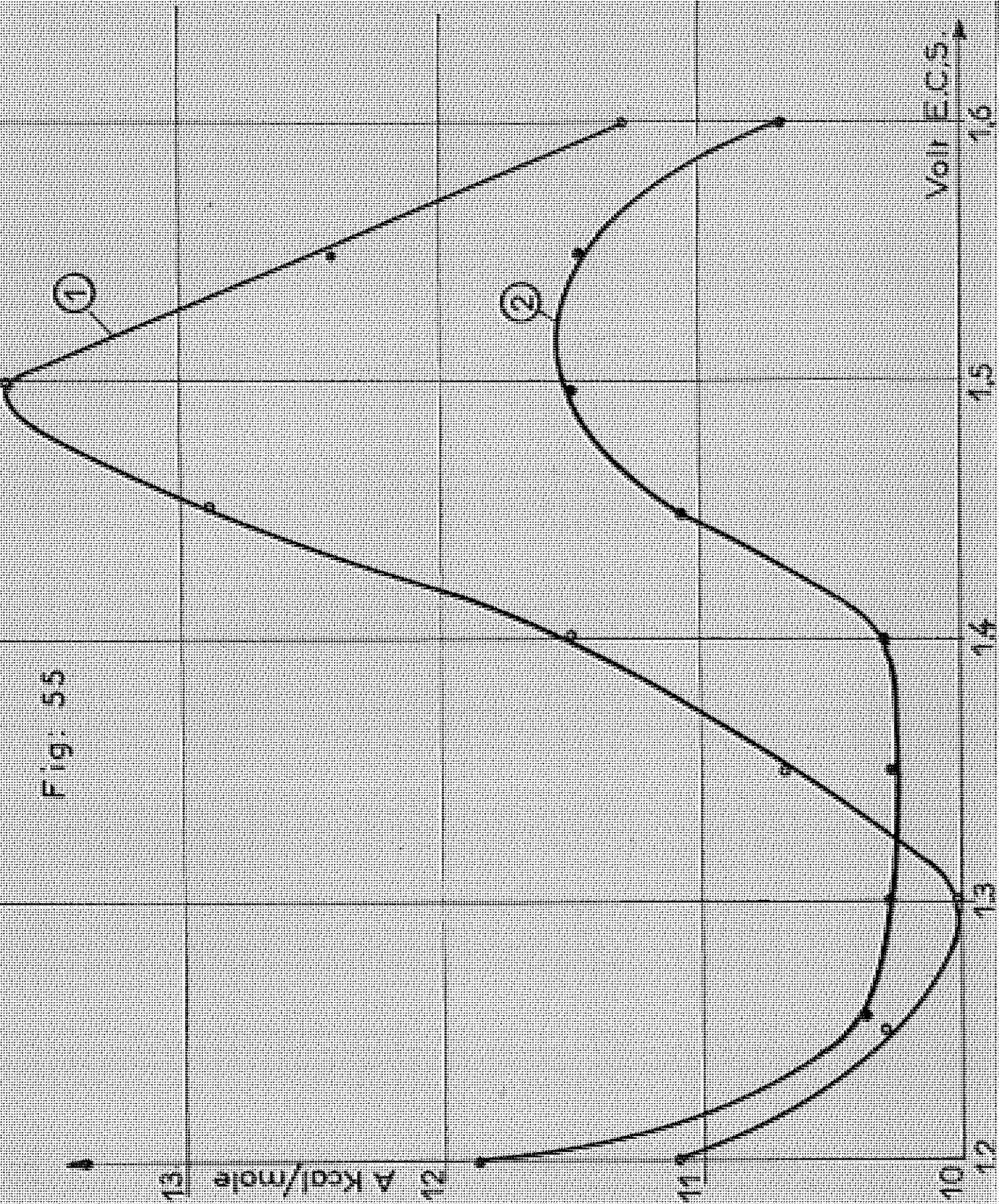
Fig: 54



nulaire cause une modification de l'état de surface et le courant n'est plus proportionnel à la densité de courant. La courbe 3 donne, en fonction de la tension, la différence entre les courants relatifs à l'échantillon longuement recuit et à l'échantillon simplement hypere trempé. Elle présente la même allure que celle de la transpassivité du chrome (Cf paragraphe V). Cette remarque s'explique par l'analyse de l'électrolyte après le traitement électrochimique, car celle-ci révèle une proportion plus importante de  $\text{Cr}^{6+}$  lorsque l'échantillon a été recuit. Ce résultat a été confirmé depuis par l'observation en microscopie électronique. DESESTRET et FROMENT utilisant la technique des répliques extractives ont obtenu des clichés qui montrent les alvéoles dégagées par la dissolution préférentielle des carbures au-delà de 1,2V/E.C.S. [177]. Ils confirment ainsi les observations de STICKLER et VINCKIER [178].

