



HAL
open science

Contribution à l'étude de la dissolution anodique du fer en solution acide de sulfate ou de chlorure

Bernard Bechet

► **To cite this version:**

Bernard Bechet. Contribution à l'étude de la dissolution anodique du fer en solution acide de sulfate ou de chlorure. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1980. Français. NNT: . tel-04606505

HAL Id: tel-04606505

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04606505v1>

Submitted on 10 Jun 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

T H E S E présentée

pour l'obtention

du

DIPLOME de DOCTEUR de 3e CYCLE

à

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

- Paris 6 -

spécialité : Electrochimie

par M ..Bernard BECHET.....

Sujet de la thèse : Contribution à l'étude de la dissolution anodique
du fer en solution acide de sulfate ou de chlorure.

soutenu le ..1er juillet 1980..... devant la Commission composée de :

M ..M...CHEMLA.....	Président
M ..J...TALBOT.....	examineur
M ..B...HOCHÉID.....	«
M ..M...FROMENT.....	«
M ..M...KEDDAM.....	«

Ce travail a été effectué en 1975-1976 dans le Groupe de Recherche « Physique des Liquides et Electrochimie » du C.N.R.S. associé à l'Université Paris VI.

Il est dédié à la mémoire de Monsieur I. EPELBOIN, alors responsable du laboratoire à cette époque. Je lui suis reconnaissant pour son accueil et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur M. CHEMLA, sous la direction duquel j'ai obtenu mon Diplôme d'Etudes Approfondies d'Electrochimie, pour m'avoir orienté vers cette spécialisation.

Je remercie particulièrement Monsieur le Professeur B. HOCHED, Président du Département « Matériaux Industriels » du Conservatoire National des Arts et Métiers, et Monsieur C. BEAUVAIS, Sous-Directeur du laboratoire de Métallurgie, pour m'avoir accueilli et donné de grandes facilités pour l'achèvement de la rédaction de cette thèse, après une période de travail à la Société Nationale Industrielle Aérospatiale.

Je suis reconnaissant envers Monsieur M. KEDDAM, Maître de Recherche au C.N.R.S., pour l'aide qu'il m'a apportée et les nombreux conseils donnés.

Je tiens à remercier Monsieur Ph. MOREL, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui m'a initié à la recherche et a constamment participé à mon travail.

Je remercie également toutes les personnes des laboratoires de Physique des Liquides, Electrochimie et de Métallurgie qui à des titres divers ont amicalement collaboré à mon travail.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

GENERALITES

Rappels de notions de cinétique électrochimique 1

PREMIERE PARTIE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MECANISME DE DISSOLUTION ANODIQUE DU FER EN SOLUTION ACIDE DE SULFATE

CHAPITRE I.	- RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE ET POSITION DU PROBLEME	5
CHAPITRE II.	- METHODES ELECTROCHIMIQUES D'ETUDE ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL	13
II.1	Cellule d'électrolyse	13
II.1.1	Electrode de travail	14
II.1.2	Electrolyte	14
II.2	Obtention de la caractéristique station- naire courant-tension	15
II.3	Mesure de l'impédance faradique	16
CHAPITRE III.	- ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DU FER EN MILIEU SULFATE ACIDE A L'AIDE DE LA CARACTERISTIQUE COURANT-TENSION STATIONNAIRE ET DE L'IMPEDANCE FARADIQUE	19
III.1	Etude de la caractéristique courant- tension stationnaire	19
III.1.1	Influence du pH	19
III.1.2	Influence de la concentration totale en anions de l'acide	22

III.2 Etude de l'impédance faradique	23
III.2.1 Influence du pH	23
- Capacité de double couche	24
- Produit $R_t \cdot I$	25
- Constantes de temps faradiques	25
III.2.2 Influence de la concentration totale en anions de l'acide	27
- Produit $R_t \cdot I$	27
- Constantes de temps faradiques	27
III.3 Influence de la pureté du fer et de son état structural	28
CHAPITRE IV - PRESENTATION D'UN MODELE REACTIONNEL RENDANT COMPTE DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DU FER EN MILIEU SULFATE ACIDE	30
IV.1 Hypothèses d'élaboration du modèle réactionnel	30
IV.2 Calcul des caractéristiques électrochi- miques	32
IV.2.a Modèle(α) à étape (IV) catalytique	32
IV.2.a.1 Calcul de la relation J (V)	33
IV.2.a.2 Calcul de l'impédance faradique Z_F	34
IV.2.β Modèle(β) à étape (IV) non cataly- tique	38
IV.4 Discussion du modèle réactionnel proposé	40
DEUXIEME PARTIE	
CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DU FER EN SOLUTION ACIDE DE CHLORURE	
CHAPITRE V. - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE	42

CHAPITRE VI. - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DU FER EN SOLUTION ACIDE DE CHLORURE A L'AIDE DE LA CARACTERISTIQUE COURANT-TENSION STATION- NAIRE ET DE L'IMPEDANCE FARADIQUE	49
VI.1 Influence de l'ion chlorure en faible concentration sur la dissolution anodique du fer en solution acide de sulfate	50
VI.2 Etude expérimentale de la dissolution ano- dique du fer en milieu chloruré seul	53
VI.2.1 Mesures au potentiel de corrosion	53
VI.2.2 Caractéristique courant-tension	54
- Influence du pH	54
- Influence de la concentration en chlorure	55
VI.2.3 Impédance faradique	55
- Produit $R_t \cdot I$	56
- Constantes de temps faradiques	56
CONCLUSION	58
BIBLIOGRAPHIE	

INTRODUCTION

Ce travail est une contribution à l'étude du mécanisme de la dissolution anodique du fer, dans le domaine d'activité, en solution acide de sulfate ou de chlorure.

La compréhension des processus élémentaires se déroulant au niveau de l'interface métal-électrolyte peut reposer sur des données fournies par différentes méthodes d'analyse indirecte. Nous utilisons l'analyse conjuguée des courbes stationnaires courant-tension et de l'impédance présentée par l'électrode en chaque point de sa caractéristique $I(V)$ en régime non-stationnaire. Nous rappelons préalablement quelques notions de cinétique électrochimiques nécessaires à une telle analyse.

La première partie de ce mémoire est consacrée à l'étude de la dissolution anodique du fer en solution acide de sulfate. L'exposé est divisé en quatre chapitres. Le premier montre la tendance des mécanismes proposés dans la littérature à évoluer vers des modèles de plus en plus complexes, impliquant des chemins réactionnels parallèles couplés. Nous décrivons ensuite le dispositif expérimental utilisé. Le troisième chapitre est consacré à l'exposé des résultats expérimentaux. Enfin, nous proposons dans un quatrième chapitre un modèle réactionnel susceptible de décrire l'ensemble de ces données.

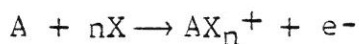
Nous traitons dans une deuxième partie du comportement anodique du fer en solution acide de chlorure. L'examen bibliographique préalable montre qu'un certain nombre d'auteurs se sont intéressés à cette question. Pourtant on ne trouve que rarement de données sur l'impédance électrochimique. Nous exposons nos résultats expérimentaux dans un dernier chapitre divisé en deux paragraphes : le premier est consacré à l'étude du milieu sulfate acide additionné de chlorure, le second à l'étude du milieu chloruré seul.

GENERALITES

RAPPELS DE NOTIONS DE CINÉTIQUE ELECTROCHIMIQUE

Un phénomène intervenant dans un système électrochimique métal-électrolyte peut être interprété à l'aide d'un modèle réactionnel, constitué par un ensemble de processus élémentaires mettant en jeu divers intermédiaires de réaction. Ces processus élémentaires se déroulent en phase homogène ou hétérogène : transport de matière, réaction chimique, adsorption, désorption, transfert de charge, réorganisation cristalline.

On admet généralement que la vitesse d'une réaction élémentaire de transfert de charge est régie par la loi de Tafel. Une réaction hétérogène de transfert de charge faisant intervenir un adsorbat A et une espèce X présente en solution :



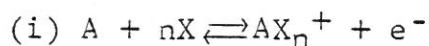
pourra être cinétiquement décrite par la relation :

$$i = F \cdot |A| \cdot |X|^n \cdot k \cdot e^{b\eta}$$

|A| et |X| sont les activités, assimilées aux concentrations, de A et X dans la phase adsorbée. Suivant l'isotherme d'adsorption de Langmuir, la concentration superficielle |A| est proportionnelle au taux de recouvrement de surface par l'adsorbat A, |X| étant proportionnelle à la concentration de l'espèce X en solution.

k est la constante de vitesse de réaction.

La surtension η est la différence entre le potentiel imposé à l'interface et le potentiel d'équilibre du couple rédox (i) associé à la réaction.



La réaction inverse. : $AX_n^+ + e^- \rightarrow A + nX$

peut cinétiquement être décrite par la réaction :

$$i' = F \cdot |AX_n^+| \cdot k' \cdot e^{-(1-b')\eta}$$

$b = \frac{\alpha F}{RT}$ est l'exposant de Tafel de la réaction. Le coefficient de transfert α , compris entre 0 et 1, est une constante à condition que la surtension ne soit pas trop importante.

On a :

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \eta} \right)_{|A|, |X|} = \frac{b}{2,3}$$

On définit l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'espèce X en solution, par la relation :

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log |X|} \right)_{|A|, \eta} = n$$

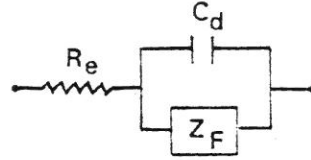
Pour un système électrochimique donné, le courant global mesuré est une fonction complexe de l'ensemble des vitesses des étapes élémentaires. Cependant, ce courant n'est pratiquement déterminé que par un nombre restreint d'étapes, cinétiquement déterminantes : étapes les plus lentes s'il existe un chemin prédominant, étapes rapides compétitives dans le cas contraire.

L'étude dans un large domaine de potentiels de la dépendance du courant global stationnaire I avec le potentiel peut permettre, en facilitant le découplage de ces différentes étapes élémentaires, une meilleure connaissance du chemin réactionnel. Dans le cas d'une cinétique mixte : diffusion-adsorption . transfert, il est possible de simplifier l'étude du processus réactionnel. Avec la technique de l'électrode tournante, le transport des espèces réagissantes est en effet assurée par diffusion convective forcée ; à condition que la vitesse de rotation de l'électrode soit suffisamment élevée. La cinétique est alors déterminée par des processus d'adsorption-transfert.

La réponse du système électrochimique à une perturbation électrique de faible amplitude est décrite par son impédance Z . Celle-ci peut rendre compte de l'ensemble des étapes. Son calcul dans l'élaboration d'un modèle réactionnel ne nécessitant pas d'autres hypothèses que celles exi-

gées pour le calcul de I , sa mesure est complémentaire de celle du courant stationnaire.

On représente classiquement l'impédance Z par le schéma équivalent suivant :



avec :

R_e : résistance d'électrolyte.

C_d : capacité de couple couche électrochimique (décrivant en première approximation le comportement électrique de la double couche électrochimique).

Z_F : impédance faradique, associée aux processus hétérogènes d'interface.

Dans le cas d'un couplage adsorption-transfert, le courant instantané i est une fonction du potentiel et des taux de recouvrement des adsorbats : $i = f(V, \theta_1, \dots, \theta_n)$.

On définit l'impédance faradique Z_F d'après la relation :

$$Z_F = \frac{dV}{di}$$

avec :

$$\frac{di}{dV} = \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{\theta_1, \dots, \theta_n} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial \theta_i}\right) \frac{d\theta_i}{dV}$$

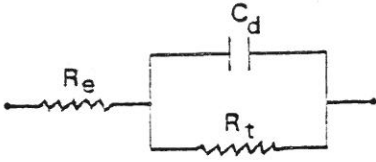
$1/\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{\theta_1, \dots, \theta_n}$ définit la résistance de transfert R_t , lié directement aux processus de transfert de charge.

$\frac{d\theta_i}{dV}$ est un terme de relaxation de recouvrement de surface par l'adsorbat A_i .

Si le potentiel est une fonction sinusoïdale du temps, de pulsation ω : $V(j\omega)$, en régime stationnaire les pôles de $1/Z_F(j\omega)$ fournissent les constantes de temps du mécanisme. La mesure de l'impédance faradique dans un large domaine de fréquences permet de déterminer ces constantes de temps, à condition qu'elles soient suffisamment découplées.

Lorsque $\omega \rightarrow 0$, l'impédance faradique Z_F tend vers la résistance de polarisation R_p , définie comme l'inverse de la pente de la tangente à la courbe $I(V)$ stationnaire.

Pour les pulsations ω élevées, l'impédance Z peut être représentée par le schéma équivalent suivant :



La variation en fonction de ω de l'impédance d'un tel circuit décrit dans le plan complexe un demi-arc de cercle capacitif.

PREMIERE PARTIE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MECANISME DE DISSOLUTION

ANODIQUE DU FER EN SOLUTION ACIDE DE SULFATE

CHAPITRE I

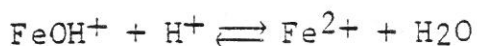
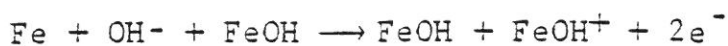
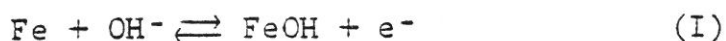
RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE ET POSITION DU PROBLEME

En 1947, KABANOV, BURSTEIN, FRUMKIN (1) signalèrent que pour un même potentiel la vitesse de dissolution anodique du fer en milieu basique est d'autant plus faible que le pH est plus acide. Pour expliquer ce décalage de leurs courbes courant-tension avec le pH, ils supposèrent une intervention directe des ions OH^- dans le mécanisme de dissolution. Par la suite, BONHOEFFER et JENA (2) observèrent un même phénomène en milieu acide. Deux propositions contraires étaient alors possibles : une activation de la dissolution par les ions OH^- ou, comme le proposèrent BONHOEFFER, HEUSLER (3) et STERN, ROTH (4), une inhibition par les ions H^+ (recouvrement de surface par l'hydrogène réduisant l'aire anodique).

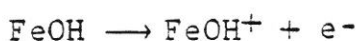
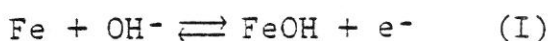
Cette dernière hypothèse fut cependant rapidement abandonnée par BONHOEFFER et HEUSLER (5) au profit de celle de la participation des ions OH^- .

Si le principe de cette intervention peut sembler surprenant en milieu acide, étant donné le faible nombre d'ions OH^- disponibles en solution, on peut toutefois admettre que le métal intervient dans le déplacement de l'équilibre de dissociation de l'eau. Les différents mécanismes proposés alors dans la littérature font directement intervenir les ions hydroxydes dans le processus anodique, avec formation d'un intermédiaire FeOH .

Ainsi d'après HEUSLER (6), cet intermédiaire se comporterait comme un catalyseur :



Pour BOCKRIS, DRAZIC et DESPIC (7), qui ont envisagé la possibilité de sept mécanismes différents dont celui d'HEUSLER, FeOH joue par contre le rôle d'un intermédiaire de réaction consommé dans un processus à étapes consécutives :

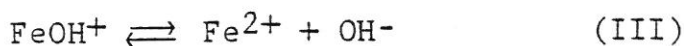
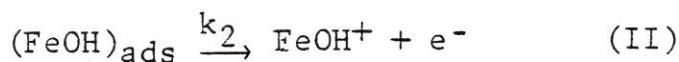
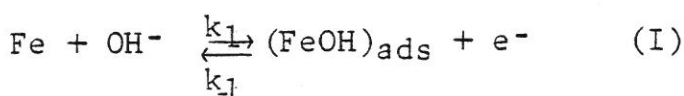


En établissant séparément leurs relations théoriques courant-tension, HEUSLER et BOCKRIS (8), (9) supposent la réaction (I) au voisinage de son potentiel d'équilibre. Cette hypothèse restreint le domaine de surtensions où reste applicable la relation I (V). Dans leurs domaines expérimentalement étudiés on peut alors mettre en doute la validité de leurs relations. Les auteurs ne précisent pas par ailleurs l'état sous lequel se trouve l'espèce intermédiaire FeOH.

A cet égard, KELLY (10) est le premier à appliquer au calcul de la relation théorique courant-tension la notion de recouvrement de surface par des espèces intermédiaires adsorbées. En utilisant les modèles de HEUSLER et de BOCKRIS, il se limite néanmoins lui aussi au cas des très faibles surtensions. Par un calcul plus général, ne faisant pas intervenir le principe d'étapes en pseudo-équilibre et avec des coefficients de transfert α_i différents entre eux, MOREL (11) établit pour chacun des deux mécanismes une relation théorique I (V) valable dans un plus large domaine de tensions anodiques. Avec les hypothèses utilisées, le modèle de BOCKRIS paraît alors celui qui rend le mieux compte des courbes expérimentales obtenues (11).

En effectuant un travail similaire sur l'impédance faradique, KEDDAM (12) aboutit à une même conclusion.

En raison de l'importance de tels résultats, nous détaillerons brièvement le modèle développé par MOREL et KEDDAM. Ces derniers supposent une adsorption s'effectuant sans interaction latérale suivant le modèle de Langmuir et négligent, pour le domaine de tensions anodiques étudié, la réaction inverse de l'étape (I) du chemin réactionnel proposé par BOCKRIS, DRAZIC et DESPIC (7) :



L'expression du courant stationnaire est obtenue en posant que les vitesses de formation et de disparition de l'intermédiaire adsorbé FeOH sont égales. Ces vitesses sont régies par la loi de Tafel.

$$I = \frac{2Fk_2\beta \exp(b_2V)}{1 + k_2\beta \exp((b_2-b_1)V) / k_1(\text{OH}^-)} \quad (\text{i})$$

L'allure de la caractéristique $\log I(V)$ est fonction de la valeur des coefficients b_1 et b_2 , exposants de Tafel des étapes (I) et (II). Le cas : $b_1 > b_2$ est le seul en accord avec l'expérience. Selon le domaine de tensions anodiques, la caractéristique $\log I(V)$ présente alors deux asymptotes définies :

- La première aux faibles tensions anodiques, ou l'on peut supposer $k_2\beta \exp((b_2-b_1)V) / k_1(\text{OH}^-) \gg 1$:

$$\log I = \frac{b_1}{2,3} V + \log 2Fk_1(\text{OH}^-)$$

- La seconde aux fortes tensions anodiques :

$$\log I = \frac{b_2}{2,3} V + \log 2Fk_2\beta$$

Seule la première asymptote, dont la pente est la plus forte en raison de l'inégalité $b_1 > b_2$, dépend du pH (figure I-1). L'ordre de réaction par rapport à OH^- est dans ce cas égal à l'unité.

(i) Le terme β représente la concentration superficielle maximale en $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$.

En supposant une perturbation électrique de type sinusoïdal, de faible amplitude et de pulsation ω , le calcul de l'admittance faradique à partir de l'expression du courant instantané (i) aboutit à la relation :

$$\frac{dI}{dV} = \frac{1}{Z_F} = \frac{F K_2}{1 + K_2 \beta / K_1(OH^-)} \left(\beta(b_1 + b_2) + \frac{(b_1 - b_2)(K_2 \beta - K_1(OH^-))}{j\omega + (K_1(OH^-) + K_2 \beta) / \beta} \right)$$

avec $K_i = k_i \exp(b_i V)$

La variation de l'impédance faradique $Z_F(\omega)$ en fonction de la tension anodique n'est compatible avec l'expérience que dans le cas de l'inégalité $b_1 > b_2$ précédemment imposée. Ainsi l'impédance $Z_F(\omega)$ présente dans le plan complexe (R, jG) une composante imaginaire positive donc inductive aux faibles tensions anodiques (ii) et négative donc capacitive aux fortes tensions anodiques (figure I-1).

La constante de temps unique $\tau = \frac{\beta}{K_1(OH^-) + K_2 \beta}$, pôle de l'ad-

mittance faradique, dépend de la polarisation anodique.

Le produit de la résistance de transfert R_t , limite de l'impédance $Z_F(\omega)$ à fréquence infinie, par le courant I est par ailleurs égale à une constante :

$$R_t \cdot I = \frac{2}{b_1 + b_2}$$

(i) La réaction inverse de l'étape (I) est de nouveau négligée.

(ii) où l'on peut supposer : $k_2 \beta \exp((b_2 - b_1)V) / k_1(OH^-) \gg 1$

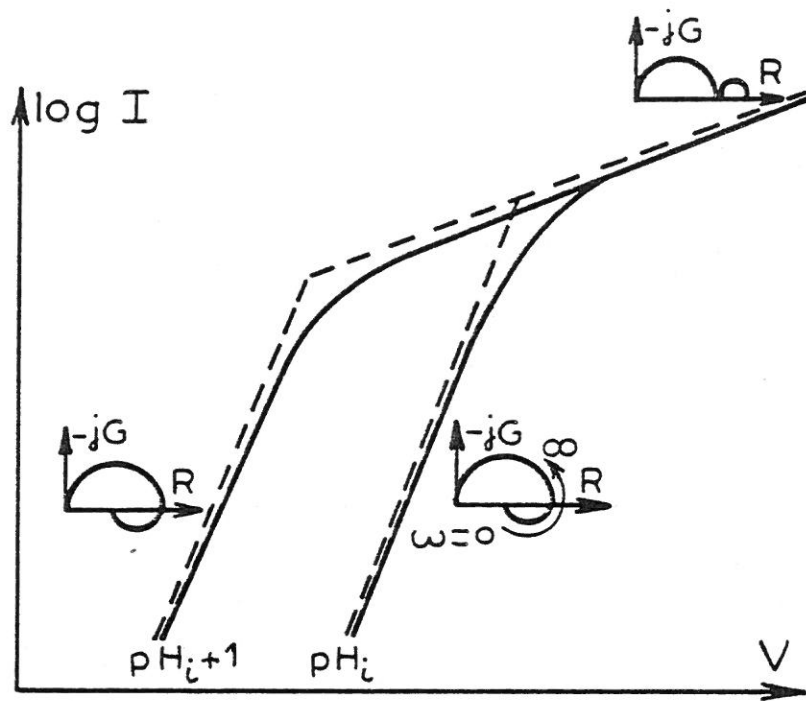
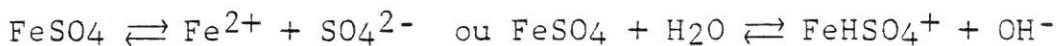
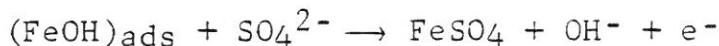
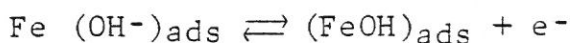
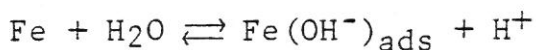


FIG. I-1

Néanmoins, parallèlement à ces travaux de MOREL et de KEDDAM, les résultats expérimentaux alors cités dans la littérature traduisent une grande diversité des valeurs de pente de droite de Tafel et d'ordre de réaction par rapport à OH^- . Cette diversité entraîne des désaccords dans l'interprétation du processus de dissolution ; bien que EICKORN et LORENZ (13), (14) tentent de concilier les différents résultats en tenant compte de la composition chimique du fer et du traitement thermique appliqué. La structure de l'échantillon étudié peut d'ailleurs directement influencer l'action inhibitrice des ions H^+ , supposée antérieurement par certains auteurs (3), (4). Cette action inhibitrice se manifeste au voisinage du potentiel de corrosion (i) par une hystérésis de la courbe courant-tension potentiocinétique (11).

Parmi les différents mécanismes de dissolution proposés à cette époque impliquant l'hypothèse d'un chemin réactionnel unique, rares sont ceux où est envisagée une participation de l'anion de l'acide. En milieu sulfate acide le rôle des anions HSO_4^- et SO_4^{2-} est cependant controversé. Leur faible influence observée par MOREL (11) aux forts courants montre un effet légèrement négatif, déjà signalé par LORENZ, EICKORN et MAYER (15), allant à l'encontre des résultats obtenus par SCHWABE et VOIGT (16) ou par FLORIANOVICH, SOKOLOVA et KOLOTYRKIN (17). Pour ces derniers, les ions sulfate acide et sulfate participent à part égale au mécanisme de dissolution, conjointement avec l'ion OH^- :



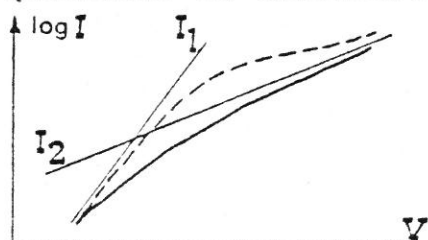
(i) Les phénomènes cathodiques ne sont alors plus négligeables.

L'hypothèse d'une intervention de l'anion de l'acide est par la suite reprise par GEANA, EL MILIGY et LORENZ (18), mais ceux-ci abandonnent le principe d'un chemin réactionnel unique. Un tel principe est remis en cause par de nouveaux résultats expérimentaux. En effet, d'après certains auteurs (18), (19), (20), les courbes courant-tension expérimentales obtenues à des pH compris entre 2 et 5 peuvent présenter dans le domaine d'activité un pic anodique (i) ou plus généralement un point d'inflexion aux moyens courants. Si de tels résultats obtenus par des méthodes potentiocinétiques décrivent effectivement l'état stationnaire du système électrochimique, il est alors impossible de les expliquer à l'aide de modèles à étapes consécutives (ii) Ces résultats sont au contraire prévisibles dans un modèle à étapes parallèles (21). Ainsi pour BECH-NIELSEN (20), GEANA, EL MILIGY et LORENZ (18) le processus de dissolution anodique implique deux chemins parallèles couplés.

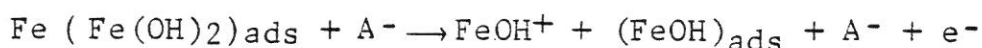
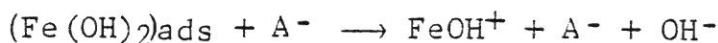
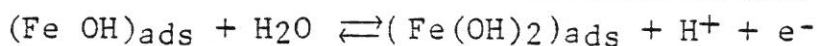
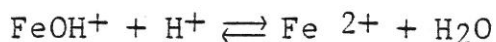
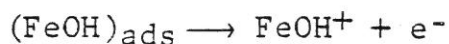
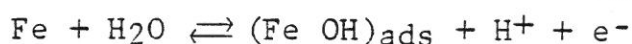
L'hypothèse de l'existence de chemins réactionnels multiples est d'ailleurs admise dans le cas de la dissolution anodique d'autres métaux : le modèle proposé par CAPRANI (22) pour le titane en est un exemple.

Dans le cas de fer, GEANA, EL MILIGY et LORENZ (18), (23), (24) supposent l'intervention de l'anion A^- de l'acide dans l'un des deux chemins réactionnels couplés et admettent

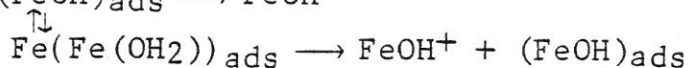
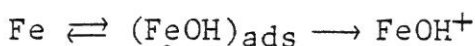
- (i) Ce pic anodique est distinct de celui associé au début de la passivation.
- (ii) Dans un modèle à étapes consécutives, la caractéristique $\log I (V)$ ne peut pas intercepter l'une des deux droites de Tafel limites obtenues aux faibles et fortes tensions anodiques (20). Les résultats précédemment cités indiqueraient le contraire.



pour l'autre les étapes consécutives du mécanisme de BOCKRIS. Deux intermédiaires de réaction adsorbés sont alors formés : Fe OH et Fe (OH)₂.



Par la suite avec d'autres résultats expérimentaux, BESSONE, KARAKAYA, LORBEER et LORENZ (25) proposent un mécanisme semblable mais toutefois indépendant des ions sulfate acide et sulfate.



La complexité des modèles faisant intervenir deux chemins réactionnels couplés, comme ceux cités précédemment ou celui proposé par BECH-NIELSEN (26), en raison du nombre important de paramètres mis en jeu, rend difficile leur vérification expérimentale au moyen des seules courbes de polarisation stationnaires.

Une étude basée sur l'obtention de la caractéristique courant-tension se révèle donc insuffisante, surtout à faible pH ($0 \leq \text{pH} \leq 2$) où l'interprétation du processus de dissolution en termes de réactions consécutives ou parallèles couplées est particulièrement délicate (20).

Dans un tel domaine de pH, l'emploi conjugué de méthodes stationnaires et non stationnaires, telles que la mesure d'impédance, peut par contre apporter des informations suffisantes sur le mécanisme de dissolution.

Le but initial de ce travail a donc été de mettre à profit les progrès méthodologiques (i) de la mesure d'impédance.

(i) de 1965 à 1976

Il a été ainsi possible de mettre en évidence l'existence de plus d'une constante de temps faradique dans l'impédance.

La figure I - 2 donne à titre d'exemple un résultat caractéristique obtenu (27) : le diagramme d'impédance est caractérisé par deux boucles faradiques, de nature selfique pour un tel pH et une telle densité de courant.

Basés sur la mesure conjuguée de l'impédance faradique et de la caractéristique I (V) stationnaire, nos travaux apportent une contribution à l'étude du mécanisme de dissolution anodique du fer en milieu sulfate acide, de pH compris entre 0 et 3.

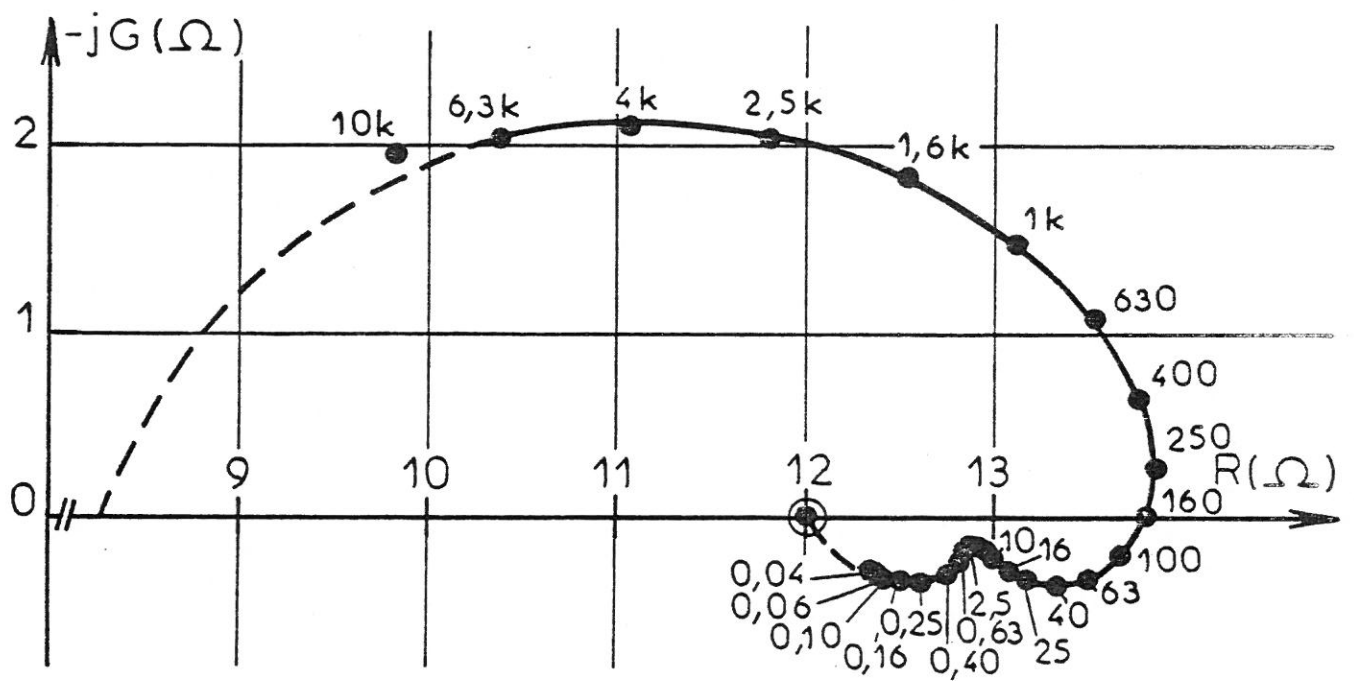


FIG. I-2

Diagramme d'impédance représenté dans le plan complexe : $(R, -jG)$.
 Paramètre : fréquence (Hz).

$x \text{ H}_2\text{SO}_4$ (1M) + $y \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (1M) : pH = 1,6 ; $J = 50 \text{ mA/cm}^2$.

CHAPITRE II

METHODES ELECTROCHIMIQUES D'ETUDE ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Après description de la cellule d'électrolyse, nous exposerons les conditions d'obtention de la caractéristique courant-tension et de l'impédance faradique.

II.1 Cellule d'électrolyse

La cellule d'électrolyse cylindrique, à doubles parois concentriques en pyrex permettant une circulation d'eau thermostatée, contient l'électrolyte et trois électrodes (figure II-1) :

- une électrode de travail, constituée par l'échantillon étudié.
- une électrode de référence, au sulfate mercurieux en solution saturée de K_2SO_4 ou au calomel en solution saturée de KCl suivant que l'électrolyte acide contient des ions sulfate ou chlorure. Cette électrode est à double compartiment (TACUSSEL - type RDJ) :

1/ $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_{4sat} // K_2SO_{4sat}$

2/ $Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{sat} // KCl_{sat}$

L'électrode de référence, ne débitant pas de courant dans la cellule, possède une tension interfaciale bien définie et reproductible. Le potentiel de l'électrode de travail est alors repéré par rapport à cette électrode.

- une contre-électrode constituée par une toile de platine de forme cylindrique, de grande surface par rapport à celle de l'électrode de travail (le rapport de surfaces : $S_{C.E.}/S_{E.T.}$ est de plusieurs centaines).

Cette cellule très dissymétrique permet de s'affranchir du problème de positionnement de l'électrode de référence par rapport à l'électrode de travail. La résistance R_e de l'électrolyte entre les deux électrodes se trouve localisée au voisinage immédiat de l'électrode de travail.

II.1.1 Electrode de travail

Elle est constituée par la section droite d'un cylindre de fer, d'origine JOHNSON-MATTEY (i), de 5 mm de diamètre. La surface latérale du cylindre est isolée de l'électrolyte par un enrobage dans une résine polymérisable à froid (Spécifix, STRUERS) ou par une gaine thermorétractable.

L'électrode entraînée dans un mouvement de rotation uniforme autour de son axe vertical, par un moteur électrique asynchrone, constitue un disque tournant. La liaison électrique avec le circuit de polarisation est assurée par un contact coaxial à mercure.

Ce type d'électrode impose des conditions hydrodynamiques définies et reproductibles de convection forcée et permet d'assurer le transport des espèces réagissantes vers l'électrode, pour des vitesses de rotation suffisantes.

Afin d'obtenir une bonne reproductibilité des mesures, la surface de l'électrode est polie mécaniquement au papier émeri avant chaque expérience (successivement : grades 400, 600 et 800).

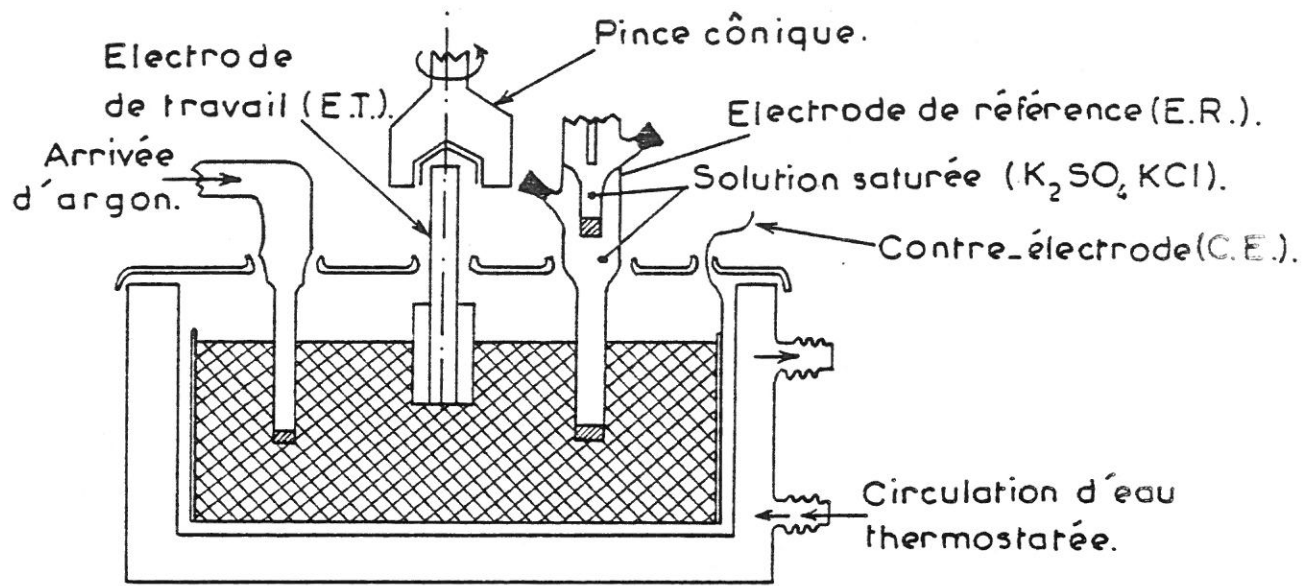
II.1.2 Electrolyte

La solution aqueuse que constitue l'électrolyte est maintenue à une température de 25°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) et désaérée soigneusement par barbotage d'argon de grande pureté (argon U, AIR-LIQUIDE). La solution est obtenue par mélange en proportion variable (ii) de solutions équimolaires d'acide sulfurique et de sulfate de sodium, ou d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium suivant le milieu étudié. Ces solutions sont préparées à partir de produits purs pour analyse (MERCK) et d'eau distillée puis permutée sur résines échangeuses d'ions.

(i) Impuretés principales (en %)

C = 0,003, Si = 0,0004, Mn = 0,0003, Mg = 0,0002.

(ii) La valeur du pH de l'électrolyte est vérifié au pH mètre (TACUSSEL)



CELLULE DE MESURE

FIG. II-1

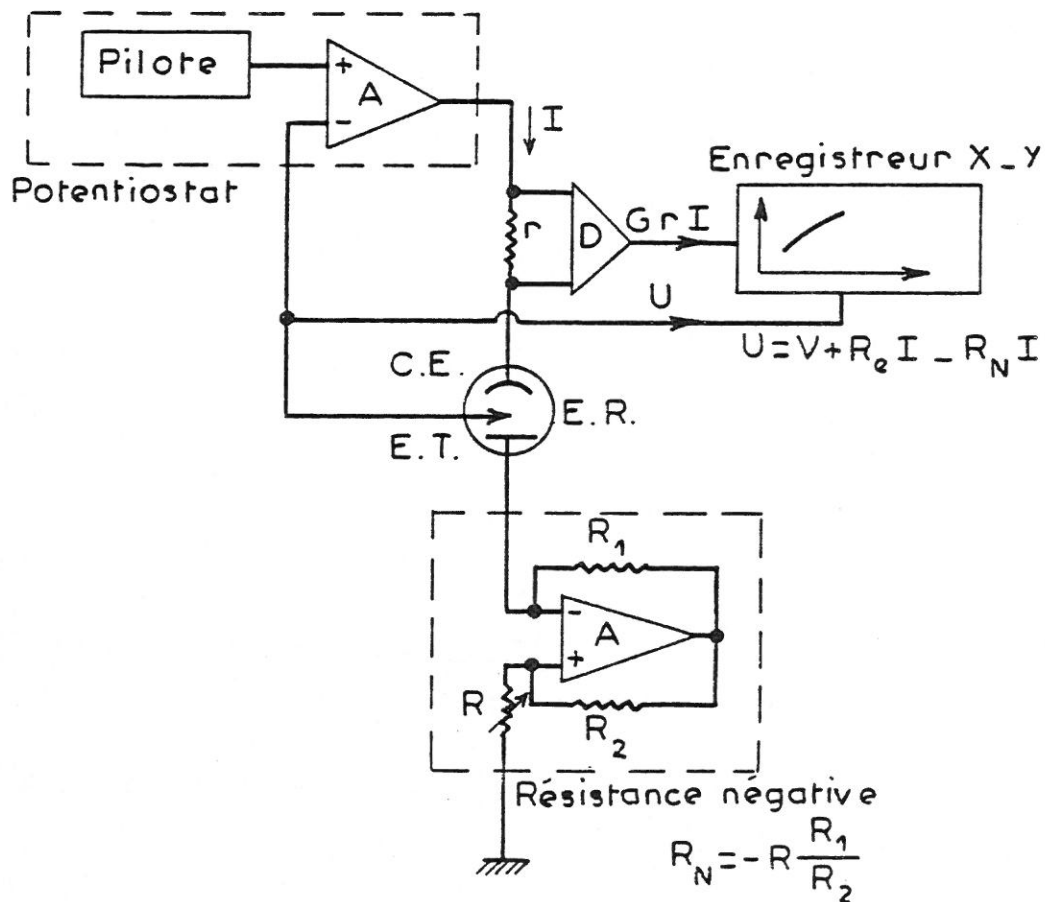


Schéma du dispositif expérimental de régulation et de mesure utilisé pour le relevé de la caractéristique courant-tension (I,V).

FIG. II- 2

II.2 Obtention de la caractéristique stationnaire courant-tension

Divers types de régulation électronique permettent d'imposer un état constant à un système électrochimique. Le choix de cette régulation est tributaire de l'allure de la courbe courant-tension. Il est cependant peu critique dans le cadre de notre étude.

Nous avons choisi pour le relevé de la caractéristique $I(V)$ une régulation de type potentiostatique, où la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail est maintenue constante. Cette régulation potentiostatique répond aux exigences de stabilité, de temps de réponse suffisamment court et de bruit de fond de faible niveau.

Suivant que la différence de potentiel imposée est une fonction indépendante ou dépendante linéairement du temps, les courbes $I(V)$ obtenues sont dites potentiostatiques ou potentiocinétiques.

La valeur du courant stationnaire, si elle existe, est en principe obtenue par la méthode potentiostatique. Dans certains cas cependant, elle peut ne pas être atteinte ; comme par exemple lors d'une déformation géométrique au cours du temps de la surface de l'électrode. Aux forts courants où l'évolution géométrique de la surface réactionnelle peut être rapide, la technique potentiocinétique, en favorisant une dissolution régulière de l'électrode, est alors particulièrement adaptée (i). Si la vitesse de tracé est suffisamment lente, l'allure de la courbe ne dépend pas de celle-ci : on se trouve dans des conditions quasi-stationnaires. Les deux méthodes ont été utilisées pour l'obtention de la caractéristique $I(V)$ stationnaire.

Quelle que soit la technique employée, les courbes expérimentales doivent par ailleurs être corrigées du terme de (i) Cette technique est aussi intéressante aux faibles courants où l'état stationnaire est lent à s'établir.

chute ohmique dû à la résistance d'électrolyte entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. La valeur de cette résistance est déterminée par une méthode de coupure (11), (28) (figure II-3). Les courbes $I(V)$ sont alors graphiquement corrigées du terme de chute ohmique. Dans le cas d'une résistance d'électrolyte de valeur élevée, nous avons utilisé la possibilité d'une compensation partielle de chute ohmique par adjonction d'une résistance négative (i) dans le circuit de polarisation (29), (30).

Le schéma de principe d'obtention de la courbe $I(V)$ est représenté en figure II-2.

On déduit la caractéristique densité de courant-tension $J(V)$ en rapportant le courant à la surface unité (pour une dissolution régulière).

II.3 Mesure de l'impédance faradique

La réponse d'un système électrochimique soumis à une perturbation électrique de faible niveau peut être entièrement décrite par son impédance : $Z = \Delta V / \Delta I$.

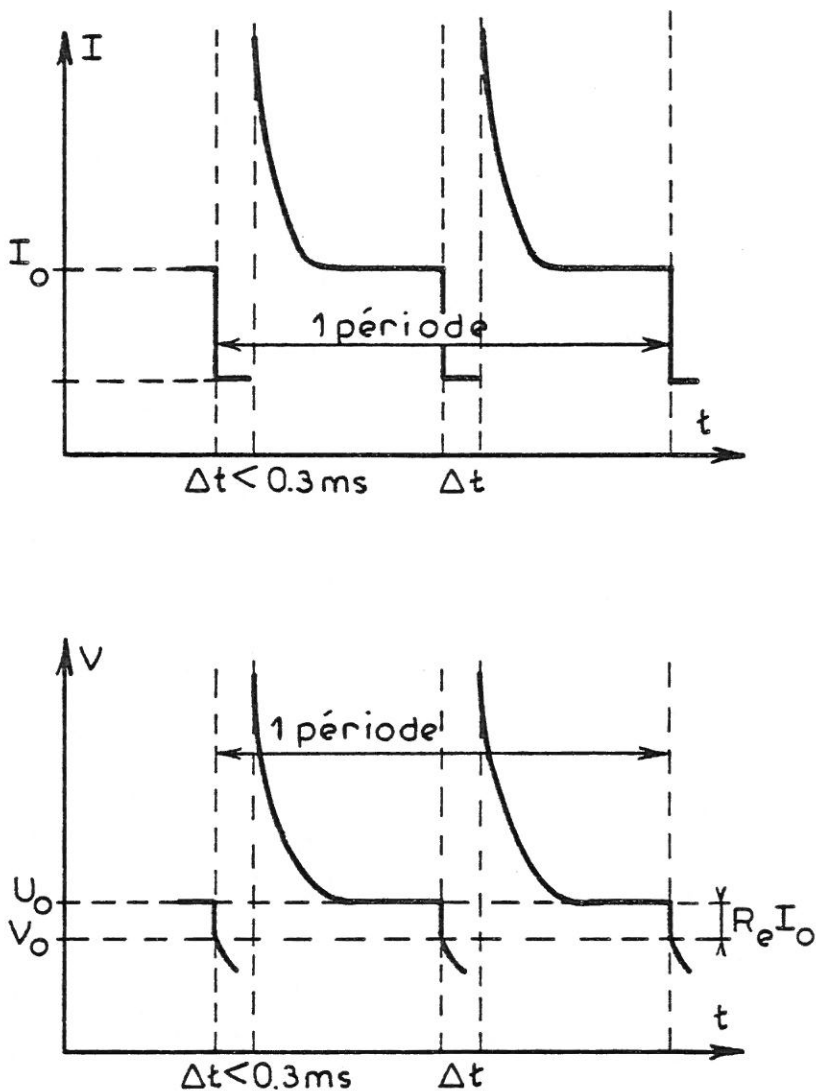
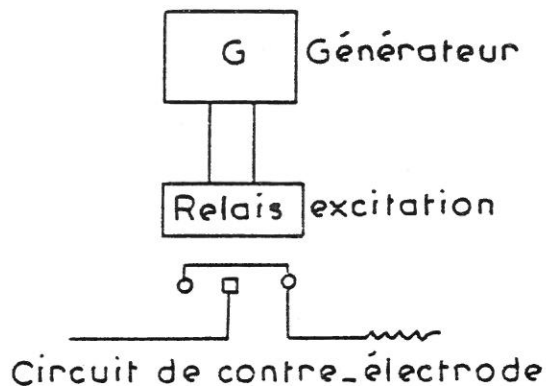
A la polarisation continue d'interface, que nous avons choisie de type galvanostatique (à courant imposé) pour la mesure de l'impédance, on superpose un signal sinusoïdal de fréquence variable. L'amplitude du signal ne doit pas dépasser un certain niveau pour que la réponse du système soit linéaire. Cette amplitude maximale est fonction du point de polarisation (ii) et de la fréquence (iii).