Il ne semble pas que la présence de carbure de chrome modifie les réactions qui se déroulent en transpassivité. En effet, nous avons constaté (cf. fig. 55) que l'énergie d'activation apparente mesurée de la manière indiquée dans la deuxième partie varie de façon similaire, pour les deux échantillons précités, en fonction de la tension anodique. Elle présente vers les fortes tensions anodiques un maximum caractéristique que l'on retrouve avec les échantillons de nickel, mais pas avec ceux de chrome. On remarquera que la courbe 2 relative à l'échantillon recuit se place au-dessous de celle (courbe 1) obtenue avec l'acier hypere trempé, qui ne présente pas de dissolution préférentielle du chrome. Cela est en accord avec le fait que l'énergie d'activation apparente pour la dissolution anodique du chrome pur est beaucoup plus faible que pour les aciers inoxydables.

Fig: 55



## CONCLUSION

Dans la première partie, nous avons analysé les bases théoriques permettant de prévoir, à partir d'un modèle de réactions, l'expression de la caractéristique courant-tension pour la dissolution anodique. Dans le cas du fer, nous avons montré que si on considérait un domaine de tension suffisamment large, ce qui permet de distinguer entre les mécanismes proposés, cette expression ne pouvait pas être représentée par une droite de Tafel.

Pour tracer les courbes de polarisation dans un large domaine de tension, nous avons décrit dans la seconde partie les méthodes potentiocinétiques que nous avons contribué à développer. Ces méthodes nous ont permis :

1°) D'effectuer des tracés à des vitesses convenables pour éliminer l'influence de l'état de surface de l'électrode, tout en restant dans les conditions quasi-stationnaires et reproductibles.

2°) De déterminer la chute ohmique par superposition à la tension de polarisation, d'une faible tension sinusoïdale ou carrée.

3°) D'obtenir des indications sur les étapes intermédiaires qui constituent les mécanismes de dissolution.

Dans la troisième partie, consacrée à l'étude de la dissolution anodique du fer au voisinage du potentiel de corrosion, nous montrons comment la coexistence sur l'électrode de sites anodiques et cathodiques entraîne une hystérésis de la courbe courant-tension. Cette hystérésis qui apparaît seulement avec certaines nuances de fer, ne dépend pas de l'anion acide utilisé, comme nous l'avons vérifié en remplaçant

l'acide sulfurique par l'acide perchlorique.

Nous avons montré que ce phénomène peut être interprété par une variation de la surface réagissante vis à vis de la réaction anodique par suite d'un recouvrement partiel de l'électrode par de l'hydrogène énergiquement adsorbé. Une étude bibliographique de la surtension de l'hydrogène nous a permis de justifier cette hypothèse. En effet, le proton en solution aqueuse existe seulement à l'état solvaté, très stable, et pour les faibles surtensions cathodiques seule une adsorption énergique peut provoquer sa décharge. A l'aide de cette hypothèse, nous avons pu expliquer les différences de comportement que présentent les échantillons étudiés, tant du point de vue de l'hystérésis que de leur vitesse de corrosion, et calculer le taux de recouvrement par l'hydrogène adsorbé.

Nous avons confirmé expérimentalement notre interprétation de l'hystérésis, qui permettait de prévoir que par addition à l'électrolyte de deux sortes de substances, on pouvait passer d'un type de comportement à l'autre pour un même échantillon. Ces substances étant :

- les alcools acétyléniques, qui font apparaître l'hystérésis
- les sulfures qui la font disparaître

Ce résultat semble montrer que le mécanisme de dissolution anodique reste le même pour tous les échantillons étudiés.