(i) Le principe de la compensation est basé sur l'utilisation d'un circuit C.I.N. (convertisseur à impédance négative) (29).

Pour une autre méthode, cf. (30).

(ii) Elle est d'autant plus faible que la courbure de la caractéristique $I(V)$ au point de polarisation (I, V) étudié est accentuée.

(iii) Elle est plus faible en basse qu'en haute fréquence.



$$U_0 = V_0 + R_e I_0$$

Lorsqu'on coupe le courant I_0 suffisamment rapidement, la tension d'origine ohmique $R_e I_0$ disparaît avant la tension d'origine électrochimique V_0 . L'observation de la variation de potentiel de l'électrode avec le temps sur un oscilloscope 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 (28).
PRINCIPE DE LA MESURE DE LA RESISTANCE D'ELECTROLYTE.

FIG. II-3

En choisissant constante l'amplitude dans toute la gamme de fréquences étudiée, son niveau déterminé à basse fréquence doit être supérieur à un certain seuil. Cette limite inférieure est fonction du rapport signal/bruit minimum admissible par l'appareil de mesure. L'utilisation d'un dispositif de régulation de polarisation à faible bruit de fond peut permettre d'améliorer ce rapport signal/bruit. Pour un rapport donné, la mesure optimale est obtenue par corrélation du signal reçu avec le signal de mesure envoyé dans le système. Le principe en est schématisé sur la figure II-4.

Le signal $S_R(t)$, réponse du système au signal émis $S_E(t) = A \sin \omega t$, est caractérisé par un couple complexe : partie réelle R , partie imaginaire G . Ce signal est corrélé avec deux signaux synchrones de référence, en phase et en quadrature avec $S_E(t)$: $\sin \omega t$ et $\cos \omega t$. Pour un temps T de mesure choisi égal à un nombre entier N de périodes,

$$T = N \frac{2\pi}{\omega} :$$

$$R = \frac{1}{T} \int_0^T S_R(t) \sin \omega t \, dt$$

$$G = \frac{1}{T} \int_0^T S_R(t) \cos \omega t \, dt$$

Plus le nombre N de périodes d'intégration est grand, plus le filtrage du bruit est effectif. La précision de la mesure augmente donc avec N . Dans la gamme de fréquences étudiée : (10 mHz , 10 kHz), nous avons choisi $N = 10$.

L'emploi d'un analyseur de fonction de transfert (Solartron 1172 - SCHLUMBERGER) à double entrée et utilisant les techniques numériques permet de supprimer le déphasage introduit par le dispositif de régulation et de diminuer au maximum les dérives propres aux systèmes analogiques. La précision de la mesure du couple module-phase peut alors être chiffrée ainsi, dans la gamme de fréquences précédemment citée :

module : $\pm 1 \%$

phase : $\pm 0,5^\circ$

Pour les fréquences inférieures au hertz, le temps d'intégration devenant important, nous n'avons effectué la corrélation que sur le signal relatif au potentiel ; le déphasage introduit par le galvanostat pouvant être considéré comme négligeable à basse fréquence.

Le schéma de principe de la mesure d'impédance est représenté en figure II-5.

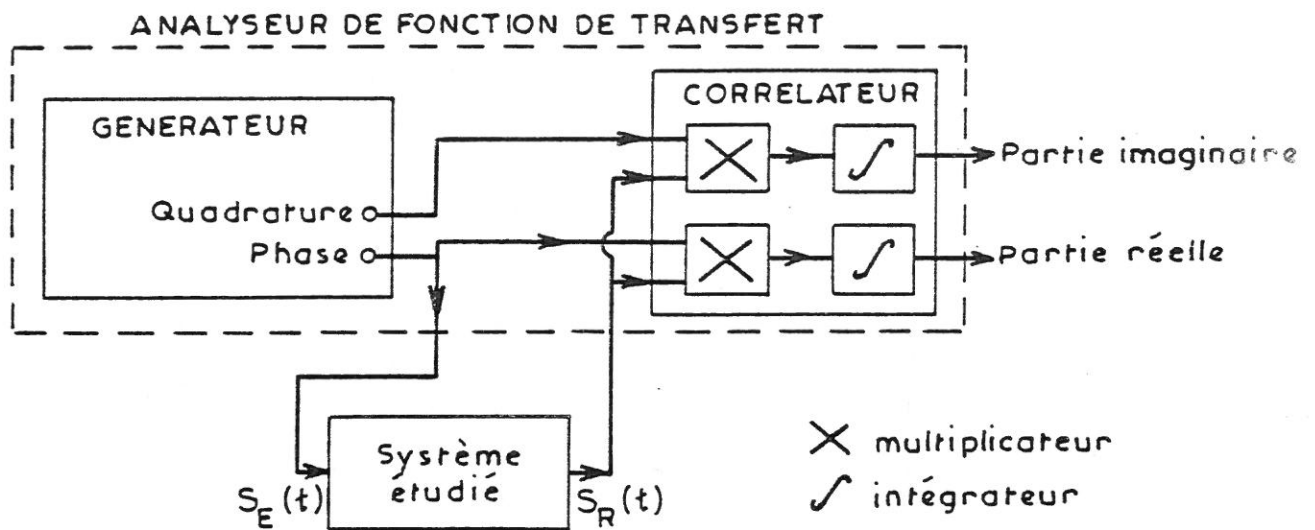
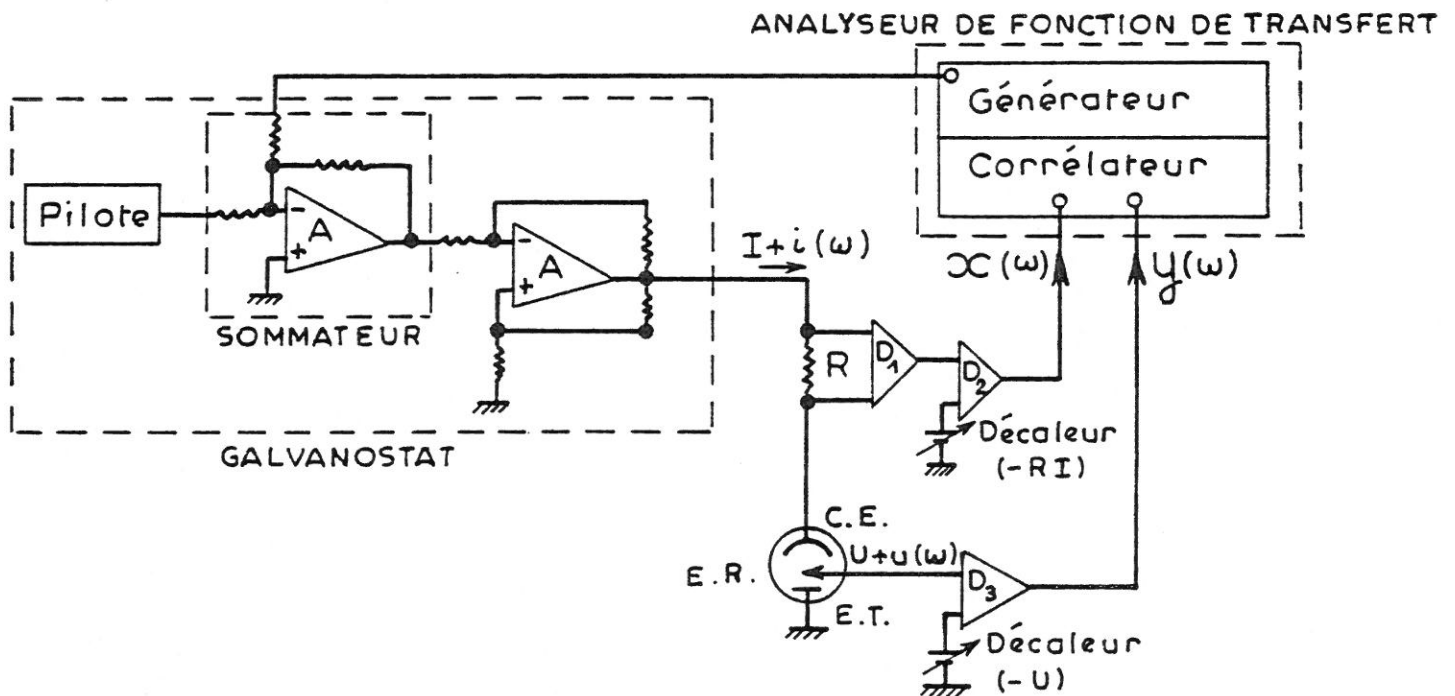


Schéma synoptique de l'analyseur de fonction de transfert.

FIG. II-4



$$\mathcal{X}(\omega) = G_1 G_2 R i(\omega)$$

$$y(\omega) = G_3 u(\omega)$$

$$Z(\omega) = \frac{u(\omega)}{i(\omega)} = R \frac{G_1 G_2}{G_3} \frac{y(\omega)}{\mathcal{X}(\omega)}$$

Schéma du dispositif expérimental de mesure d'impédance.

FIG. II-5

CHAPITRE III

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DU FER EN MILIEU SULFATE ACIDE A L'AIDE DE LA CARACTERISTIQUE COURANT-TENSION STATIONNAIRE ET DE L'IMPEDANCE FARADIQUE.

Les mesures sont représentatives dans le domaine d'étude considéré des cinétiques hétérogènes d'interface. La vitesse de rotation de l'électrode de travail est en effet toujours suffisamment élevée pour assurer par diffusion convective forcée le transport des espèces réagissantes ($\Omega \geq 2000 \text{t/mn}$).

III.1 ETUDE DE LA CARACTERISTIQUE COURANT-TENSION STATIONNAIRE

III.1.1 Influence du pH

Pour étudier le rôle joué par les ions OH^- dans le processus de dissolution, il faut maintenir constante la concentration totale en anions de l'acide : $(A) = (\text{HSO}_4^-) + (\text{SO}_4^{2-})$; si l'on suppose une participation à part égale de ces anions.

Nous avons utilisé pour cela des mélanges de solutions équimolaires d'acide sulfurique et de sulfate de sodium, en proportions variables pour différentes valeurs de pH.

La figure III-1 représente, en coordonnées semi-logarithmiques, les courbes densité de courant-tension relatives aux différentes valeurs de pH pour une concentration $(A) = 1\text{M}$.

Le potentiel est référé par rapport à l'électrode au calomel en solution saturée de KCl (i). Pour éviter néanmoins l'introduction d'ions Cl^- en solution, le potentiel a expérimentalement été relevé par rapport à l'électrode de référence au sulfate mercurieux en solution saturée de K_2SO_4 .

(i) ce qui permet la comparaison avec les courbes obtenues dans des travaux antérieurs en solution acide de sulfate et celles obtenues par nous-mêmes en solution acide de chlorure (cf. deuxième partie).

La différence de potentiel $V_{E.S.S.} - V_{E.C.S.}$ a ensuite été mesurée en fin d'expérimentation. En raison de l'existence de potentiels de jonction liquide, cette différence de potentiel est une fonction de la concentration des ions en solution et donc du pH :

pH (A) = 1M	0	1,6	2	2,5
$V_{E.S.S.} - V_{E.C.S.}$ (mV)	449	408	412	409

Afin de montrer l'importance du terme de chute ohmique, les valeurs moyennes de résistance d'électrolyte entre électrode de référence et électrode de travail, correspondant pour la géométrie de la cellule adoptée aux différentes solutions utilisées, sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

pH (A) = 1M	0	1,6	2	2,5
R_e (Ω)	2,4	8,3	8,6	9,3

Conformément aux résultats antérieurement obtenus au laboratoire (11), (31), la caractéristique stationnaire densité de courant tension présente aux faibles densités de courant une portion linéaire ($J \leq 45 \text{ mA/cm}^2$, fig. III.1), dont le déplacement avec l'accroissement de pH suit sensiblement une loi de translation vers les potentiels négatifs. On peut le constater avec l'évolution du terme $(\frac{\partial V}{\partial \log J})_{\text{pH}}$ avec le pH (fig. III-2.1, courbe 1) et du terme $(\frac{\partial V}{\partial \text{pH}})_J$ avec la densité de courant (i) (fig. III-2.2, courbes 1 et 2, fig. III-2.3).

(i) Si le potentiel est référé par rapport à l'électrode au sulfate mercurieux en solution saturée de K_2SO_4 , le terme $(\frac{\partial V}{\partial \text{pH}})_J$ est alors plus faible. La droite de la fig. III-2.3 est translatée d'environ 17mV.

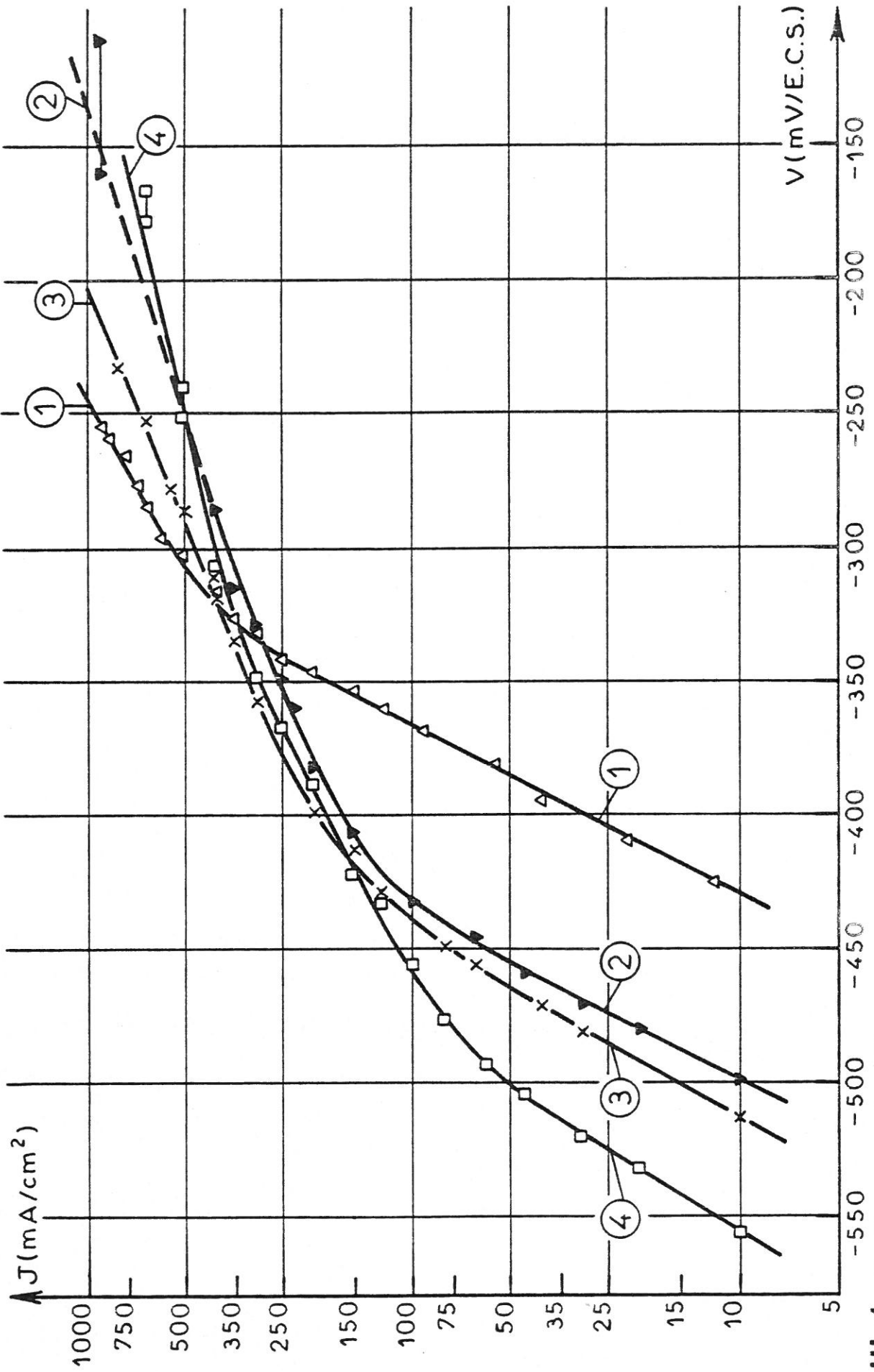


FIG. III-1 Influence du pH.
 \times H_2SO_4 (1M) + y Na_2SO_4 (1M) ① Δ pH = 0 ② ∇ pH = 1,6 ③ \times pH = 2 ④ \square pH = 2,5.

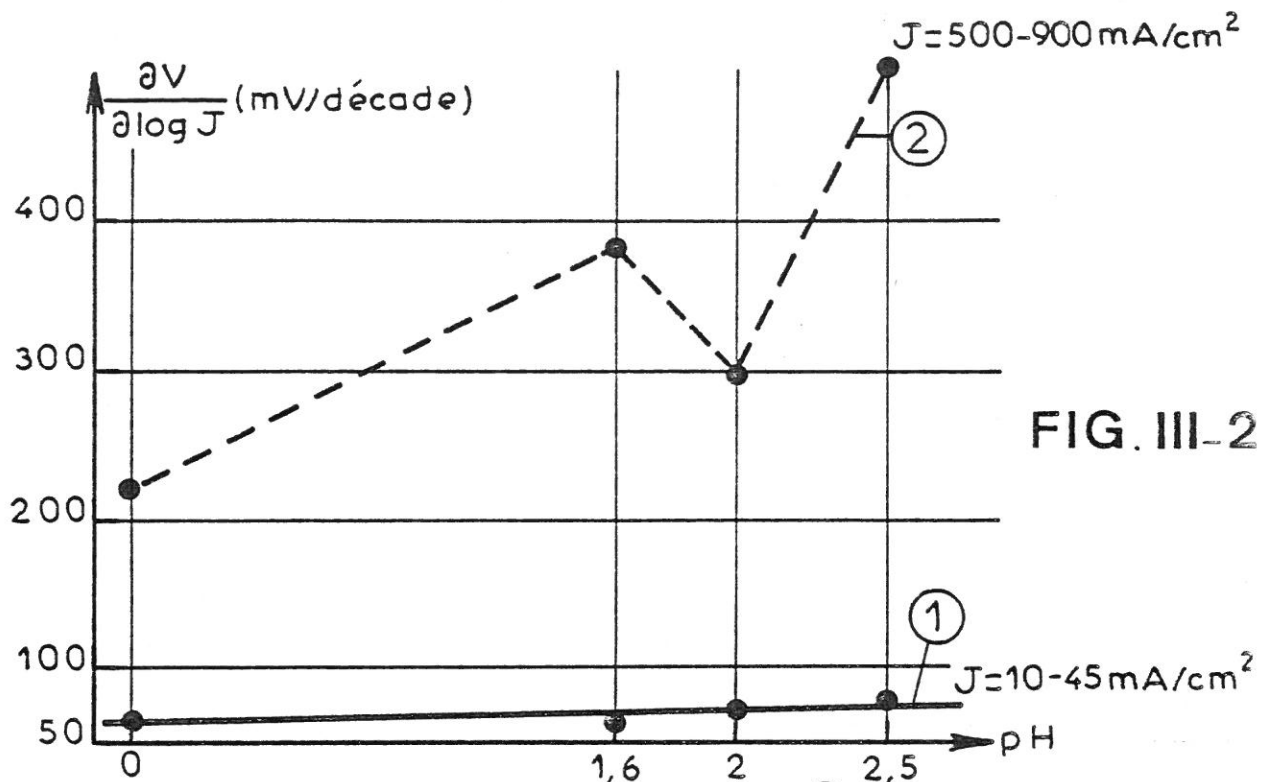


FIG. III-2.1

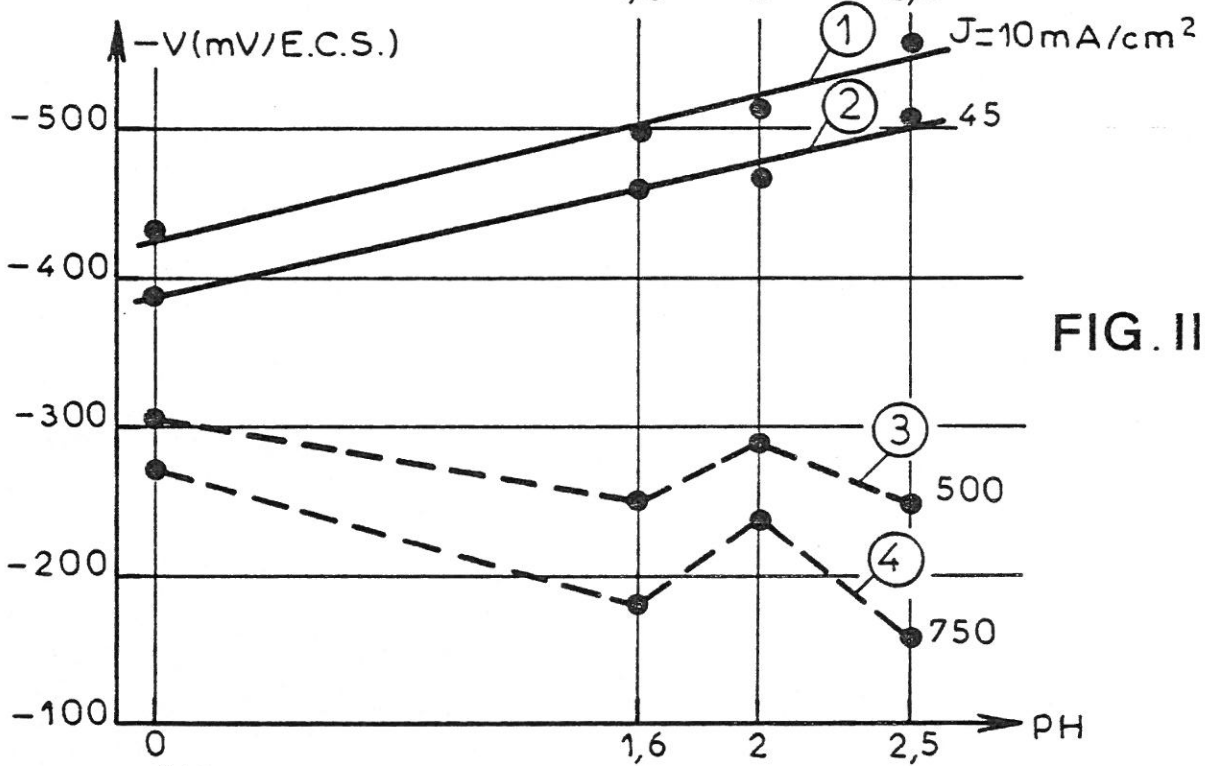


FIG. III-2.2

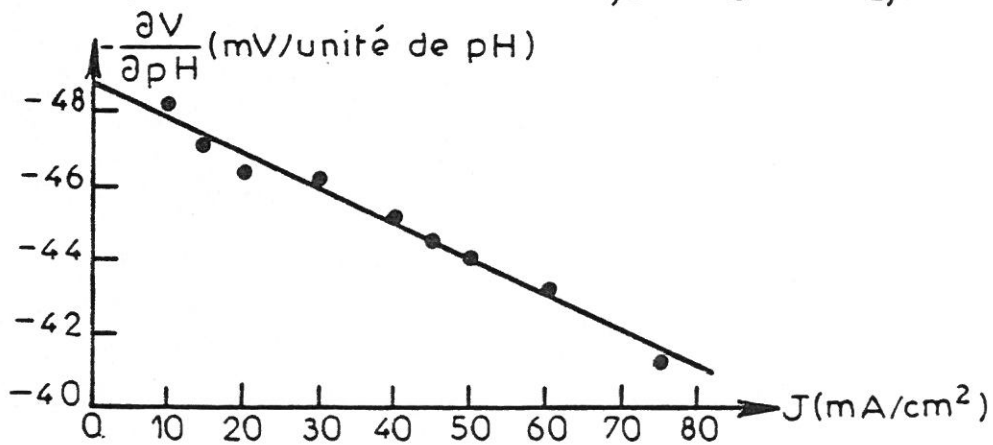


FIG. III-2.3

Dans l'hypothèse d'une droite de Tafel limite dont l'origine dépend du pH, la légère variation du terme $(\frac{\partial V}{\partial \log J})_{pH}$ suivant l'acidité (i) peut s'expliquer par l'inflexion de plus en plus rapide de la caractéristique J (V) avec le pH.

Aux densités de courant plus élevées, la caractéristique log J (V) ne tend pas vers une asymptote indépendante du pH, comme le prévoit le mécanisme de BOCKRIS. Aux forts courants et surtout aux pH les plus élevés la détermination de la valeur du potentiel stationnaire devient imprécise en raison de l'incertitude croissante due au terme de chute ohmique. Les écarts observés aux fortes densités de courant entre les différentes courbes de la figure III-1 n'en restent pas moins significatifs. Il est toutefois difficile de définir avec précision une loi de variation limite pour chaque courbe sachant que si l'on veut explorer un trop grand domaine de courant, il faut alors tenir compte de la composante diffusionnelle.

Comme on peut le constater sur les figures III-2.1 (courbe 2) et III-2.2 (courbes 3 et 4), la loi de variation de la caractéristique log J (V) avec le pH diffère de celle observée aux faibles densités de courant. L'ordre partiel de réaction par rapport à

OH^- , défini par le terme $(\frac{\partial \log J}{\partial \log (OH^-)})_V$:

$$(\frac{\partial \log J}{\partial \log (OH^-)})_V = (\frac{\partial \log J}{\partial pH})_V = - (\frac{\partial \log J}{\partial V})_{pH} \cdot (\frac{\partial V}{\partial pH})_J \quad (ii)$$

n'est donc pas constant.

(i)

(A) = 1M	pH	0	1,6	2	2,5
J : 5 à 45mA/cm ²	$(\frac{\partial V}{\partial \log j})_{pH}$ (mV)	64	63	70	76

(ii) Cette relation est établie à partir de la différentielle :

$$d \log J = (\frac{\partial \log J}{\partial V})_{pH} dV + (\frac{\partial \log J}{\partial pH})_V dpH$$

en posant la condition : J = constante

Cet ordre de réaction fractionnaire diminue avec l'accroissement de la tension anodique (fig. III-3.1). Sa valeur d'abord positive et voisine de l'unité, peut devenir négative aux tensions anodiques élevées, si l'on approxime la courbe $\log J$ (pH) à une droite.

III.1.2 Influence de la concentration totale en anions de l'acide

Pour étudier l'influence des anions HSO_4^- et SO_4^{2-} sur la dissolution anodique, le contrôle de la concentration totale en anions de l'acide $(A) = (\text{HSO}_4^-) + (\text{SO}_4^{2-})$ représente la méthode chimique d'étude expérimentale la plus simple. Cette méthode ne permet cependant pas d'analyser directement l'influence séparée de chaque anion. L'hypothèse d'une participation à part égale des deux anions permet de contourner cette difficulté.

Nous avons choisi des mélanges équimolaires de solutions d'acide sulfurique et de sulfate de sodium, de concentration variable pour une valeur de pH donnée. Ces mélanges permettent d'obtenir de fortes concentrations en sulfate. (i) (voir page 23)

Les variations de la différence de potentiel : $V_{E.S.S.} - V_{E.C.S.}$ et de la résistance d'électrolyte sont données dans les tableaux ci-dessous.

(A)	(M)	0,1	0,5	1	2
$V_{E.S.S.} - V_{E.C.S.}$ (mV)	pH0			449	451
	pH2	397	399	412	

(A)	(M)	0,1	0,5	1	2
Re (Ω)	pH0			2,4	2,4
	pH2	41,5	11,7	8,6	

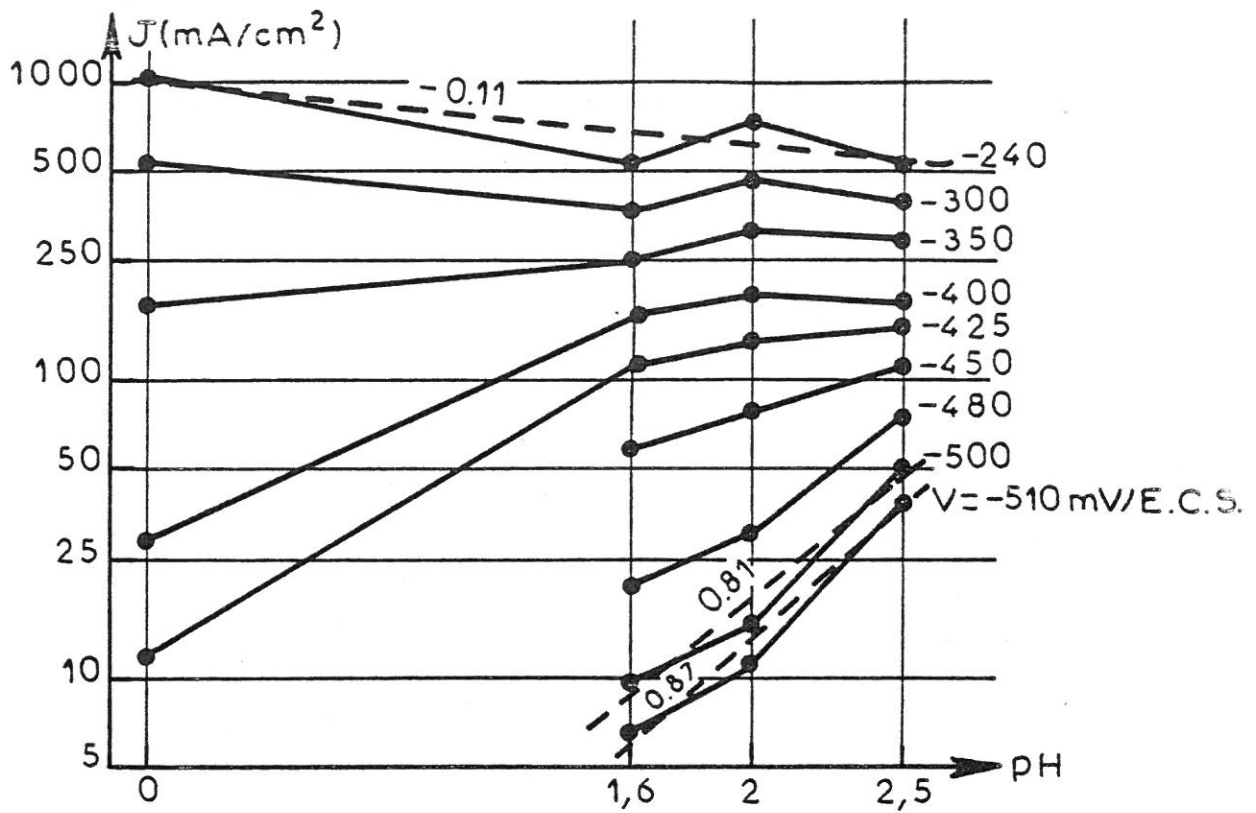


FIG. III-3.1

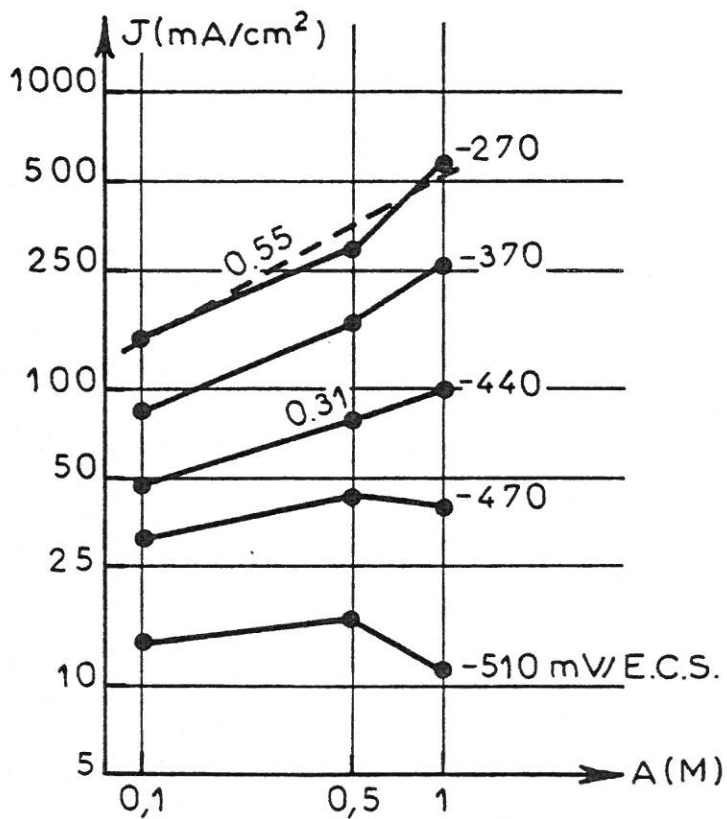


FIG. III-3.2

L'influence de la concentration totale en anions de l'acide sur la dissolution anodique dépend du pH, c'est-à-dire de la concentration en ion OH^- ; comme le montrent les courbes densité de courant-tension de la figure III-4.

A pH 0, cette influence est pratiquement nulle ou se traduit éventuellement par un léger effet négatif aux faibles densités de courant. Pour un pH plus élevé, pH 2, la participation des ions HSO_4^- et SO_4^{2-} au processus de dissolution est par contre manifeste. A un tel pH, l'ordre partiel de réaction par rapport à ces anions dépend de la tension anodique. Proche de zéro et éventuellement négatif aux faibles tensions anodiques, il augmente avec la tension pour atteindre une valeur fractionnaire positive, voisine de 0,6 (cf. figure III-3.2).

Les résultats obtenus lors de cette étude expérimentale des courbes de polarisation anodique sont en contradiction avec le modèle de BOCKRIS. La variation avec le pH de l'ordre partiel de réaction par rapport aux anions HSO_4^- et SO_4^{2-} est par ailleurs difficilement prévisible dans l'hypothèse d'un chemin réactionnel unique. Néanmoins, l'étude des courbes courant-tension stationnaires ne permet pas de conclure quant au schéma réactionnel possible. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude complémentaire basée sur la mesure de l'impédance faradique.

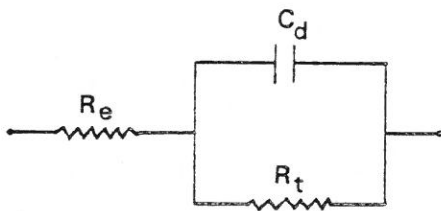
III.2 ETUDE DE L'IMPEDANCE FARADIQUE

III.2.1 Influence du pH

A concentration totale en anions de l'acide constante, $(A) = 1\text{M}$, et pour différentes densités de courant relatives à une valeur de pH donnée, nous avons mesuré les variations de l'impédance faradique en fonction de la fréquence.

- (i) A titre de comparaison la solubilité du sulfate de potassium de 120 g/l (25°C), ne permet pas d'obtenir une concentration en sulfate supérieur à 0,69 mole/l.

Les figures III-5 et III-6 représentent les diagrammes d'impédance obtenus à pH 0 et pH 2,5 à des densités de courant variant de 20 à 175 mA/cm². Rappelons (i) que sur ces huit diagrammes, on peut faire correspondre à la boucle capacitive du domaine des hautes fréquences le schéma équivalent suivant :



Capacité de double couche

La capacité de double couche C_d , qui peut s'exprimer en fonction des termes de l'impédance $Z = R - jG$ suivant la relation :

$$C_d = \frac{G}{2 \pi f R_t (R - R_e)}, \text{ est en principe indépendante de la fréquence.}$$

On observe néanmoins expérimentalement une forte dispersion de sa valeur en fonction de la fréquence. Pour expliquer un tel phénomène, il a déjà été établi que la non-uniformité du champ électrique est responsable d'une distribution de la constante de temps $R_t C_d$, associée à la capacité de double couche C_d (32). La variation de la valeur centrée de C_d (ii) en fonction de la densité de courant, pour différentes valeurs de pH, est représentée en figure III-7.

(i) voir : GENERALITES.

$$(ii) R - R_e = G, C_d = \frac{1}{2 \pi f_M R_t} .$$

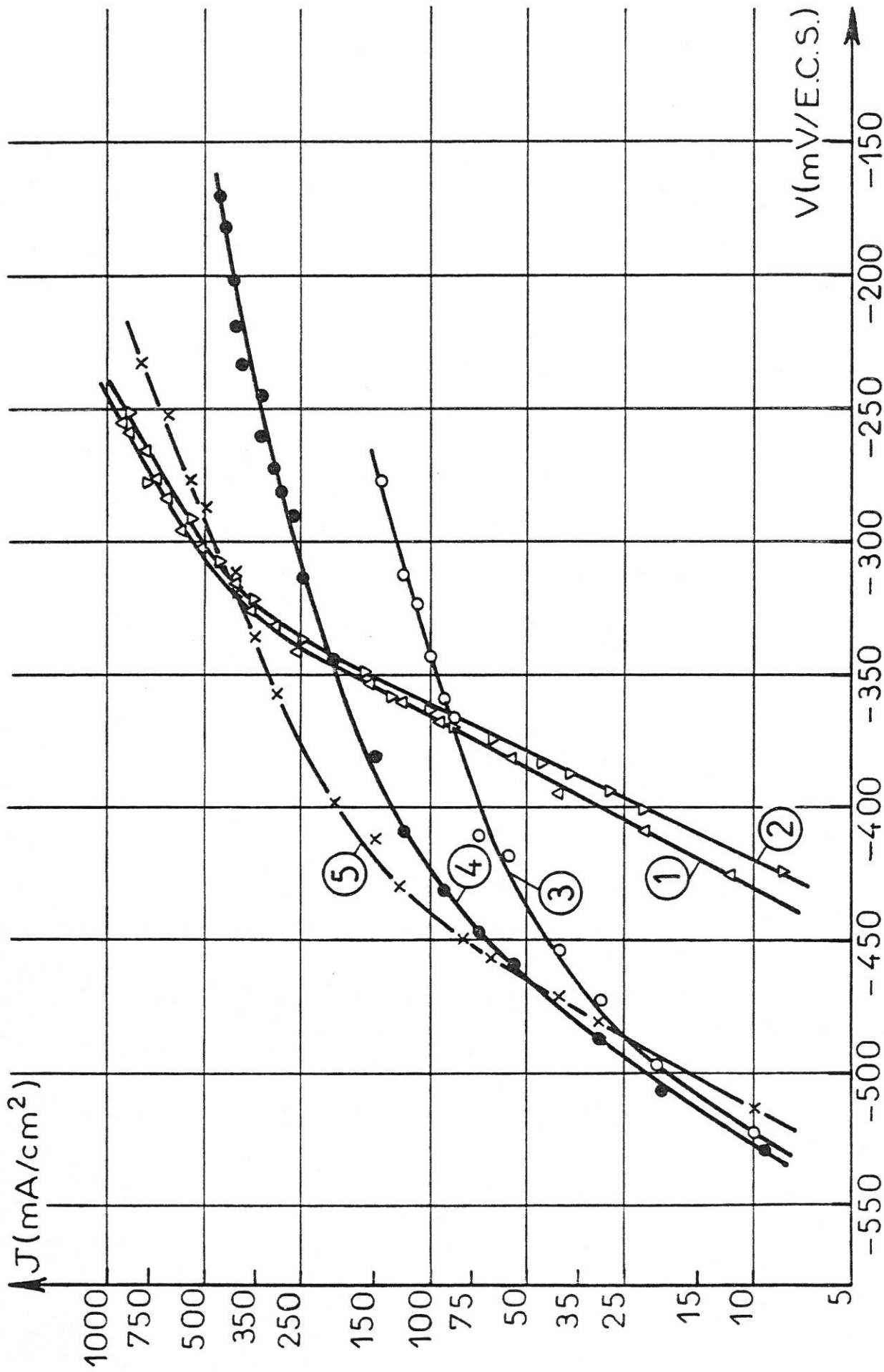
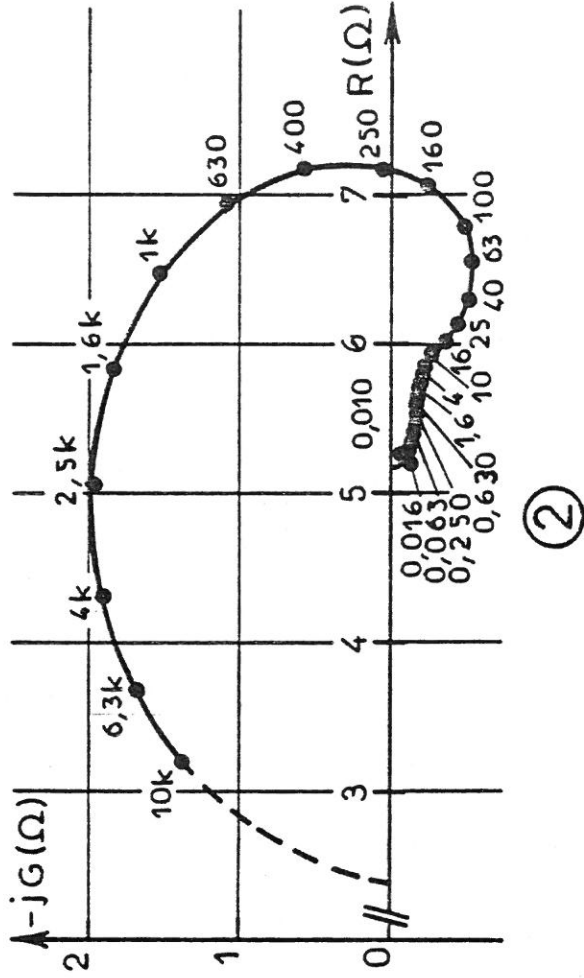
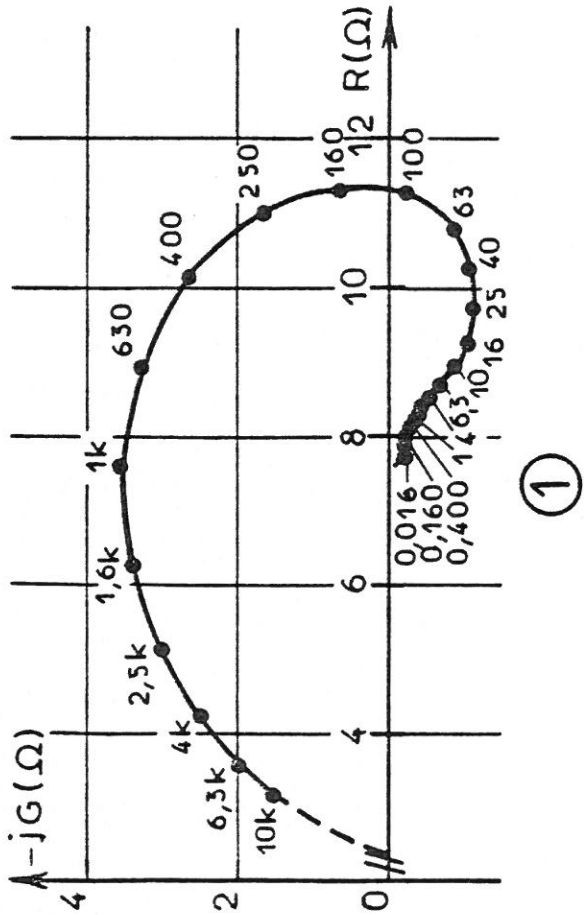


FIG. III-4 Influence de la concentration totale en anions de l'acide : (A).
 x H_2SO_4 (A) + y Na_2SO_4 (A). pH=0 ① Δ (A)=1M ② ∇ (A)=2M

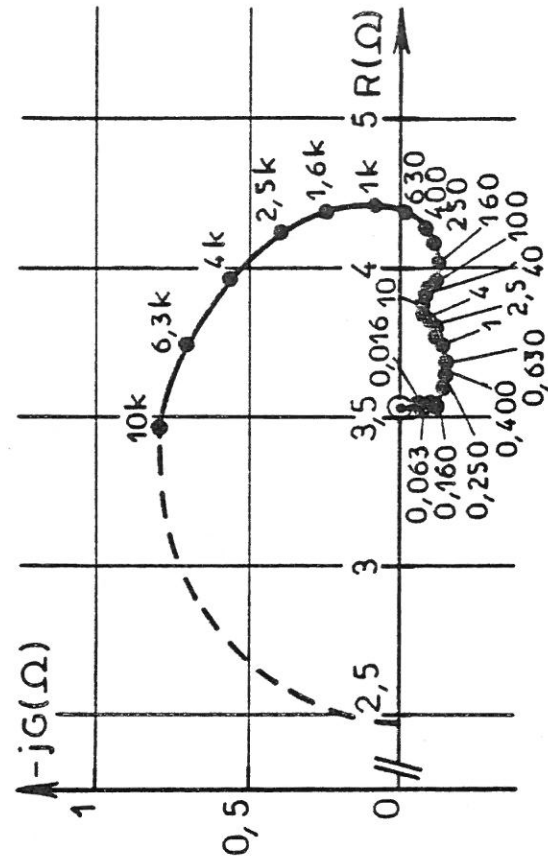
pH=2 ③ \circ (A)=0,1M ④ \bullet (A)=0,5M ⑤ \times (A)=1M.