Ce mécanisme, nous l'avons étudié dans la quatrième partie, en considérant un large domaine de courants. Nous confirmons qu'il est le même pour les échantillons considérés et ne fait pas intervenir l'anion acide utilisé (sulfate, perchlorate ou phosphate).

Un mode de calcul basé sur l'hypothèse simple de deux étapes électrochimiques, couplées par l'adsorption de l'intermédiaire  $FeOH$ , nous a permis de rendre compte de l'allu-

re de nos courbes expérimentales. Parmi les modèles proposés dans la littérature et envisagés dans la première partie, nous montrons que c'est celui de BOCKRIS qui rend compte quantitativement, pour une tension donnée, de l'influence du pH sur le logarithme du courant. Nous montrons aussi que ce modèle se vérifie dans un large domaine de tension, bien au-delà de celui pour lequel il avait été prévu.

Dans la cinquième partie, nous avons appliqué nos méthodes à l'étude de la dissolution anodique en transpassivité. Pour celle-ci, l'influence de l'anion acide ne peut plus être négligée, par suite d'un processus de compétition, comme nous le montrons en comparant les courbes de polarisation obtenues pour le nickel et le fer dans les solutions des deux acides perchlorique et sulfurique déjà étudiés. L'emploi des méthodes potentiocinétiques nous a permis dans le cas du fer d'obtenir une passivité secondaire en solution sulfurique, et de mettre en évidence le rôle d'impuretés telles que le carbone sur cette passivité secondaire.

Les résultats, obtenus dans le domaine de la transpassivité, pour le fer, le nickel et le chrome, nous ont permis d'expliquer le rôle des traitements thermiques et l'influence de certaines impuretés sur la passivité secondaire et la corrosion que subissent dans les milieux très oxydants certains aciers inoxydables austénitiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. TAFEL - Z. Phys. Chem., (1905), 50, p.641
- [2] K.J. VETTER - Cinétique électrochimique, Springer Verlag, Berlin, (1961), p.96
- [3] K.J. VETTER - réf.[2], p.10
- [4] W. LORENZ - Z. Phys. Chem., (1953), 202, p.275  
W. LORENZ - Z. Elektrochem., (1953), 57, p.382
- [5] H. EYRING, S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER - J. Chem. Phys., (1939), 7, p.1053
- [6] K.J. VETTER - réf. [2], p.104
- [7] B.E. CONWAY - Théorie et principe des processus d'électrode Ronald Press, N.Y., (1965), p.95
- [8] J.A.V. BUTLER - Trans. Faraday Soc., (1924), 19, p.659
- [9] J.A.V. BUTLER - Trans. Faraday Soc., (1924), 19, p.729-34
- [10] T. ERDEY-GRUZ, M. VOLMER - Z. Phys. Chem., (1931), 157A, p.203
- [11] J. MIELUCH, S. OLSZEWSKI - Electrochimica Acta, (1966), 11, p.1709
- [12] K.J. VETTER - Angw. Chem., (1961), 73, p.277
- [13] J. HEYROWSKI - J. Rec. Trav. Pays-Bas, (1927), 46, p.582
- [14] H. GERISCHER, W. MEHL, Z. Elektrochem., (1955), 59, p.1049
- [15] G.W. CASTELLAN - J. Electrochem. Soc., (1961), 108, p.277, 686
- [16] A.N. FRUMKIN, P. DOLIN, B.V. ERSHLER - Acta Phys. Chem. U.R.S.S., (1940), 13, p.779
- [17] A.N. FRUMKIN, A. SLYGIN - Acta Phys. Chem. U.R.S.S., (1935), 9, p.794
- [18] J.G.N. THOMAS - Trans. Faraday Soc., (1961), 57, p.1603
- [19] B.E. CONWAY, E. GILEADI - Trans. Faraday Soc., (1962), 58, p.2493
- [20] B.N. KABANOV, R. BURSTEIN, A.N. FRUMKIN, Disc. Faraday Soc., (1947), 1, p.259