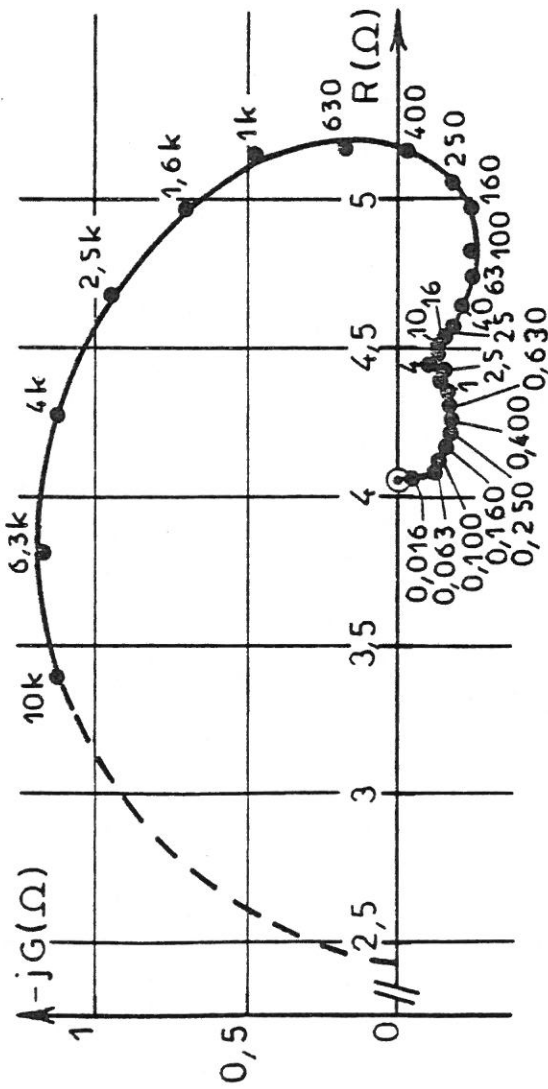
①



②



③



④

FIG. III-5

Diagrammes d'impédance représentés dans le plan complexe : $(R-jG)$. Paramètre : fréquence (Hz).
 H_2SO_4 (IM) : pH=0 ; ① $J=25\text{mA/cm}^2$; ② $J=50\text{mA/cm}^2$; ③ $J=100\text{mA/cm}^2$; ④ $J=175\text{mA/cm}^2$.

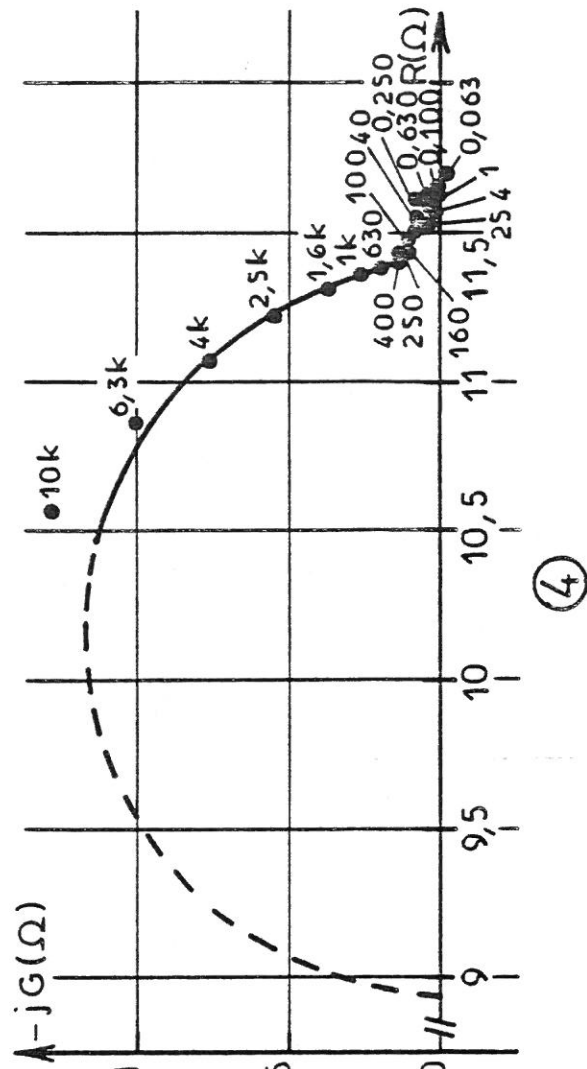
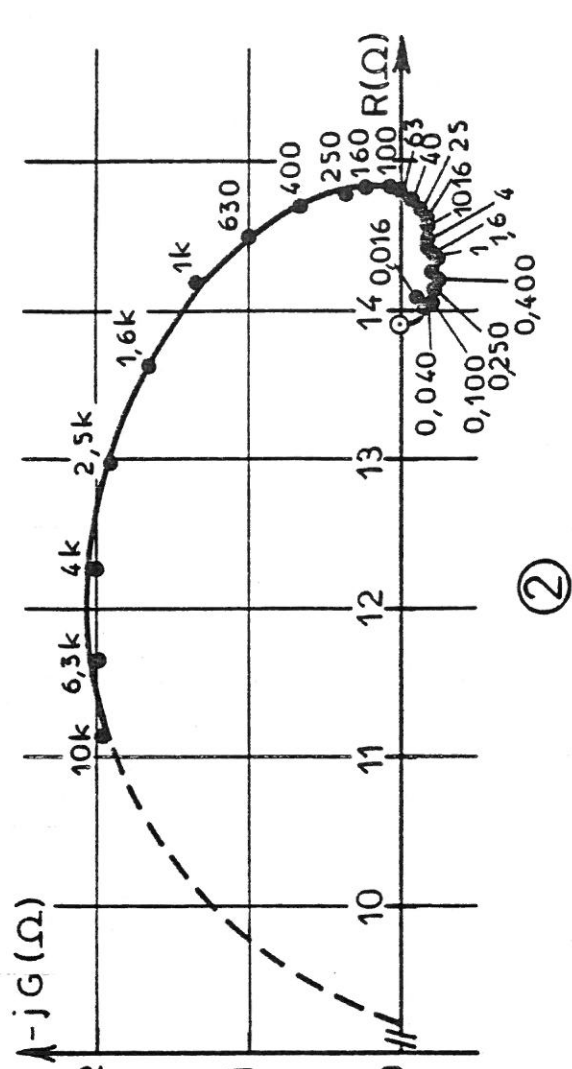
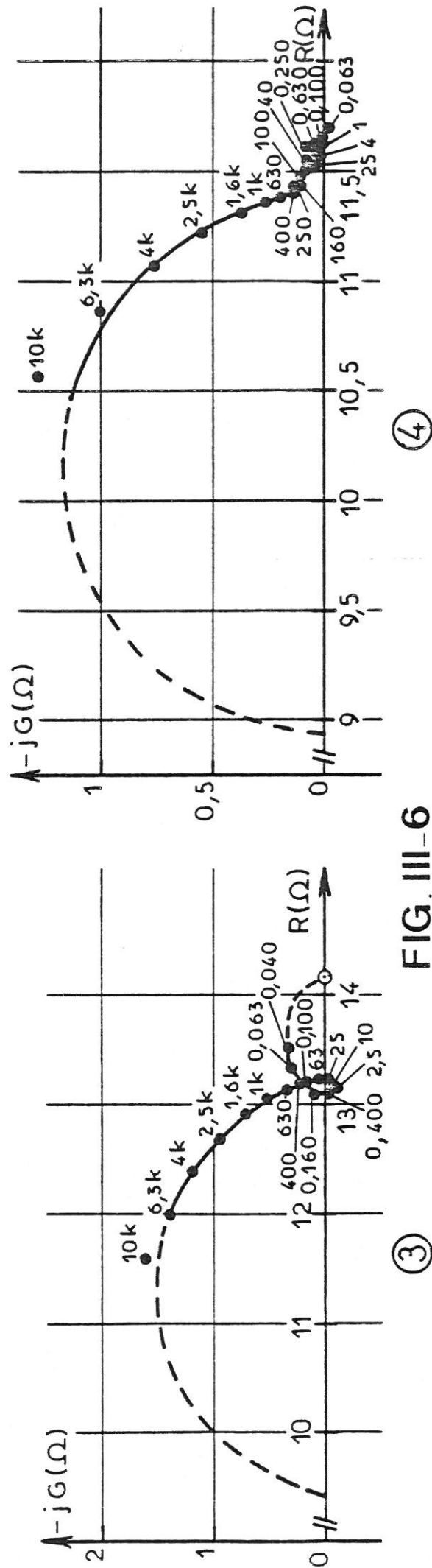
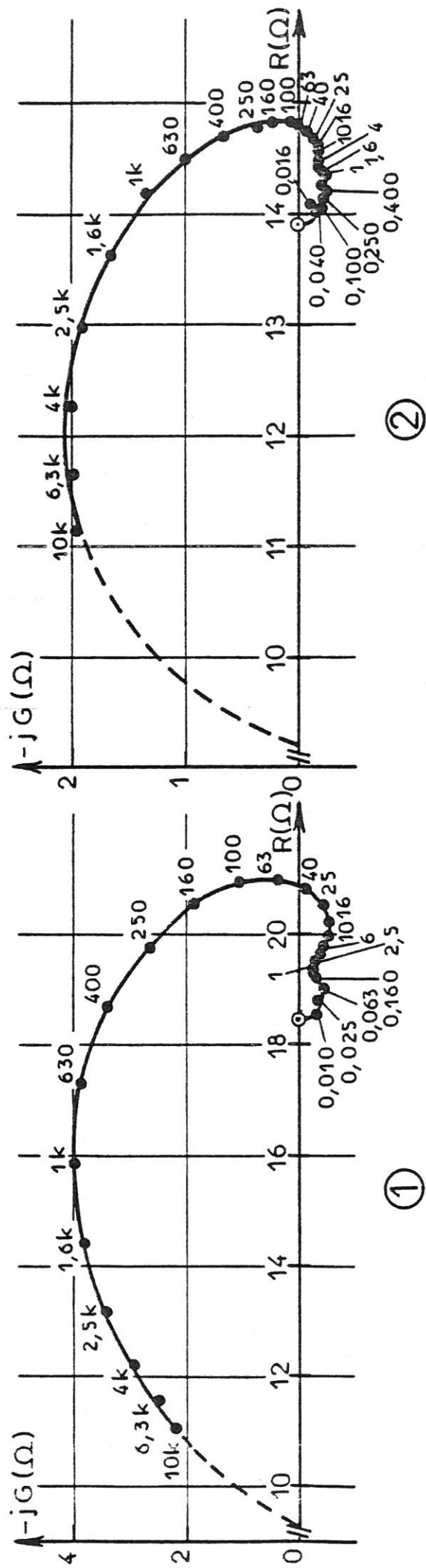
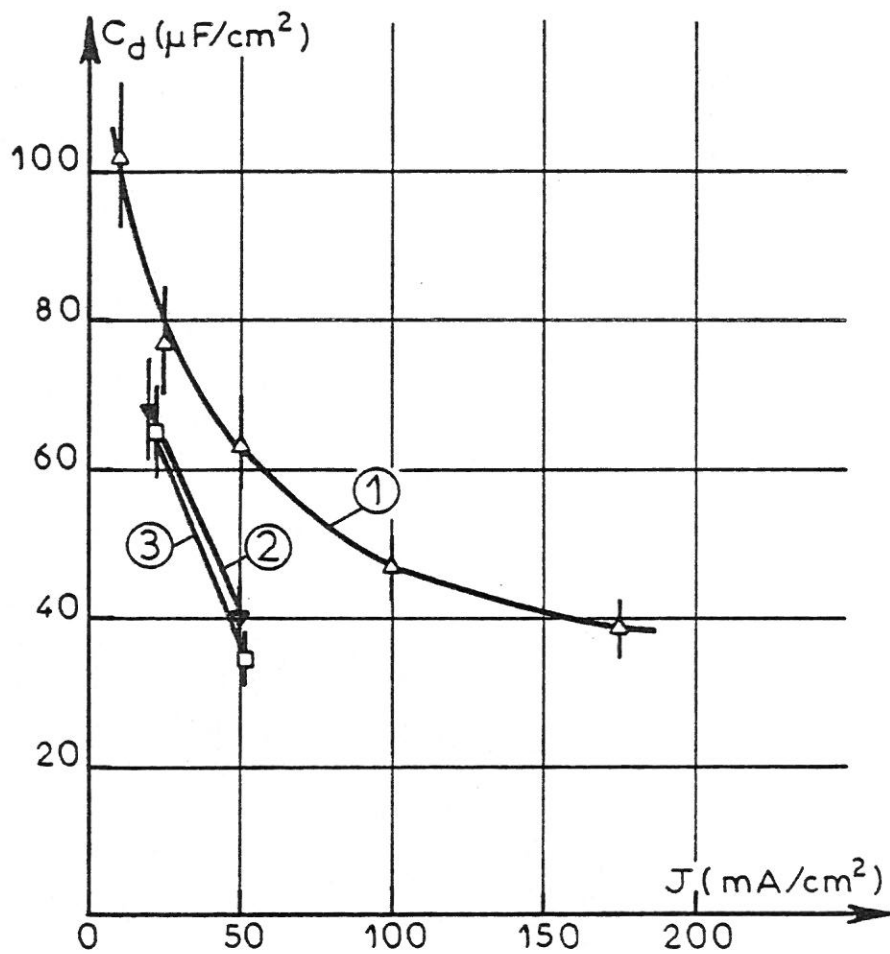


FIG. III-6

Diagrammes d'impédance représentés dans le plan complexe : $(R, -jG)$. Paramètre : fréquence (Hz).
 $xH_2SO_4 (IM) + yNa_2SO_4 (IM)$: pH=2,5 ; ① J=20 mA/cm² ; ② J=50 mA/cm² ; ③ J=100 mA/cm² ; ④ J=150 mA/cm².



Variation de la capacité de double couche
en fonction de la densité de courant.

$x\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{M})+y\text{Na}_2\text{SO}_4(1\text{M})$: ① Δ pH=0 ; ② ∇ pH=1,6 ; ③ \square pH=2,5.

FIG. III-7

Produit $R_t \cdot I$

Le produit de la résistance de transfert par le courant est en général facilement calculable à partir des paramètres cinétiques d'un modèle réactionnel. Il peut donc servir de critère de vérification expérimentale. C'est pourquoi, nous avons relevé la variation expérimentale du produit $R_t \cdot I$ en fonction du courant anodique, pour différentes valeurs de pH (fig. III-8). La valeur de la résistance de transfert R_t est obtenue par différence entre les extrapolations en basses et hautes (i) fréquences de la première boucle capacitive.

La variation, monotone croissante et significative malgré l'incertitude (ii), du produit $R_t \cdot I$ avec la densité de courant est en contradiction avec ce que laisse prévoir un modèle du type BOCKRIS. S'il est possible qu'aux faibles densités de courant les réactions cathodiques contribuent à une variation du produit $R_t \cdot I$, cette explication n'est cependant plus valable pour un domaine étendu aux forts courants anodiques.

Constantes de temps faradiques

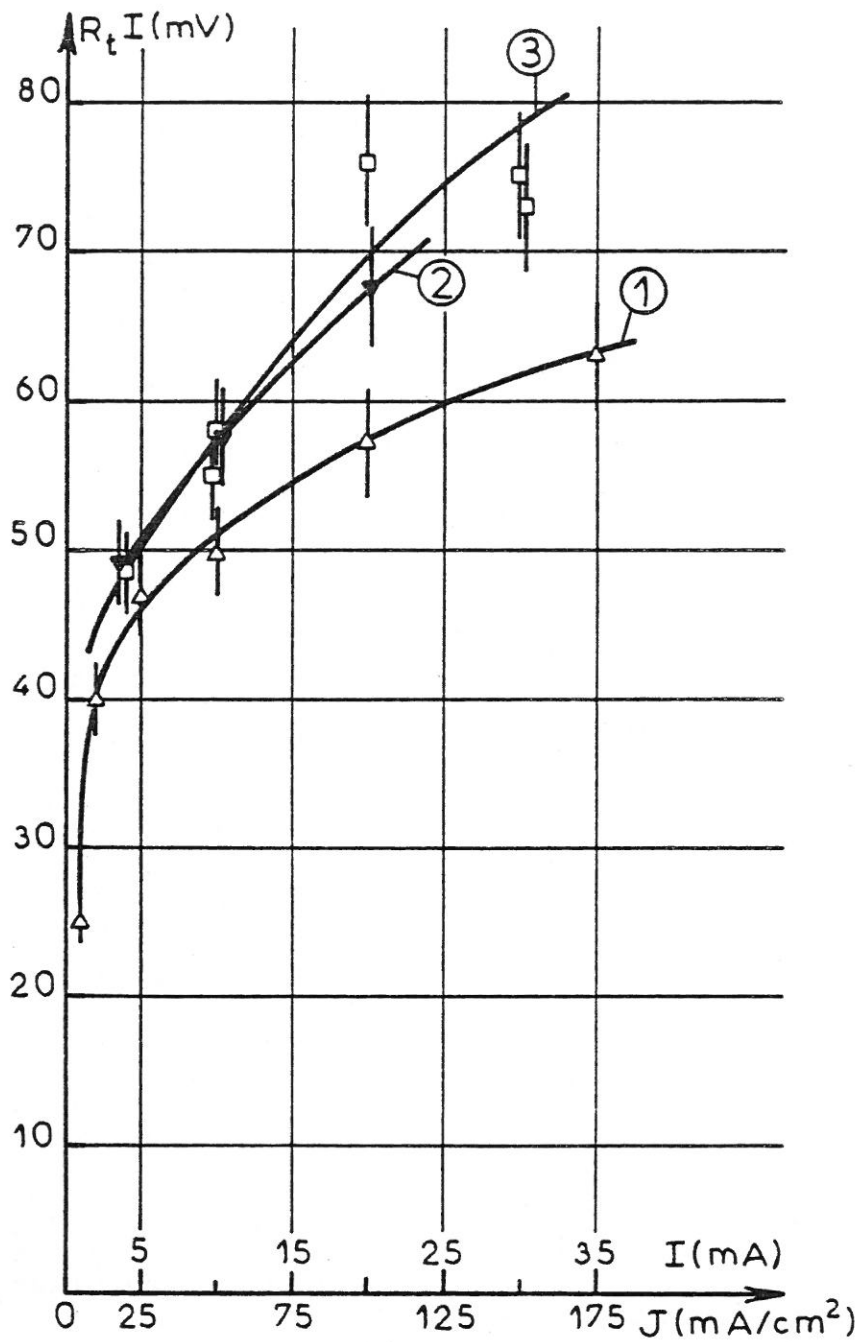
Excepté la constante de temps associée à la capacité de double couche en parallèle avec la résistance de transfert, on observe deux constantes de temps faradiques. Dans le domaine de potentiels anodiques étudié, la seconde constante de temps faradique ne peut pas être associée à un processus cathodique ; tel que l'adsorption de l'hydrogène dans le domaine d'hystérésis de la courbe courant-tension, au voisinage du potentiel de corrosion (33), (34). L'existence de deux constantes de temps faradiques est en contradiction avec le modèle de BOCKRIS.

- (i) L'extrapolation en hautes fréquences détermine la résistance d'électrolyte, par ailleurs mesurée par une méthode de coupure.
- (ii) Cette incertitude est d'autant plus importante que le courant et le pH augmentent, ce qui limite la mesure à des valeurs de courant et de pH pas trop élevées.

La nature et le découplage des boucles relatives à ces constantes de temps dépendent des conditions de polarisation et de pH. A pH = 0 dans le domaine de polarisation étudié, les deux boucles restent constamment de type selfique (i) et sont d'autant plus distinctes que la densité de courant anodique augmente ; l'importance relative de la seconde boucle s'amplifiant de pair (figure III-5). Pour un pH plus élevé (pH = 2,5), avec l'augmentation de la densité de courant les deux boucles d'abord selfiques deviennent capacitives. Cette transformation n'est en premier lieu effective que pour la seconde boucle associée aux plus basses fréquences. L'impédance est entièrement capacitive pour une densité de courant égale ou supérieure à 150 mA/cm^2 (figure III-6). Nous donnons dans les tableaux de la figure III-9 la variation de l'inverse des deux constantes de temps : $1/\tau_1$, $1/\tau_2$ (ii) en fonction de la densité de courant, pour différentes valeurs de pH.

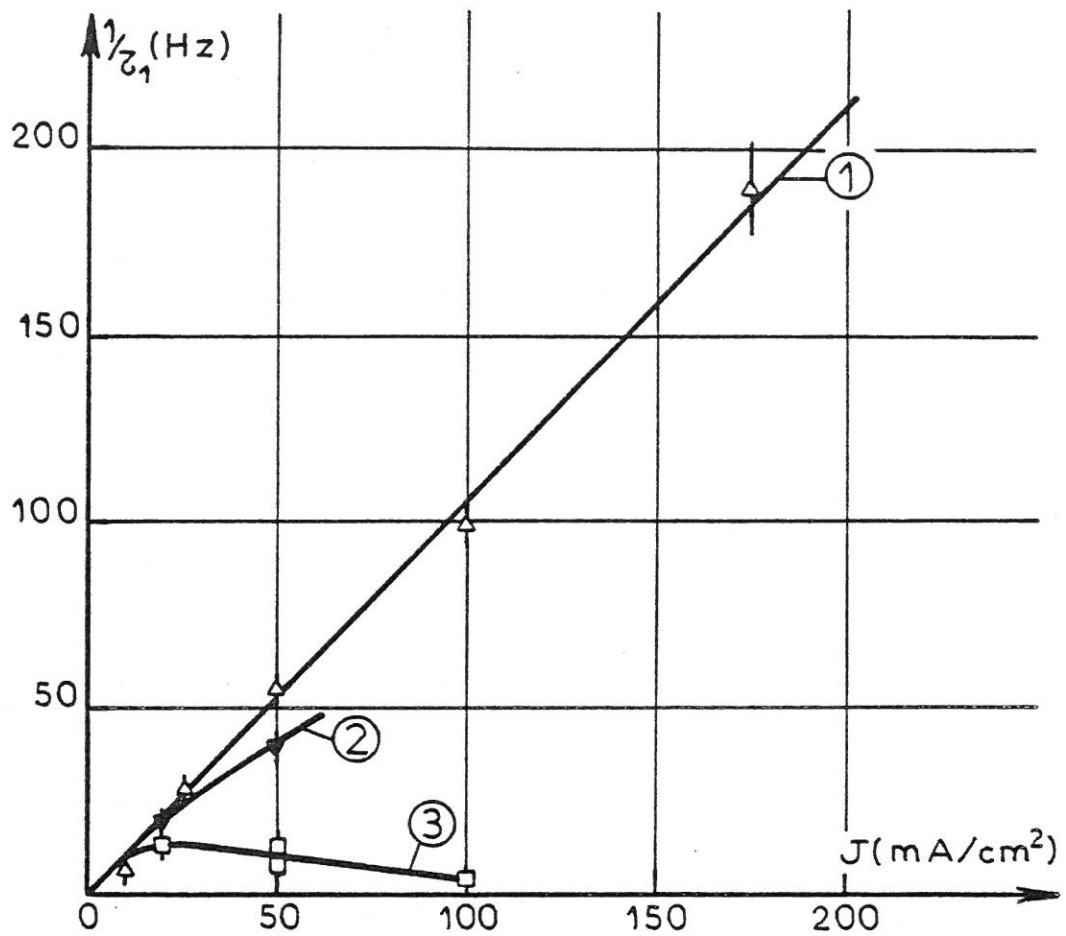
Si à pH = 0 la variation de $1/\tau_1$ en fonction de J est sensiblement linéaire croissante on observe par contre à un pH plus élevé (pH = 2,5) une décroissance à partir d'un certain seuil de densité de courant . La variation de $1/\tau_2$ en fonction de J et du pH, bien qu'entachée d'une incertitude de mesure plus grande en raison des basses fréquences rencontrées semble approximativement suivre le même type de loi que précédemment (à pH = 0 toutefois, la variation de $1/\tau_2$ avec J est comparativement moins importante pour un même domaine de polarisation).