- [21] K.F. BONHOEFFER, W. JENA - Z. Elektrochem., (1951), 55, p.151
- [22] K.J. VETTER - Z. Naturforsch., (1953), 8, p.823
- [23] R.M. HURD - J. Electrochem.Soc., (1962), 109, p.327
- [24] K.F. BONHOEFFER, K.E. HEUSLER - Z. Phys. Chem., (1956), N.F. 8, p.390
- [25] J.D'ANS, W. BRECKHEIMER - Z. Elektrochem., (1952), 56, p.585
- [26] K.F. BONHOEFFER, K.E. HEUSLER, Z. Elektrochem., (1957), 61, p.122
- [27] H.J.T. ELLINGHAM, A.J. ALLMAND - Trans. Faraday Soc., (1924), 19, N°3, p.748
- [28] N. SATO, G. OKAMOTO - J. Electrochem. Soc., (1963), 110, p.605  
N. SATO, G. OKAMOTO - J. Electrochem. Soc., (1964), 111, p.897
- [29] K.E. HEUSLER - Z. Elektrochem., (1958), 62, p.582
- [30] J.O'M. BOCKRIS, D. DRAZIC, A.R. DESPIC - Electrochimica Acta, (1961), 4, p.325
- [31] E.J. KELLY - J. Electrochem. Soc., (1965), 112, n°2, p.124
- [32] J.O'M. BOCKRIS, H. KITA - J. Electrochem. Soc., (1961), 108, p.676
- [33] J.O'M. BOCKRIS, D. DRAZIC - Electrochimica Acta, (1962), 7, p.293
- [34] V.V. LOSSEV - Dokl. Akad. Nauk. SSSR - (1955), 100, p.111  
M. COLLIER, L. KERVAJAN, M. QUINTIN - J. Chimie Physique, (1966), 63, p.584
- [35] C. WAGNER, W. TRAUD - Z. Electrochem., (1938), 44, p.391
- [36] P.J. GEELING - Comm. au 3e Congrès Féd. Eur. Corrosion, Bruxelles, (1963).
- [37] M. STERN, A.L. GEARY - J. Electrochem. Soc., (1957), 104, n°1, p. 56  
M. STERN - Corrosion U.S.A., (1958), 14, p.329
- [38] S. EVANS, E.L. KOEHLER - J. Electrochem. Soc., (1961), 108, n°6, p.509
- [39] ROSCHENBLECK - Metalloberfläche, (1962), 16, 65, p.38

- [40] M. STERN - J. Electrochem. Soc., (1957), 104, n°9, p.559
- [41] E. BRAUNS, W. SCHWENK - Arch. Eisenhüt., (1961), 32, p.387
- [42] I. EPELBOIN, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, Comm. à la 17e réunion du C.I.T.C.E., Tokyo, (1966).
- [43] U.F. FRANCK - Z. Phys. Chem. N.F., (1955), 3, 183.
- [44] A. FINKELSTEIN - Z. Phys. Chem., (1902), 39, 91.
- [45] GUNTHER-SCHULTZ - Trans. Faraday Soc., (1913), 9, p.266.
- [46] H.H. UHLIG, P.F. KING - J. Electrochem. Soc., (1959), 106, p.1.
- [47] F. FLADE - Z. Phys. Chem., (1911), 76, p.513.
- [48] U.F. FRANCK - Z. Naturforsch., (1949), 4a, p.378.
- [49] G. MASING, Th. HEUMANN, H. JESPER - Arch. Eisenhüt., (1954), 25, p.169.
- [50] A. HICKLING - Trans. Faraday Soc., (1942), 38, p.27.
- [51] R. OLIVIER - Thèse, Leyde (1955).
- [52] K. ARNOLD, K.J. VETTER - Z. Elektrochem., (1960), 64, p.407.
- [53] K.J. VETTER, K. ARNOLD - Z. Elektrochem., (1960), 64, p.244.
- [54] Ya. M. KOLOTYRKIN - Z. Elektrochem., (1958), 62, p.664.
- [55] Th. HEUMANN, F.W. DIEKÖTTER, Z. Elektrochem., (1963), 67, p.671.
- [56] M. FROMENT - Thèse, Paris (1958), Corrosion Anticorrosion, (1958), 6, 412 ; (1959), 7, p.13, 46, 98, 134
- [57] I. EPELBOIN, M. KEDDAM, Ph. MOREL - Comm. au 3e Congr. Int. Corr. Metal. Moscou, (1966).
- [58] M. DAGUENET - Thèse, Paris, (1965), publ. scient. et techn. Ministère de l'Air, (1966).
- [59] M. FROMENT, M. KEDDAM, Ph. MOREL - C.R. Acad. Sci. Paris, (1961), 253, p.2529.
- [60] M. PRAZAK, J. SPANILY - Coll. Czech. Chem. Comm., (1961), 26, p.2828.
- [61] I. EPELBOIN, M. FROMENT, Ph. MOREL - Electrochimica Acta, (1962), 6, p.51.
- [62] J. HEYROWSKI - Chem. Listy, (1922), 16, p.256
- [63] L.A. MATHESON, N. NICHOLS - Trans. Electrochem. Soc., (1938), 73, p.193.

- [64] A. SEWCIK - Coll. Czech. Chem. Comm., (1948), 13, p.349.
- [65] M. PRAZAK - Hutnické Listy, (1956), 11, p.644.
- [66] C. EDELEANU - J. Iron Steel Inst., (1958), 188, p.122.
- [67] R. LITTLEWOOD - Corrosion Science GB, (1963), 3, p.99.
- [68] N.D. GREENE, R.B. LEONARD - Electrochimica Acta, (1964), 9, p.45.
- [69] Y. MARANDET - D.E.S. Paris, (1966).
- [70] M.L. BOYER, M. KEDDAM, Ph. MOREL - C.R. Acad. Sci. Paris, (1964), 259, p.1409.
- [71] F.G. WILL, C.A. KNORR - Z. Elektrochem., (1960), 64, p.258.
- [72] W. VIELSTICH - Inst. Kund. Dtsch., (1963), 71, p.29.
- [73] S. SRINIVASAN, E. GILEADI - Electrochimica Acta, (1966), 11, p.321.
- [74] J.M. SAVEANT, E. VIANELLO - Electrochimica Acta, (1965), 10, p.905.
- [75] M. KEDDAM - Thèse, Paris (1968).
- [76] M.L. BOYER, I. EPELBOIN, M. KEDDAM - Comm. à la 15ème Réunion du C.I.T.C.E., Londres - Electrochimica Acta, (1966), 11, p.221.
- [77] I. EPELBOIN - C.R. 2e Symp. Eur. Inhib. Corr. Ferrare, (1965), p.663 et Comm. présentée au 1er Colloque Cefracor, Paris, Mai 1966.
- [78] I. EPELBOIN, M. FROMENT, Ph. MOREL - Corr. Anticorr., (1960), 8, p.383.
- [79] A. DESESTRET, I. EPELBOIN, M. FROMENT, M. KEDDAM, Ph. MOREL, Comm. à la 13e réunion du C.I.T.C.E., Rome (1962) et Electrochimica Acta, (1963), 8, p.433.
- [80] M. KEDDAM - D.E.S. Paris, (1962).
- [81] S. BARNARTT - J. Electrochem. Soc., (1952), 99, p.549.
- [82] S. BARNARTT - J. Electrochem. Soc., (1961), 108, p.102.
- [83] R. PIONTELLI, U. BERTOCCI, G. BIANCHI, C. GUERCI, G. POLI - Z. Elektrochem., (1954), 58, p.86.
- [84] Ph. BROUILLET - Thèse Paris (1955).
- [85] R. PIONTELLI - Colloque n°73 du C.N.R.S., Paris, (1957), p.251.