- (i) La partie imaginaire G de l'impédance est positive.
- (ii) Les valeurs de $1/\tau_1$ et $1/\tau_2$ sont déterminées au maximum de la partie imaginaire de chacune des deux boucles.



$x\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{M}) + y\text{Na}_2\text{SO}_4(1\text{M})$: ① Δ pH=0 ; ② ∇ pH=1,6 ; ③ \square pH=2,5.

FIG. III-8



$x\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{M}) + y\text{Na}_2\text{SO}_4(1\text{M})$: ① Δ pH=0 ; ② ∇ pH=1,6 ; ③ \square pH=2,5.

$$1/\tau_1 [\text{Hz}] = f(J [\text{mA}/\text{cm}^2], \text{pH})$$

pH \ J	10	20	25	50	100	175
0	7.3 ± 0.5		28 ± 2	56 ± 4	100 ± 7	190 ± 13
1.6		20 ± 1		40 ± 3		
2.5		13.6 ± 1.0		8.0 ± 0.6 12.5 ± 0.9	3.3 ± 0.2	

$$1/\tau_2 [\text{Hz}] = f(J [\text{mA}/\text{cm}^2], \text{pH})$$

pH \ J	10	20	25	50	100	175
0				0.40 ± 0.04	0.40 ± 0.04	0.60 ± 0.06
1.6				0.25 ± 0.03	0.40 ± 0.04	
2.5		0.050 ± 0.005		0.29 ± 0.03	$\neq 0.04$	

FIG. III-9

III.2.2 Influence de la concentration totale en anions de l'acide

Comme dans le cadre de l'étude du paragraphe III.1.2, nous avons utilisé des mélanges équimolaires de solutions d'acide sulfurique et de sulfate de sodium de concentration variable pour une valeur de pH donnée. Le pH pour lequel l'effet des anions HSO_4^- , SO_4^{2-} est sensible a été retenu, soit $\text{pH} = 2$. Pour un tel pH nous nous sommes principalement limités aux deux concentrations suivantes : (A) = 0,5M et (A) = 1M, en raison des fortes résistances d'électrolyte rencontrées aux faibles concentrations (A). La précision de la mesure d'impédance diminue en effet avec l'augmentation de la résistance d'électrolyte.

Dans le domaine de polarisation étudié, les diagrammes d'impédance obtenus ne révèlent pas de grandes différences entre les deux concentrations (i) (figures III-10 et III-11).

Produit $R_t \cdot I$

La variation du produit $R_t \cdot I$ avec le courant est sensiblement la plus importante lorsque la concentration (A) est de 0,5M (fig. III-12). Il convient toutefois de pondérer ce résultat par l'incertitude rattachée à la mesure.

Constantes de temps faradiques.

Les diagrammes d'impédance obtenus ne nous permettent pas d'analyser avec précision l'évolution des constantes de temps faradiques avec la concentration totale en anions de l'acide, à densité de courant constante. Il semble toutefois que pour $J = 20\text{mA}/\text{cm}^2$, l'inverse de la première constante de temps : $1/\tau_1$ soit une fonction croissante de (A) :

- (i) Signalons cependant que pour un même domaine de polarisation, les courbes courant-tension stationnaires relatives à ces deux concentrations ($\text{à pH} = 2$) sont très voisines l'une de l'autre.

(A) (M)	0,1	0,5	1
$1/\tau_1$ (Hz)	10 ± 1	19 ± 2	26 ± 3

III.3 Influence de la pureté du fer et de son état structural

Le comportement électrochimique du métal peut dépendre de sa pureté (35) et de son état structural (36). Nous avons donc effectué sur deux échantillons de fer de zone fondue (i), l'un ayant subi un recuit (2h à 850°C), des mesures d'impédance complétées d'un relevé de courbe courant-tension pour l'échantillon non recuit. L'électrolyte choisi est constitué d'une solution d'acide sulfurique 1M de pH = 0, la reproductibilité et la précision des mesures d'impédance étant optimales dans un tel milieu.

La courbe densité de courant-tension de l'échantillon non recuit est translatée d'environ 25 mV vers les potentiels anodiques comparativement à la courbe obtenue avec le fer Johnson (pour un domaine d'étude : $J \leq 175 \text{ mA/cm}^2$).

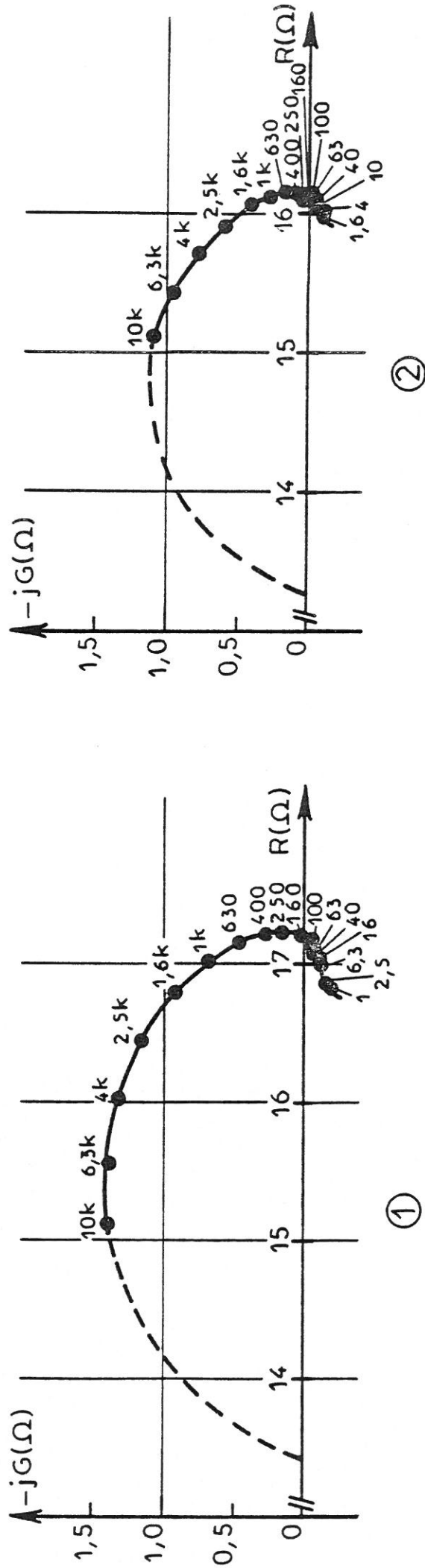
Les résultats d'impédance, similaires pour les deux échantillons (diagrammes d'impédance : figure III-13), confirment ceux obtenus avec le fer Johnson ; à savoir la variation du produit $R_t \cdot I$ avec le courant et l'existence de deux constantes de temps faradiques. On peut cependant constater des différences quantitatives par rapport aux résultats signalés au paragraphe III.2.1.

(i) Nous remercions le Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry pour les échantillons fournis.

Nous donnons ci-dessous les résultats d'un dosage par radioactivation effectué à Vitry :

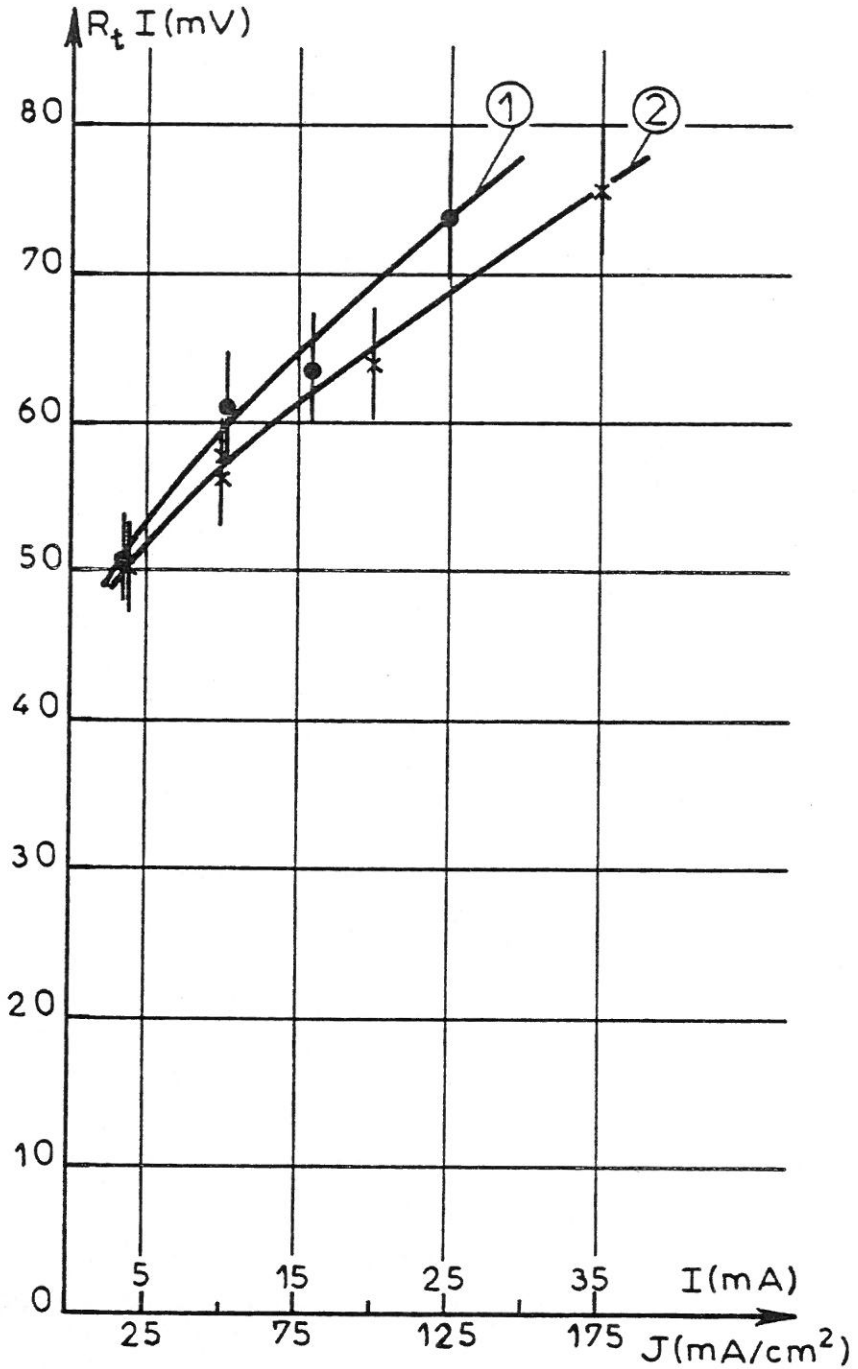
teneurs en impuretés (p.p.m.) :

Cu	0,8	Sb	$\leq 0,001$	Ga	$< 0,03$	Na	0,01
Co	0,3	Au	$< 0,0001$	W	0,006	Cr	0,4
As	0,01	Mo	0,6	Mu	0,25	Pt	0,015



Diagrammes d'impédance représentés dans le plan complexe : $(R, -jG)$. Paramètre : fréquence (Hz).
 $x\text{H}_2\text{SO}_4$ (0,5M) + $y \text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,5M) ; pH = 2 ; ① $J = 80 \text{ mA/cm}^2$; ② $J = 125 \text{ mA/cm}^2$.

FIG. III-11



$x\text{H}_2\text{SO}_4(\text{A}) + y\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{A}) : \text{pH} = 2 ; \textcircled{1} \cdot (\text{A}) = 0,5\text{M} ; \textcircled{2} \times (\text{A}) = 1\text{M}.$

FIG. III-12

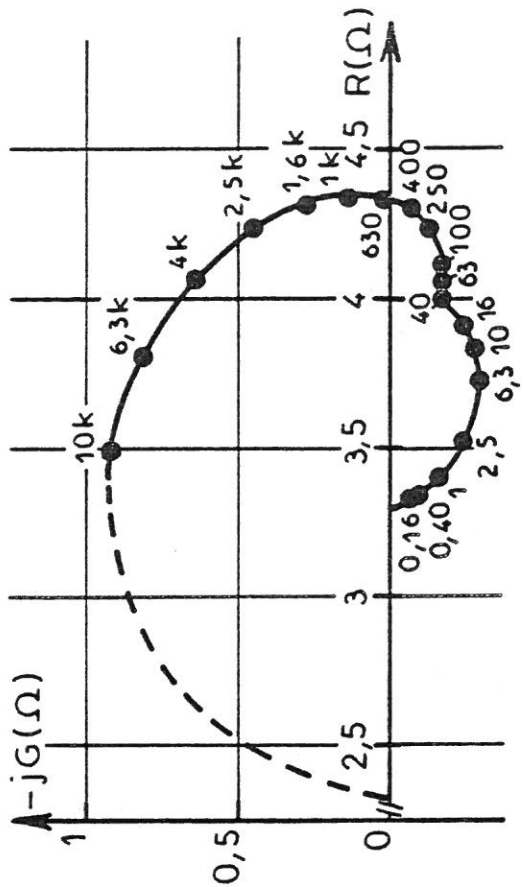
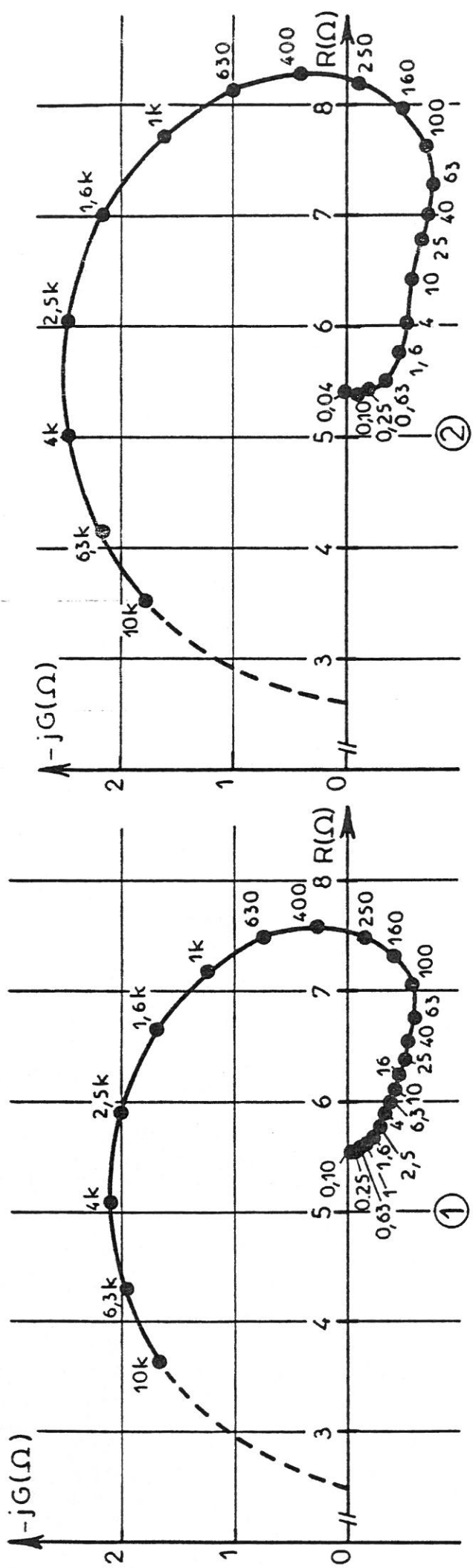


FIG. III-13

Diagrammes d'impédance représentés dans le plan complexe : (R, -jG). Paramètre : fréquence (Hz).

$H_2SO_4(1M) : pH = 0 ;$ | Fer de zone fondue recuit ; ① $J = 50 \text{ mA/cm}^2$; ② $J = 50 \text{ mA/cm}^2$; ③ $J = 175 \text{ mA/cm}^2$

Pour un même domaine de polarisation, la variation du produit $R_t \cdot I$ avec J est en effet sensiblement plus importante et la seconde constante de temps faradique τ_2 est divisée par un facteur dix environ.

CHAPITRE IV

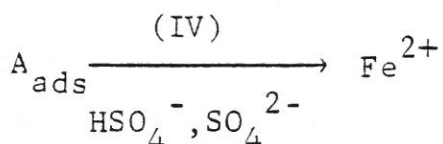
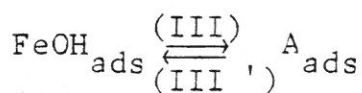
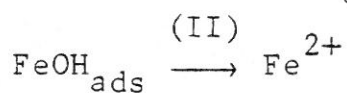
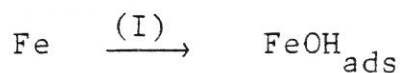
PRESENTATION D'UN MODELE REACTIONNEL RENDANT COMPTE DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DU FER EN MILIEU SULFATE ACIDE

Nous proposons un modèle susceptible de décrire la dissolution anodique du fer en milieu sulfate acide, de pH compris entre 0 et 3, dans un domaine de potentiel où la possibilité d'une passivation du fer n'est pas envisagée.

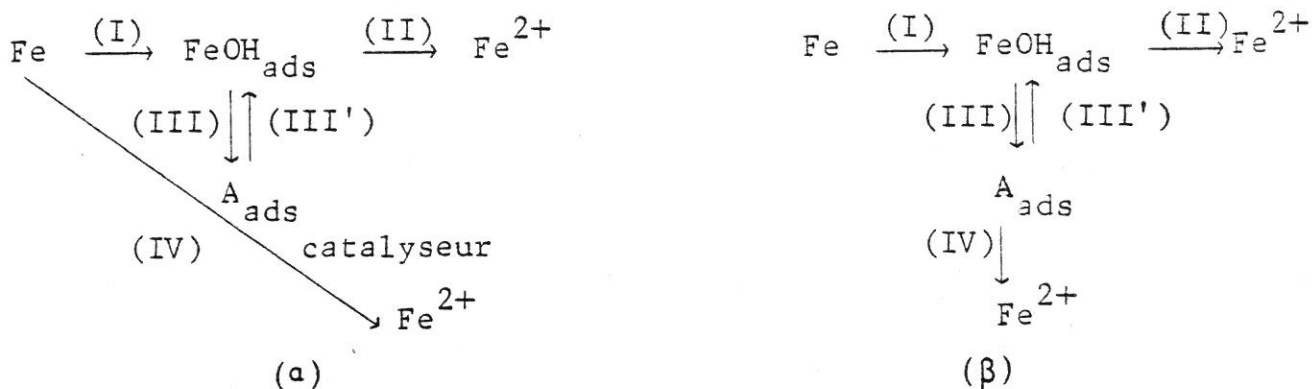
IV.1 Hypothèses d'élaboration du modèle réactionnel

L'analyse des courbes courant-tension stationnaires met en évidence l'intervention de l'ion OH^- et des anions HSO_4^- , SO_4^{2-} dans le processus de dissolution. Le fait que l'ordre de réaction par rapport à ces anions soit variable avec le pH ne permet pas d'affirmer que la dissolution anodique s'effectue suivant un chemin réactionnel unique : l'ensemble des données électrochimiques stationnaires et non stationnaires le confirme par ailleurs. L'hypothèse d'un mécanisme à chemins parallèles couplés, comme l'ont proposé un certain nombre d'auteurs (cf. chapitre I), apparaît la plus satisfaisante pour expliquer les résultats obtenus. Il est possible d'admettre que les constantes de temps faradiques mesurées par l'impédance sont associées aux relaxations de recouvrement de surface des espèces intermédiaires adsorbées mises en jeu dans un tel mécanisme.

Considérons un chemin réactionnel du type BOCKRIS sur lequel vient se greffer à partir de l'intermédiaire FeOH un autre chemin faisant intervenir le second adsorbat et les anions HSO_4^- , SO_4^{2-} :



L'intermédiaire A, issu de FeOH , peut se comporter comme un catalyseur en une réaction du type HEUSLER ou être consommé dans l'étape de transfert de charge (IV) :



Suivant que l'étape (III), faisant intervenir l'ion OH^- , implique ou non un transfert de charge, l'intermédiaire A correspond à l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_2^-$. Toutefois, l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})_2$ étant considérée comme passivante (37), (38), (39), nous n'envisageons que le cas où $\text{A} = \text{Fe}(\text{OH})_2^-$.

L'étape (III'), différente au sens thermodynamique de la réaction inverse de (III) malgré l'ambiguïté de l'écriture, est considérée elle aussi comme une réaction sans transfert de charge.

Le calcul de la relation densité de courant-tension et de l'impédance faradique, dans chacun des deux modèles (a) et (β) s'appuie sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

- toutes les réactions se déroulant à l'interface ne mettent en jeu que des espèces adsorbées : l'isotherme d'adsorption adoptée est celle de Langmuir. Cette isotherme implique que chaque intermédiaire de réaction adsorbé A_i occupe une fraction θ_i de la surface totale sous forme d'une monocouche, sans possibilité d'interaction latérale (ΔH_{ads} indépendant du recouvrement). La concentration superficielle de l'adsorbat A_i est proportionnelle au taux de recouvrement θ_i , le coefficient de proportionnalité (β_i) représentant le nombre maximal de sites occupés par unité de surface. La concentration superficielle d'une espèce X_i adsorbée est égale à la concentration en solution de cette espèce.

- La variation avec le potentiel de la vitesse d'une réaction élémentaire peut être décrite par la loi de Tafel :

$$K_i = k_i \exp(b_i V) \text{ pour une réaction directe}$$

$$K_i' = k_i' \exp(-b_i' V) \text{ pour une réaction inverse}$$

k_i , k_i' englobant la constante de vitesse et les termes de concentration.

Nous admettons comme SEO et SATO (40) que des réactions sans transfert de charge peuvent avoir des coefficients b_i , b_i' différents de zéro. Nous justifierons ultérieurement cette hypothèse dans le cas de la réaction (III). Pour une réaction de transfert de charge, aucune hypothèse particulière n'est faite sur les valeurs du courant d'échange et du coefficient de transfert α_i

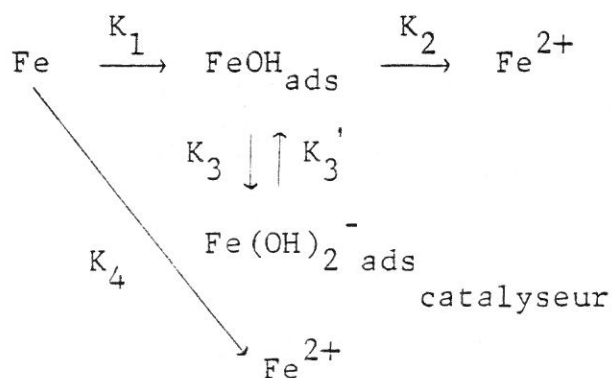
$$b_i = \alpha_i \frac{nF}{RT}, \quad b_i' = - (1 - \alpha_i) \frac{nF}{RT}.$$

Ces hypothèses, malgré leur simplicité apparente permettent de construire un modèle mathématique propre à décrire de façon satisfaisante bon nombre de résultats expérimentaux.

IV.2 Calcul des caractéristiques électrochimiques

Nous effectuerons les calculs détaillés de la relation densité de courant-tension J (V) et de l'impédance faradique Z_F dans le cas du modèle (a) à étape (IV) catalytique. Nous donnerons ensuite sous forme d'un tableau les expressions relatives à l'autre modèle (b) ; les calculs intermédiaires sont analogues mais un peu plus complexes.