- [86] J.O'M. BOCKRIS, A.M. AZZAM - Nature, (1950), 165, p.403 ;  
Trans. Faraday Soc., (1952), 48, p.145.
- [87] B. LE BOUCHER - Thèse Paris, (1963) et Rev. Inst. Pétrole,  
(1963), XVIII, n°4.
- [88] W.E. RICHESON, M. EISENBERG - J. Electrochem. Soc.,  
(1960), 107, p.642.
- [89] S. GLASSTONE - Trans. Chem. Soc., (1923), 123, p.2926.  
S. GLASSTONE - Trans. Faraday Soc., (1924), 19, p.808.
- [90] A. HICKLING - Trans. Faraday Soc., (1937), 33, p.1540.
- [91] W. SCHWENK - Werkst. u Korr., (1962), 13, p.212.
- [92] W. SCHWENK - Werkst. u Korr., (1963), 14, p.944.
- [93] G. FALK, E. LANGE - Z. Elektrochem., (1950), 54, p.132.  
G. FALK, N. KRIEG, E. LANGE - Z. Elektrochem., (1951),  
55, p.396.
- [94] I. EPELBOIN, Ph. BROUILLET, M. FROMENT - J. Chimie Phys.,  
(1956), 53, p.85.  
C. JOLY, J.P. BARRET, I. EPELBOIN - Rev. Gén. Elec.,  
(1960), 69, p.475.
- [95] I. EPELBOIN, M. KEDDAM, J.C. LESTRADE - Rev. Gén. Elec.,  
(1967), 76, p.777.
- [96] T. BERZINS, P. DELAHAY - J. Amer. Chem. Soc., (1955),  
77, p.6448.
- [97] M. BONNEMAY, E. LEVART, A.A. PILLA, E. POIRIER D'ANGÉ  
D'ORSAY - C.R. Acad. Sci. Paris, (1962), 255, p.914.
- [98] M.L. BOYER, Thèse Paris, (1963) ; Métaux Cor. Ind.(1964),  
465, p.177 ; 466, p.199 ; 467/8, p.283.
- [99] K.G. POWELL, G.F. REYNOLDS - Electrochimica Acta, (1965),  
10, p.921.
- [100] E.A. HOLLINGSHEAD, A.R. GORDON - J. Chem. Phys., (1940),  
8, p.423.
- [101] J. OSTERWALD - Z. Elektrochem., (1962), 66, p.401.
- [102] I. EPELBOIN, M. KEDDAM - C.R. Acad. Sci. Paris, (1964),  
258, p.137.
- [103] I. EPELBOIN, M. FROMENT, G. NOMARSKI - Rev. Métall.,  
(1958), 55, p.260.
- [104] G. CHARLOT, D. BEZIER - Analyse quantitative Minérale,  
Masson (1955).  
Mle M. QUINTIN - Cours d'électrochimie.

- [105] G. BIANCHI, G. FAITA, R. GALLI, T. MUSSINI - *Electrochimica Acta*, (1967), 12, p.439.
- [106] R.M. HUDSON, K.J. RIEDY - *Metal Finish. USA* - (1964), 62, p.48.
- [107] H. FISCHER - C.R. Ier Symposium Européen Inhibiteurs Corrosion, Ferrare, (1960), supp. N°3, p.1.
- [108] A. DESESTRET, M. FROMENT - 2<sup>ème</sup> Symposium Européen Corrosion Ferrare, (1965), supp. N°4, p.223.
- [109] G. OKAMOTO, M. NAGAYAMA, N. SATO - C.R. 8e réunion C.I.T.C.E. Madrid, (1956), p.72.
- [110] G. KRONCKE, G. MASING - *Werkst. u. Korr.*, (1953), 4, p.86.
- [111] M. STERN, D. WEISERT - *Proc. Amer. Soc. Test. Mat.*, (1959), 59, p.1280.
- [112] A.M. AZZAM - *Z. Phys. Chem. N.F.*, (1962), 32, p.309.
- [113] M. EIGEN - *Angew. Chem.*, (1963), 75, n°12, p.489.
- [114] P. RÜETSCHI, P. DELAHAY - *J. Chem. Phys.*, (1955), 23, n°1, p.195.
- [115] K.F. BONHOEFFER - *Z. Phys. Chem.*, (1924), A113, p.199.
- [116] G. OKAMOTO, N. SATO, H. OHASHI - *J. Electrochem. Soc. Jap.*, (1965), 33, p.11.
- [117] A.S. GORALNIK - *Elektrokhimiia SSSR* -(1966), 2, n°10, p.1193.
- [118] F. MATSUDA, T.C. FRANKLIN - *J. Electrochem. Soc.*, (1965) 112, p.767.
- [119] R. VAUCHER, O. BLOCH - *C.R. Acad. Sci. Paris*, (1964), 258, p.6159.
- [120] S.G. CHRISTOV - *Electrochimica Acta*, (1961), 4, n°2-4, p.194,306.
- [121] M. SALOMON, B.E. CONWAY - *J. Phys. Chem.*, (1964), 68, p.2009.
- [122] J.O'M. BOCKRIS, S. SRINIVASAN - *Electrochimica Acta*, (1964), 9, p.31.
- [123] J.O'M. BOCKRIS, D.B. MATTHEWS - *Electrochimica Acta*, (1966), 11, p.143.
- [124] M.A.V. DEVANATHAN, Z. STACHURSKI - *J. Electrochem. Soc.*, (1964), 111, n°5, p.619.
- [125] W. BECK, J.O'M. BOCKRIS, J. Mc BREEN, L. NANIS - *Proc. Roy. Soc.*, (1966), A290, p.220.