IV.2.a Modèle (a) à étape (IV) catalytique.



IV.2. a .1 Calcul de la relation J (V)

Si β_1 , β_2 désignent les concentrations superficielles maximales des espèces FeOH_{ads} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^-_{\text{ads}}$ et θ_1 , θ_2 leur taux de recouvrement, les flux de matière et le bilan d'électrons échangés à l'interface s'écrivent respectivement (i) :

$$\beta_1 \frac{d\theta_1}{dt} = (1 - \theta_1 - \theta_2)K_1 - \theta_1 K_2 - \theta_1 K_3 + \theta_2 K'_3 \quad (\text{IV.1})$$

$$\beta_2 \frac{d\theta_2}{dt} = \theta_1 K_3 - \theta_2 K'_3 \quad (\text{IV.2})$$

$$\frac{J}{F} = (1 - \theta_1 - \theta_2)K_1 + \theta_1 K_2 + 2 \theta_2 K_4 \quad (\text{IV.3})$$

Bien que le catalyseur $\text{Fe}(\text{OH})_2^-_{\text{ads}}$ ne soit pas consommé (cf. équation (IV.2)), nous supposons comme HEUSLER (6) que la vitesse de l'étape (IV) est proportionnelle à sa concentration.

Dans les conditions stationnaires, les vitesses de formation et de disparition de chaque intermédiaire adsorbé sont égales :

$$\beta_1 \frac{d\theta_1}{dt} = 0, \quad \beta_2 \frac{d\theta_2}{dt} = 0.$$

Soient :

$$\left| \begin{aligned} \theta_{1S} &= \frac{K_1}{K_1(1 + K_3/K'_3) + K_2} \\ \theta_{2S} &= \frac{K_3}{K'_3} \theta_{1S} \end{aligned} \right.$$

$$\text{avec : } 1 - \theta_{1S} - \theta_{2S} = \frac{K_2}{K_1(1 + K_3/K'_3) + K_2}$$

(i) Les étapes électrochimiques sont considérées comme irréversibles dans le domaine de potentiel anodique étudié. Pour simplifier l'écriture des équations, la constante β_1 est incluse dans les termes K_2 , K_3 et la constante β_2 dans les termes K'_3 , K_4 . Les constantes de vitesse sont par ailleurs rapportées à l'unité de surface.

Dans ces conditions, la densité de courant stationnaire est égale à :

$$J_S = \frac{F(2K_1K_2 + 2K_1K_3K_4/K'_3)}{K_1(1 + K_3/K'_3) + K_2}$$

$$J_S = \frac{2F(K_2 + K_3K_4/K'_3)}{1 + K_3/K'_3 + K_2/K_1} \quad (\text{IV.4})$$

IV.2.a.2. Calcul de l'impédance faradique Z_F

L'impédance faradique est donnée par la différentielle $\frac{dI}{dV} = \frac{1}{Z_F}$ ($I = sJ$).

$$\frac{1}{Z_F} = \left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_{\theta_{iS}} + \sum_i \left(\frac{\partial I}{\partial \theta_i}\right)_V \cdot \frac{d\theta_i}{dV} \quad (\text{IV.5})$$

Le terme $\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_{\theta_{iS}}$ est égal à l'inverse de la résistance de transfert R_t . Soit :

$$\frac{1}{sFR_t} = (1 - \theta_{1S} - \theta_{2S}) K_1 b_1 + \theta_{1S} K_2 b_2 + 2 \theta_{2S} K_4 b_4$$

$$R_t = \frac{1}{sF} \cdot \frac{(K_1(1 + K_3/K'_3) + K_2)}{K_1 K_2 (b_1 + b_2) + 2K_1 K_3 K_4 b_4 / K'_3}$$

Le produit $R_t \cdot I_s$ aboutit à la relation :

$$R_t \cdot I_s = \frac{2(K_2 + K_3 K_4 / K'_3)}{K_2 (b_1 + b_2) + 2K_3 K_4 b_4 / K'_3} \quad (\text{IV.6})$$

La relation (IV.5) peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{1}{R_t} + sF \left((K_2 - K_1) \frac{\Delta\theta_1}{\Delta V} + (2K_4 - K_1) \frac{\Delta\theta_2}{\Delta V} \right) \quad (\text{IV.7})$$

Calcul de $\Delta\theta_1/\Delta V$, $\Delta\theta_2/\Delta V$

Le calcul de la différentielle de chacune des expressions (IV.1) et (IV.2) permet d'accéder aux termes $\Delta\theta_1/\Delta V$, $\Delta\theta_2/\Delta V$.

En effet :

$$d\left(\beta_i \frac{d\theta_i}{dt}\right) = \sum_i \frac{\partial}{\partial\theta_i} \left(\beta_i \frac{d\theta_i}{dt}\right) d\theta_i + \frac{\partial}{\partial V} \left(\beta_i \frac{d\theta_i}{dt}\right) dV$$

et pour une excitation ΔV de faible amplitude :

$$\Delta\left(\beta_i \frac{d\theta_i}{dt}\right) = \sum_i \frac{\partial}{\partial\theta_i} \left(\beta_i \frac{d\theta_i}{dt}\right) \Delta\theta_i + \frac{\partial}{\partial V} \left(\beta_i \frac{d\theta_i}{dt}\right) \Delta V$$

Or :

$$\Delta\left(\beta_i \frac{d\theta_i}{dt}\right) = \beta_i \Delta\left(\frac{d\theta_i}{dt}\right) = \beta_i \frac{d}{dt} (\Delta\theta_i)$$

La réponse du système à l'excitation forcée ΔV étant donnée par :

$$\Delta\theta_i = |\Delta\theta_i| e^{j(\omega\tau + \phi)}$$

$$\beta_i \frac{d}{dt} (\Delta\theta_i) = j\omega \beta_i \Delta\theta_i$$

On obtient par conséquent à partir du système d'équations (IV.1), (IV.2) le nouveau système :

$$j\omega \beta_1 \Delta\theta_1 = - (K_1 + K_2 + K_3) \Delta\theta_1 - (K_1 - K'_3) \Delta\theta_2 + ((1 - \theta_{1S} - \theta_{2S}) K_1 b_1 - \theta_{1S} K_2 b_2 - \theta_{1S} K_3 b_3) \Delta V$$

$$j\omega \beta_2 \Delta\theta_2 = K_3 \Delta\theta_1 - K'_3 \Delta\theta_2 + \theta_{1S} K_3 b_3 \Delta V$$

Soient :

$$\left(j\omega \beta_1 + K_1 + K_2 + K_3 \right) \frac{\Delta\theta_1}{\Delta V} + (K_1 - K'_3) \frac{\Delta\theta_2}{\Delta V} = \frac{K_2(b_1 - b_2) - K_3 b_3}{1 + K_3/K'_3 + K_2/K_1} \quad (\text{IV.8})$$

$$- K_3 \frac{\Delta\theta_1}{\Delta V} + (j\omega \beta_2 + K'_3) \frac{\Delta\theta_2}{\Delta V} = \frac{K_3 b_3}{1 + K_3/K'_3 + K_2/K_1} \quad (\text{IV.9})$$

La résolution du système d'équations (IV.8) et (IV.9) d'inconnues $x_1 = \frac{\Delta\theta_1}{\Delta V}$ et $x_2 = \frac{\Delta\theta_2}{\Delta V}$ peut s'effectuer par la méthode de Kramer.

Soient :

$$\Delta = \begin{vmatrix} j\omega \beta_1 + K_1 + K_2 + K_3 & K_1 - K'_3 \\ -K_3 & j\omega \beta_2 + K'_3 \end{vmatrix}$$

$$\Delta_{x_1} = \begin{vmatrix} \frac{K_2(b_1 - b_2) - K_3 b_3}{1 + K_3/K'_3 + K_2/K_1} & K_1 - K'_3 \\ \frac{K_3 b_3}{1 + K_3/K'_3 + K_2/K_1} & j\omega \beta_2 + K'_3 \end{vmatrix}$$

$$\Delta_{x_2} = \begin{vmatrix} j\omega \beta_1 + K_1 + K_2 + K_3 & \frac{K_2(b_1 - b_2) - K_3 b_3}{1 + K_3/K'_3 + K_2/K_1} \\ -K_3 & \frac{K_3 b_3}{1 + K_3/K'_3 + K_2/K_1} \end{vmatrix}$$

Les inconnues sont déterminées par les relations :

$$\left| \begin{array}{l} \frac{\Delta\theta_1}{\Delta V} = \frac{\Delta_{x_1}}{\Delta} \\ \frac{\Delta\theta_2}{\Delta V} = \frac{\Delta_{x_2}}{\Delta} \end{array} \right.$$

$$\frac{\Delta \theta_1}{\Delta V} = \frac{K_2 K'_3 (b_1 - b_2) - K_1 K_3 b_3 + j\omega \beta_2 (K_2 (b_1 - b_2) - K_3 b_3)}{D}$$

$$\frac{\Delta \theta_2}{\Delta V} = \frac{K_3 (K_2 (b_1 - b_2) + (K_1 + K_2) b_3 + j\omega \beta_1 b_3)}{D}$$

avec :

$$D = (1 + K_3/K'_3 + K_2/K_1) \cdot ((j\omega \beta_1 + K_1 + K_2 + K_3) (j\omega \beta_2 + K'_3) + K_3 (K_1 - K'_3))$$

En remplaçant $\frac{\Delta \theta_1}{\Delta V}$, $\frac{\Delta \theta_2}{\Delta V}$ par les valeurs ci-dessus dans l'expression (IV.7), le caractère inductif ou capacitif de l'impédance faradique est établi suivant le signe de la partie imaginaire de Z_F .

Calcul des constantes de temps

Les constantes de temps du mécanisme sont données par la condition $\Delta = 0$

Soit :

$$\beta_1 \beta_2 (j\omega)^2 + (\beta_2 (K_1 + K_2 + K_3) + \beta_1 K'_3)j\omega + K'_3 (K_1 + K_2) + K_3 K_1 = 0$$

$$j\omega = \frac{- (\beta_2 (K_1 + K_2 + K_3) + \beta_1 K'_3) \pm \sqrt{\delta}}{2 \beta_1 \beta_2}$$

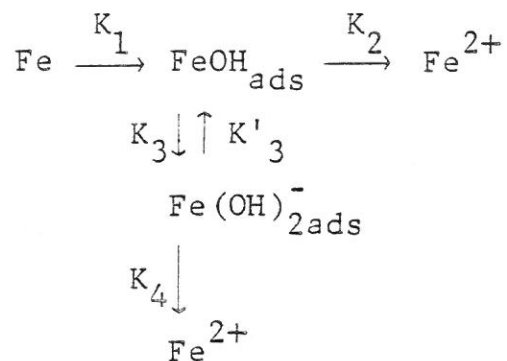
avec :

$$\delta = (\beta_2 (K_1 + K_2 + K_3) + \beta_1 K'_3)^2 - 4 \beta_1 \beta_2 (K'_3 (K_1 + K_2) + K_3 K_1)$$

Les constantes de temps, τ_1 et τ_2 , sont fournies par le module de $j\omega$.

$$\tau_1 = \frac{2 \pi}{|j\omega_+|}$$

$$\tau_2 = \frac{2 \pi}{|j\omega_-|}$$

IV.2.β Modèle (β) à étape (IV) non catalytique

Les calculs sont analogues à ceux du modèle précédent, mais le bilan de matière est différent :

$$\left| \beta_1 \frac{d\theta_1}{dt} = (1 - \theta_1 - \theta_2) K_1 - \theta_1 K_2 - \theta_1 K_3 + \theta_2 K'_3 \quad (\text{IV.1}') \right.$$

$$\left. \beta_2 \frac{d\theta_2}{dt} = \theta_1 K_3 - \theta_2 K'_3 - \theta_2 K_4 \quad (\text{IV.2}') \right.$$

ainsi que l'expression de la densité de courant :

$$J = F ((1 - \theta_1 - \theta_2) K_1 + \theta_1 K_2 + \theta_2 K_4) \quad (\text{IV.3}')$$

Les principaux résultats sont donnés dans le tableau comparatif IV - 1.

Simulation des résultats expérimentaux

D'après les résultats numériques obtenus par simulation des courbes courant-tension et des diagrammes d'impédance, le modèle (a) à étape (IV) catalytique semble le plus apte à décrire les données expérimentales.

Le modèle (β) conduit à des conclusions en désaccord avec l'expérience :

- La variation du produit $R_t \cdot I_S$ avec le courant est trop faible (de pH = 0 à pH = 2,5, pour (A) = 1M).
- Les deux constantes de temps τ_1 et τ_2 sont très peu découplées (un bon découplément supposerait une valeur de β_2 difficilement acceptable).

La simulation optimale des résultats expérimentaux (et notamment de la variation de l'ordre réactionnel $\left(\frac{\partial \log J}{\partial \log (A)}\right)$

avec le potentiel), correspond pour l'étape (II) à deux réactions parallèles, dont une dépendante des anions de l'acide, et pour l'étape (IV) à trois étapes parallèles, dont une dépend aussi des anions HSO_4^- , SO_4^{2-} .

Rappelons que la vitesse d'une étape i, dépendant des anions sulfate acide et sulfate, s'écrit sous la forme :

$$K_i = (k_{i1}(\text{HSO}_4^-) + k_{i2}(\text{SO}_4^{2-})) e^{b_i V}$$

$$\text{avec : } (A) = (\text{HSO}_4^-) + (\text{SO}_4^{2-})$$

soit :

$$K_i = (k_{i2} (A) + (k_{i1} - k_{i2}) (\text{HSO}_4^-)) e^{b_i V}$$

$$\text{Or : } \text{H}_2\text{SO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \quad ; \quad K_e = \frac{(\text{SO}_4^{2-}) (\text{H}^+)}{(\text{HSO}_4^-)}$$

Soit :

$$(\text{HSO}_4^-) = \frac{(A) (\text{H}^+)}{(\text{H}^+) + K_e} = \frac{(A)}{1 + K_e / (\text{H}^+)} = \frac{(A)}{1 + K(\text{OH}^-)}$$

Donc :

$$K_i = \left(\frac{k_{i1} + k_{i2} K(\text{OH}^-)}{1 + K(\text{OH}^-)} \right) (A) e^{b_i V}$$

Nous donnons en figure IV-1 les expressions des vitesses K_i et les valeurs numériques des constantes du modèle (a). Les principaux résultats de la simulation sont représentés sur les figures IV-2, IV-3, IV-4, IV-5.

IV.4 Discussion du modèle réactionnel proposé

Le modèle réactionnel (a) fait intervenir trois étapes élémentaires de transfert de charge, dont les paramètres K_i (i) dépendent du potentiel. La simulation optimale du processus de dissolution anodique exige un nombre minimal de paramètres dépendants du potentiel : nous sommes ainsi amenés à supposer que la vitesse d'une autre étape élémentaire, en l'occurrence la réaction (III), dépend du potentiel. Il est possible d'un point de vue formel d'envisager soit un transfert de charge total ou partiel (41), (42), (43) soit une réaction chimique activée par le potentiel (40). L'hypothèse d'un transfert de charge est cependant rejetée en raison du caractère passivant de l'espèce intermédiaire formée, bien que les résultats théoriques qui en découlent soient analogues à ceux associés à l'hypothèse retenue : l'étape (III) activée par le potentiel est chimique.

Le modèle décrivant les processus d'adsorption se déroulant à l'interface est basé sur l'isotherme de Langmuir. Ce modèle peut néanmoins conduire à un certain formalisme (44) puisqu'il correspond en fait à une description uni-dimensionnelle ($x_{\theta_1}, x_{\theta_2}, \dots, x_{\theta_n}$,

$x_1 - \theta_1 - \theta_2 \dots - \theta_n$) d'un phénomène de surface et qu'il propose

ainsi un schéma relativement trop simple de répartition géométrique et d'évolution des sites de surface impliqués dans chaque réaction. Nous avons choisi un tel isotherme parce qu'il permet de développer de façon simple un modèle mathématique rendant compte du comportement électrique de l'interface électrochimique. De même, la catalyse proposée dans notre mécanisme réactionnel correspond d'abord à un formalisme mathématique susceptible d'expliquer les données électrochimiques. Elle peut cependant recouvrir une réalité chimique. Les anions HSO_4^- , SO_4^{2-} participent au processus anodique lors de la réaction catalytique. Ils peuvent intervenir soit dans l'étape (IV) soit dans une étape parallèle à celle-ci. Des résultats expérimentaux obtenus par MATTOS (45) pour un domaine de pH plus étendu que le nôtre sont en faveur de la seconde hypothèse :

(i) respectivement K_1, K_2, K_4 .

$$K_1 = k_1 (\text{OH}^-) e^{b_1 V}$$

$$K_2 = \left(k_{20} + \frac{k_{21} + k_{22} K (\text{OH}^-)}{1 + K (\text{OH}^-)} \right) (A) e^{b_2 V}$$

$$K_3 = k_3 (\text{OH}^-) e^{b_3 V}$$

$$K'_3 = k'_3$$

$$K_4 = \left(k_{40} + \frac{k_{41}}{(\text{OH}^-)} + \frac{k_{42} + k_{43} K (\text{OH}^-)}{1 + K (\text{OH}^-)} \right) (A) e^{b_4 V}$$

$$k_1 = 2,15 \cdot 10^{-1} \text{ cm.s}^{-1} \quad b_1 = 35,5 \text{ V}^{-1}$$

$$k_{20} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{21} = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1} \quad b_2 = 8 \text{ V}^{-1}$$

$$k_{22} = 4,78 \cdot 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$$

$$k_3 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1} \quad b_3 = 29,5 \text{ V}^{-1}$$

$$K'_3 = 6,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{40} = 5,72 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{41} = 1,91 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-5} \cdot \text{s}^{-1} \quad b_4 = 8,2 \text{ V}^{-1}$$

$$k_{42} = 1,80 \cdot 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$$

$$k_{43} = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$$

$$\beta_1 = 6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-2}, \quad \beta_2 = 4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-2}$$

$$K = 10^{-2} \text{ cm}^3, \quad s = 0,2 \text{ cm}^2$$

$$\text{A pH} = 0, (\text{OH}^-) = 1 \text{ cm}^{-3}$$

Le potentiel est référé par rapport à l'électrode de référence au calomel.

Pour calculer l'impédance Z de l'interface, nous tenons compte de la capacité de double couche électrochimique C_d considérée en parallèle sur Z_F .

$$C_d = 10 \mu\text{F} \text{ (soit } 50 \mu\text{F.cm}^{-2}\text{)}.$$

FIG. IV-1

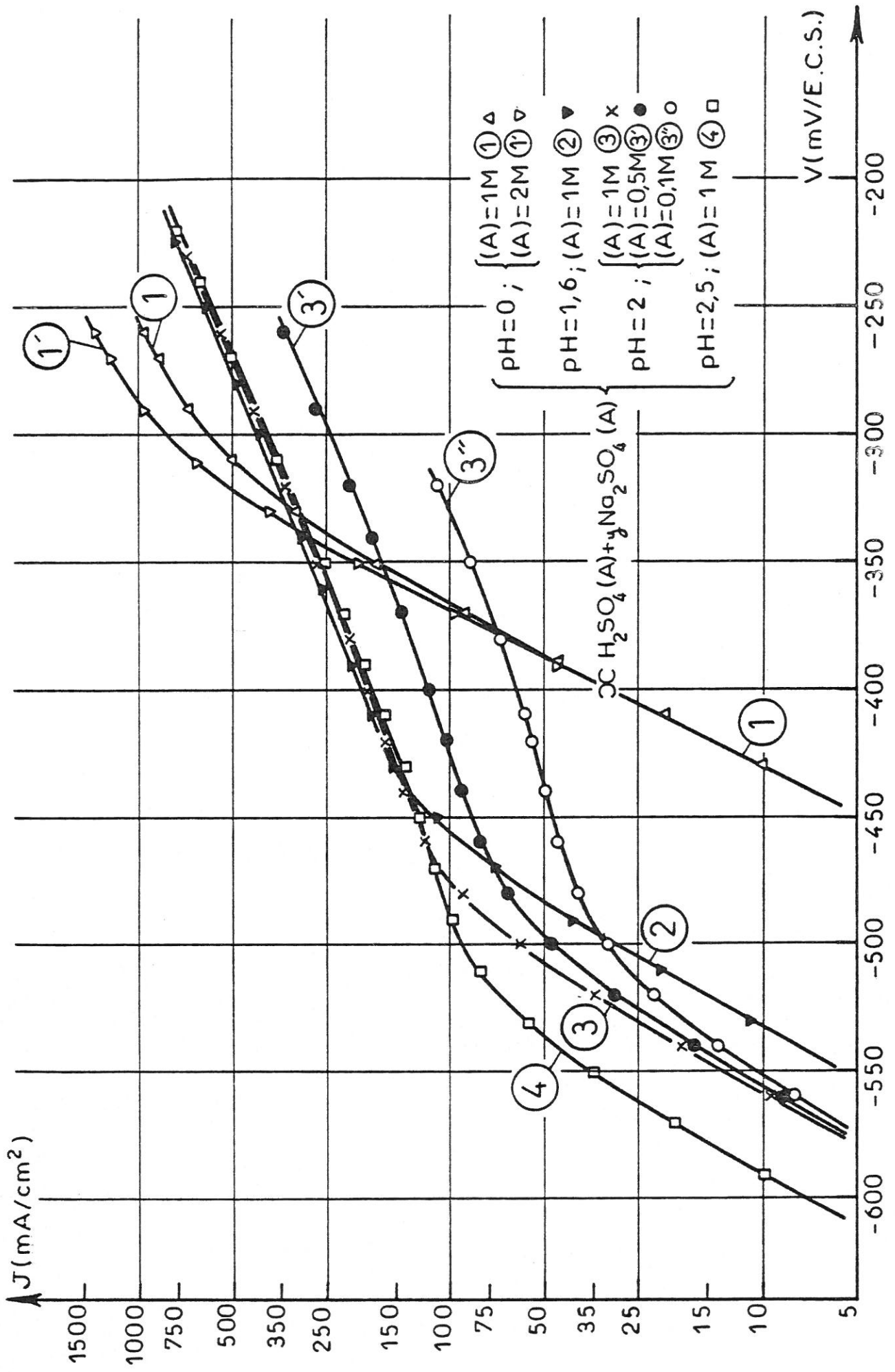
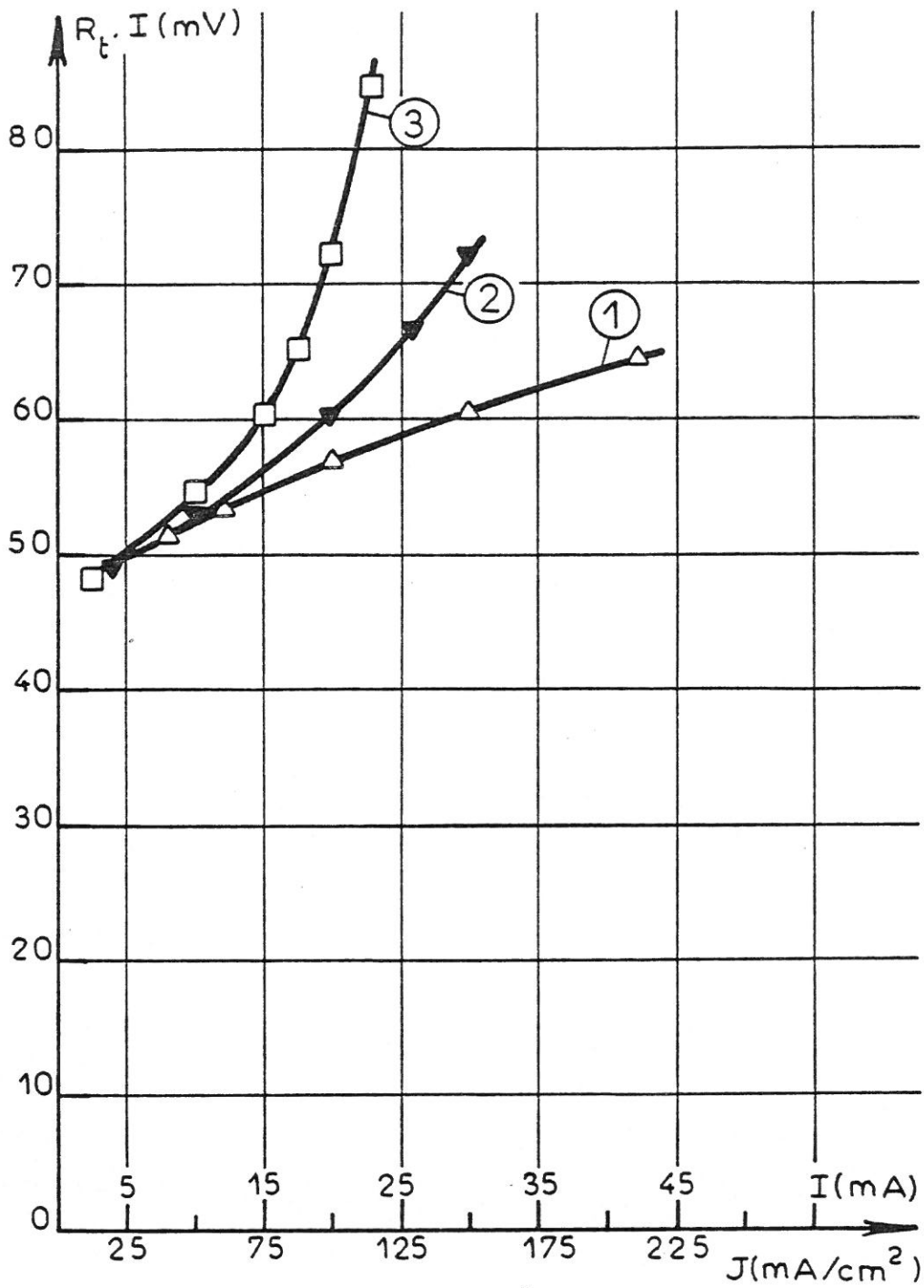


FIG. IV-2 - COURBES COURANT-TENSION CALCULÉES.