- [126] J.O'M. BOCKRIS, J. Mc. BREEN, L. NANIS - J. Electrochem. Soc., (1965), 112, p.1025.
- [127] Z.A. FOROULIS - J. Electrochem. Soc., (1966), 113, p.532
- [128] Mlle S. BESNARD - 90ème Colloque International C.N.R.S., (1960), p.129.
- [129] M. DADIAN, S. TALBOT-BESNARD - Mém. Scient. Rev. Métall. (1966), 63, p.375.
- [130] J. PLUSQUELLEC, P. AZOU, P. BASTIEN - C.R. Acad. Sci. Paris, (1957), 244, p.1195.
- [131] F. EBEL, O. SAUER - Brevet allemand N° 744 789 du 25.II.1943.
- [132] G.L. FOSTER, B.D. OAKES, C.H. KUCERA - Ind. Eng. Chem., (1959), 51, p.825.
- [133] F.G. FUNKHOUSER - Corrosion U.S.A., (1961), 17, p.283.
- [134] D.V. SOKOLSKII, N.D. ZAVOROKHIN - Viestnik Akad. Nauk. (1957), 13, p.59.
- [135] M. FROMENT, C. GEORGOULIS, R. WIART - Bull. Soc. Fr. Elec., 8ème série, (1963), 4, p.713.
- [136] E.J. DUWELL - J. Electrochem. Soc., (1962), 109, p.1013.
- [137] K.N. EDWARDS, L.J. NOWACKI, E.R. MUELLER - Corrosion USA, (1959), 15, p.275.
- [138] V.A. KHITROV, V.P. ZADOROJNII - Izv. Vis. Duch. Zav. SSSR. Khim i Khim Techn., (1966), 5, p.744.
- [139] J. AMDURoux, J. TALBOT, S. JEANNIN - C.R. Acad. Sc. Paris, (1965), 261, p.1531.  
M. MABILE, J. TALBOT - C.R. Acad. Sc. Paris, (1967), 264c, p.855.  
Ier Symposium Européen Inhibiteurs Corrosion, Ferrare, (1960), C.R. p.388.
- [140] S. CZERNECKI, M. FROMENT, C. GEORGOULIS, Ph. MOREL, H. TAKENOUTI - Lettre à la rédaction du J. Chimie Physique, (1967), 64, p.1821.
- [141] J. TALBOT - Corrosion-Anticorr., (1967), 15, n°2, p.43.
- [142] P. BASTIEN, P. AMIOT - C.R. Acad. Sci. Paris, (1954), 238, p.2238.
- [143] S. BESNARD, J. TALBOT - C.R. Acad. Sci. Paris, (1957), 244, p.1193.

- [144] M.A.V. DEVANATHAN, Z. STACHURSKI, W. BECK - J. Electrochem. Soc., (1963), 110, p.886.
- [145] S. BESNARD, Ch. MESSEGER, J. TALBOT - C.R. Acad. Sci. Paris, (1959), 248, p.1516.
- [146] W. BECK, A.L. GLASS, E. TAYLOR - J. Electrochem. Soc., (1965), 112, p.53.
- [147] W. PALCZEWSKA, I. RATAJCZYKOWA - 3e Congrès International Corrosion Métallique, Moscou, (1966), p.127.
- [148] G. GOUY - Ann. Chimie Phys., (1903), 29, p.145.
- [149] G. SUTRA - J. Chim. Phys., (1952), 49, p.56.
- [150] G. EICKORN, W.J. LORENZ - Naturwiss., (1965), 22, p.618
- [151] W.J. LORENZ, G. EICKORN - Ber. Buns. Ges., (1966), 70, p.99.
- [152] G.M. FLORIANOVITCH, L.A. SOKOLOVA, Ya.M. KOLOTYRKIN, Electrochimica Acta, (1967), 12, p.879.
- [153] R. CALSOU, J.L. CROS, M. FROMENT, M. KEDDAM - J. Microscopie, (1967), 6, n°1, p.11.
- [154] K. SCHWABE, Chr. VOIGT - J. Electrochem. Soc., (1966), 113, p.886.
- [155] K.E. HEUSLER - Z. Elektrochem., (1962), 66, p.177.  
K.E. HEUSLER, G.H. CARTLEDGE - J. Electrochem. Soc., (1961), 108, p.732.
- [156] Ya. D. ZITNER, A.L. RUTINIAN - Elektrokimiia S.S.S.R., (1966), 2, p.1371.
- [157] D. SCHUHMANN - Thèse Paris (1964) - Publ. Scien. Tech. Ministère de l'Air, N.T, (1965), N°145.
- [158] W.J. LORENZ, G. EICKORN, C. MAYER - Corrosion Sci. GB, (1967), 7, p.357.
- [159] V. CIHAL, M. PRAZAK - Hutnické Listy (1957), 12, p.236.
- [160] M. PRAZAK, V. PRAZAK, V. CIHAL - Z. Elektrochem., (1958), 62, p.739.
- [161] Th. HEUMANN, W. ROSENER - Z. Elektrochem., (1955), 59, p.722.
- [162] I. EPELBOIN, M. FROMENT, Ph. MOREL - C.R. Acad. Sci. Paris, (1961), 252, p.2702.
- [163] M. FROMENT, Ph. MOREL, I. EPELBOIN - Rev. Métall., (1962), 59, p.225.

- [164] V.D. KASCHEEV, B.N. KABANOV, D.I. LEIKIS - Dok. Akad. Nauk. S.S.S.R., (1962), 147, p.143.
- [165] B.N. KABANOV, V.D. KASCHEEV - Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R. (1963), 151, p.883.
- [166] E. KUNZE, K. SCHWABE - 14e réunion C.I.T.C.E. Moscou, (1963).
- [167] H. TAKENOUTI - inédit.
- [168] H.P. LECKIE, H.H. UHLIG - J. Electrochem. Soc., (1966), 113, p.1262.
- [169] Th. HEUMANN, H.S. PANESAR - J. Electrochem. Soc., (1963), 110, p.628.
- [170] A. DESESTRET, M. FROMENT - Corrosion Anticorr., (1964), 12, p.3.
- [171] PASCAL - Nouveau traité de Chimie Minérale - (1962), XX, p.255.
- [172] I.N. FRANTSEVITCH, D.F. KALINOVITCH, I. KAVENSKI - Phys. métal i métal (1959), 7, p.574.
- [173] L. PAULING - J. Amer. Chem. Soc., (1947), 69, p.542.
- [174] C. BOSVIEUX, J. FRIEDEL - J. Phys. Chem. Solids - (1962), 23, p.123.
- [175] I. EPELBOIN - Bull. Soc. Chim. France - (1964), p.475.
- [176] J. VOELTZEL, G. HENRY, J. PLATEAU, C. CRUSSARD - Mém. Sci. Rev. Métal., (1963), 60, p.879.
- [177] A. DESESTRET, M. FROMENT - Mém. Sci. Rev. Métall., (1965), 62, p.135.
- [178] R. STICKLER, A. VINCKIER - Corrosion Science GB, (1963), 3, p.1.

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche "Physique des Liquides et Electrochimie" de Monsieur I. EPELBOIN, Directeur Scientifique au C.N.R.S..

Monsieur I. EPELBOIN qui m'a proposé ce sujet m'a constamment encouragé et guidé dans ma recherche avec bienveillance ; je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur M. FROMENT, Maître de Recherche au C.N.R.S. pour les conseils qu'il m'a prodigués et pour les discussions que j'ai eues avec lui.

Je remercie Monsieur M.L. BOYER, Docteur-Ingénieur qui m'a initié aux techniques de mesures qu'il a mises au point au laboratoire.

Je tiens également à remercier tous les chercheurs et techniciens du laboratoire qui m'ont entouré de leur sympathie, en particulier Monsieur M. KEDDAM, Attaché de Recherche au C.N.R.S. pour ses conseils amicaux et judicieux, ainsi que tous ceux qui ont collaboré à mon travail.