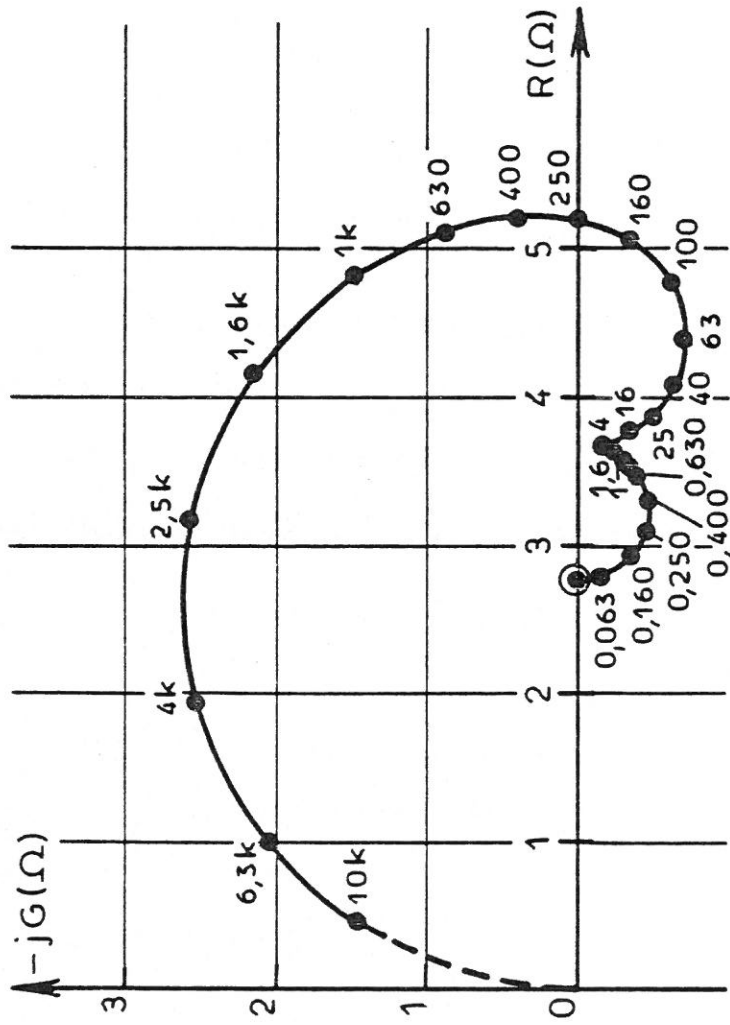


PRODUIT $R_t \cdot I$ CALCULÉ

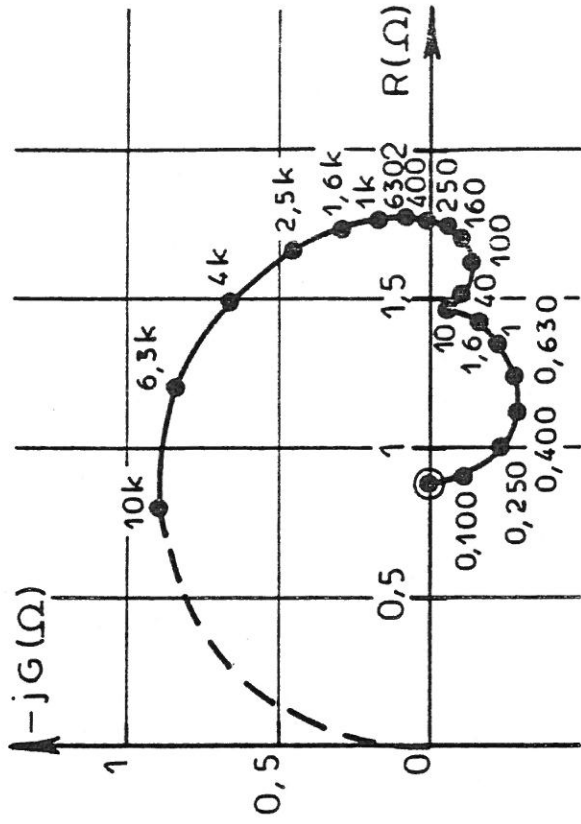
x H₂SO₄ (1M) + y Na₂SO₄ (1M): ① Δ pH=0; ② ∇ pH=1,6;

③ \square pH=2,5.

FIG. IV-3



①



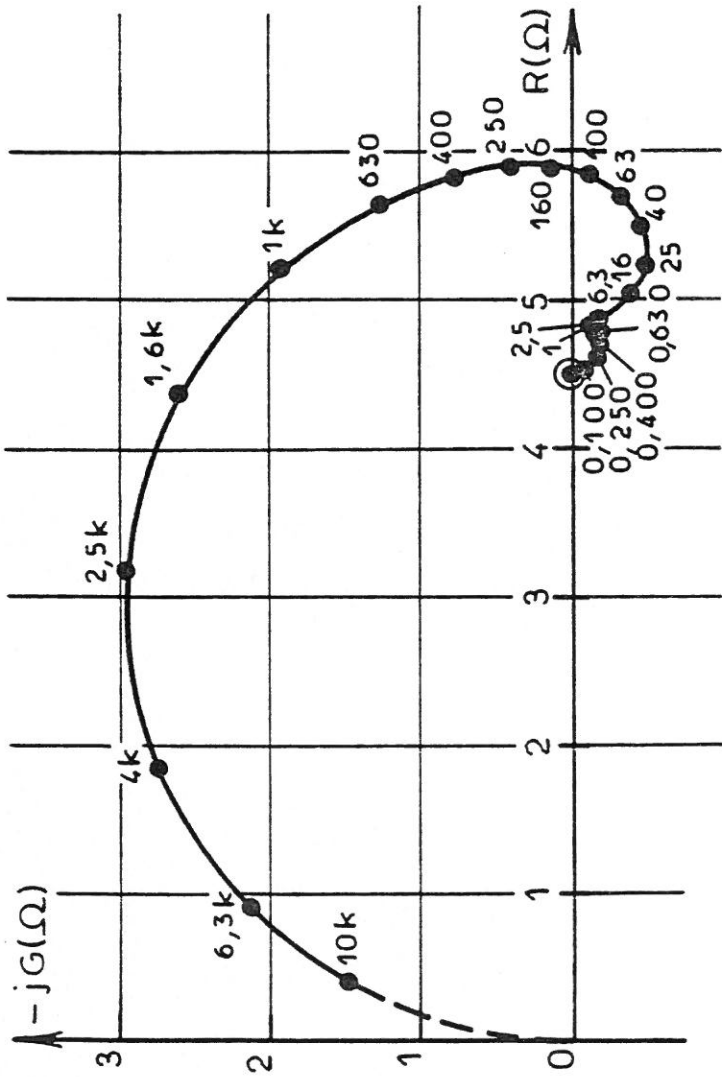
②

DIAGRAMMES D'IMPÉDANCE CALCULÉS.

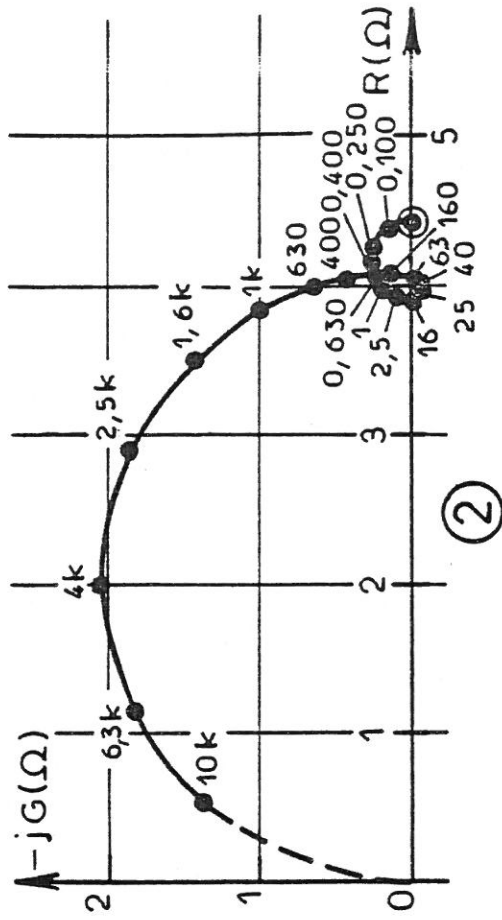
Paramètre: fréquence (Hz)

H₂SO₄ (1M): pH=0; ① J=50mA/cm²; ② J=175mA/cm².

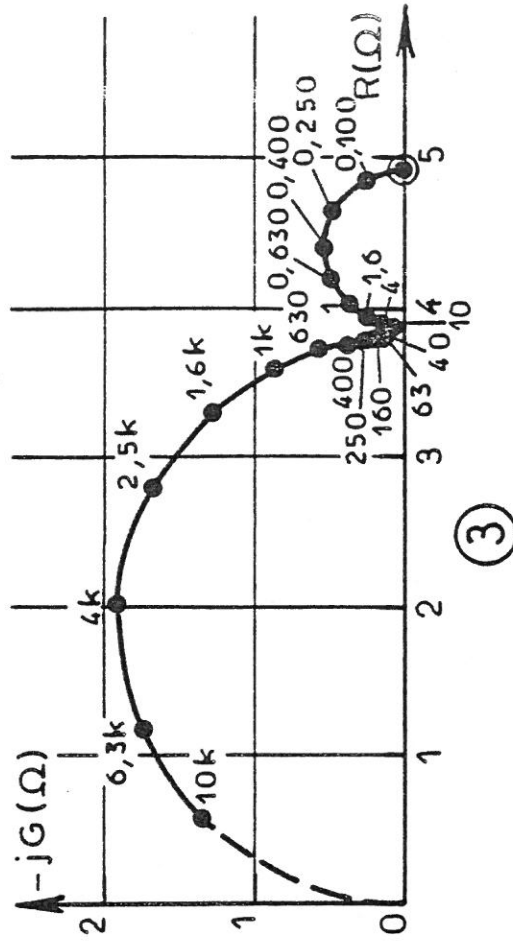
FIG. IV-4



①



②



③

FIG. IV-5

DIAGRAMMES D'IMPÉDANCE CALCULÉS.

Paramètre : fréquence (Hz).

OX H_2SO_4 (1M) + γ Na_2SO_4 (1M): pH=2,5; ① $J=45 mA/cm^2$; ② $J=73 mA/cm^2$; ③ $J=83 mA/cm^2$.

L'influence des anions sur la dissolution semble être restreinte à un petit domaine de pH.

Notre étude expérimentale étant relative à des pH compris entre 0 et 3, on peut s'interroger sur la validité du modèle réactionnel pour des pH plus élevés. Dans le cadre de sa thèse d'état, MATTOS (45), (46) reprenant nos travaux avec des conditions expérimentales moins limitatives (i) confirme, mais en le complétant (ii), notre modèle.

(i) en pH et pour la mesure d'impédance : en fréquences.

(ii) MATTOS constate notamment trois constantes de temps faradiques.

DEUXIEME PARTIE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DISSOLUTION ANODIQUE

DU FER EN SOLUTION ACIDE DE CHLORURE

CHAPITRE V

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

L'étude précédente confirme le rôle déterminant joué par l'ion hydroxyde en milieu acide et met en évidence l'influence de l'anion de l'acide sur la dissolution anodique. De fait en solution de chlorure les données électrochimiques diffèrent de celles obtenues en solution de sulfate. Néanmoins les données expérimentales ne sont pas toutes concordantes entre elles, en milieu chloruré. Ce manque d'unité implique des analyses divergentes du processus de dissolution.

Tout d'abord, la question de la plus grande agressivité de l'ion Cl^- par rapport à celle d'autres anions tels que les sulfates est controversée. Ainsi d'après LEGAULT, MORI et LECKIE (47), (48), à concentration égale, la vitesse de corrosion du fer est plus élevée en solution de chlorure qu'en solution de sulfate. De même pour TRAUBENBERG et FOLEY (49), en solution d'acide sulfurique l'ion Cl^- accélère considérablement la corrosion (à pH voisin de 3), si la réaction anodique contribue de manière significative au processus global de corrosion. A l'opposé, SCHWABE et VOIGT (50) constatent une inhibition de la corrosion du fer par l'ion Cl^- , en milieu sulfate acide. FOLEY (51) tente de concilier ces différents résultats en proposant que le type de complexe métal-anion formé suivant la composition du milieu influence la vitesse de corrosion. Une espèce insoluble stable inhibe la corrosion tandis qu'un complexe facilement dissociable accélère le processus de corrosion. Dans le domaine d'activité, les valeurs expérimentales de pente de Tafel obtenues en milieu chloruré acide sont très dispersées.

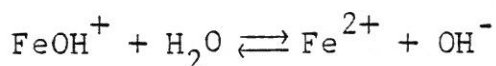
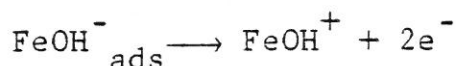
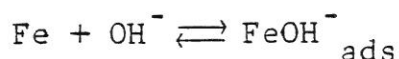
Elles peuvent aller de 30 (52) à 60 (53), (54) ou 70 mV/ décade (4), (55) et même dans certains cas au-delà (56). FOROULIS (57) attribue cette dispersion au fait que non seulement ces résultats ont été obtenus par des techniques expérimentales différentes, mais aussi qu'ils correspondent à des milieux étudiés de diverses concentrations en chlorure.

L'action de l'ion Cl^- dépend beaucoup du rapport entre sa concentration et celles d'autres anions présents en solution (58), (59). LORENZ (60) observe ainsi en milieu sulfurique acide un seuil de concentration en chlorure au-dessous duquel le comportement anodique du fer n'est pas modifié (comme l'ont aussi remarqué NOBE et TOBIAS (61)), alors qu'au-delà de cette valeur une augmentation de la concentration en chlorure provoque une diminution de la vitesse de dissolution. Si KOLOTYRKIN et coll. (62), (17) mesurent un même seuil de concentration en chlorure, ils n'observent cependant pas les mêmes effets : des additions successives de KCl à une solution d'acide sulfurique font décroître puis augmenter la vitesse de dissolution. Pour expliquer leurs résultats, KOLOTYRKIN et coll. admettent l'hypothèse d'une adsorption compétitive des ions chlorure et sulfate. HACKERMAN et STEPHENS (63) avaient d'ailleurs antérieurement constaté en solution de sulfate qu'un faible apport d'ions Cl^- augmente l'adsorption des ions sulfate, alors que de plus grandes concentrations en chlorure font diminuer cette adsorption.

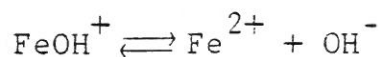
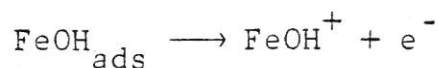
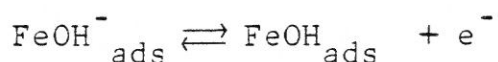
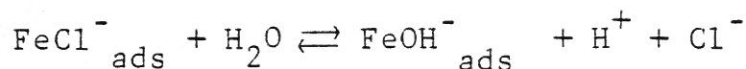
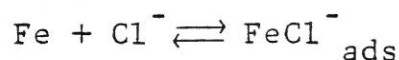
En l'absence de sulfate, l'influence de l'ion Cl^- sur la dissolution anodique du fer peut dépendre des conditions de pH (54) ou de polarisation (64). Il est possible de faire une première classification des mécanismes réactionnels proposés suivant qu'une participation directe ou non de l'ion chlorure au processus de dissolution est envisagée.

Dans l'hypothèse d'une participation non directe, il y a adsorption compétitive de cet anion et de l'ion hydroxyde (65), (66). Comme certains composés organiques, les ions Cl^- adsorbés réduisent l'aire disponible pour le processus anodique (67), (68).

Cet effet inhibiteur, remarqué assez tôt (69) et signalé aussi en milieu alcalin (1), est surtout sensible aux faibles valeurs de pH. A bas pH les ions Cl^- peuvent se substituer aux ions OH^- activants de la dissolution anodique, d'autant plus facilement que leur concentration est élevée. Le mécanisme réactionnel est modifié de cette manière, sans participation directe de l'ion chlorure. Ainsi d'après LORENZ, YAMAOKA et FISCHER (54), si le modèle d'HEUSLER (6) est valable en solution chlorhydrique pour des pH supérieurs à 1,5-2, dans le domaine de pH inférieur les ions Cl^- bloquent la réaction de catalyse : la dissolution anodique se produit alors suivant un mécanisme différent proposé également par FELLONI (70) en milieu chloruré :



OFTEDAL (71) observe lui aussi à bas pH ($\text{pH} < 1,5$) un changement de caractéristiques électrochimiques ; néanmoins il n'explique pas uniquement ce changement par un processus d'adsorption spécifique de l'ion Cl^- , bien qu'il en admette le principe. D'après ARVIA et PODESTA (72), les ions chlorure adsorbés se désorbent dans une réaction purement chimique précédant l'étape déterminante du mécanisme de BOCKRIS :

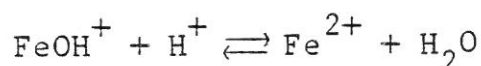
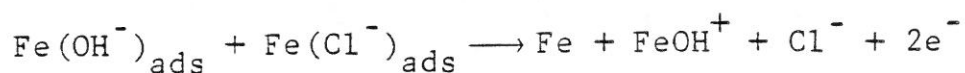
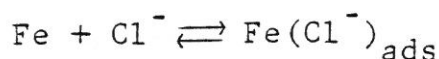
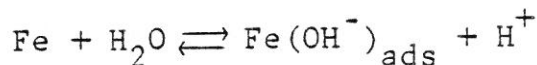


L'étude de l'influence de la concentration en chlorure sur la dissolution anodique amène un certain nombre d'auteurs à une autre

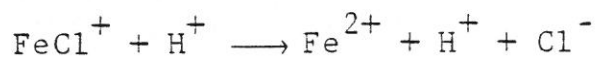
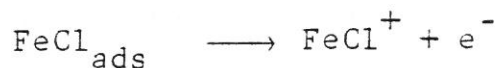
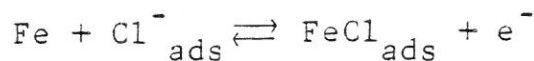
conclusion : comme le rappellent ALTUKHOV et MARSHAKOV (73), l'ion Cl^- est directement impliqué dans l'étape déterminante du processus anodique. Dans le cas des solutions acides contenant des chlorures, LORENZ (60) propose un mécanisme "d'inhibition par les ions chlorure" (et plus généralement halogénure), valable dans un certain domaine de pH et de concentration en ion Cl^- . Par addition de chlorure en milieu sulfate acide de faible pH, LORENZ observe en effet, à partir d'un certain seuil de concentration : $(\text{Cl}^-) \geq 10^{-1} \text{N}$, l'apparition d'un ordre de réaction négatif par rapport à l'ion chlorure. D'après cet auteur, les données électrochimiques obtenues :

- pente de Tafel de 60mV/décade
- ordre de réaction par rapport au pH de + 1
- ordre de réaction par rapport à la concentration en ion Cl^- de - 0,7

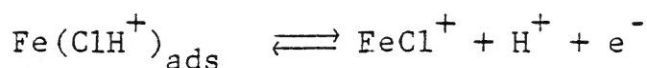
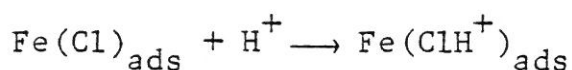
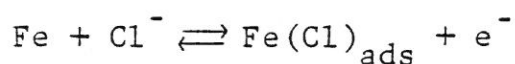
peuvent s'expliquer par la séquence suivante de réactions (proposée également par SCHWABE et VOIGT (50)):



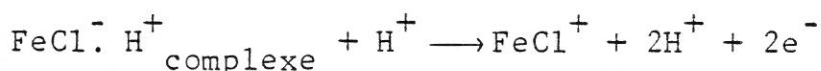
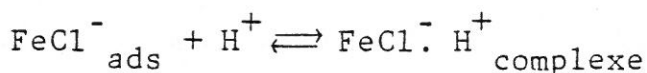
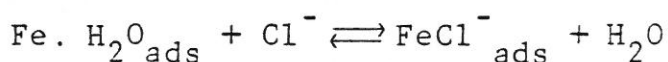
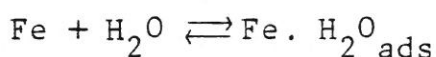
Aux fortes concentrations en chlorure, SCHWABE et VOIGT (50) observent une augmentation des pentes de Tafel anodiques. Pour LAENGLÉ et HACKERMAN (74), qui avaient déjà obtenu en solution chlorhydrique concentrée des pentes de Tafel voisines de 120 mV, les réactions suivantes sont possibles en milieu concentré :



LORENZ et coll. (75) et CAFFERTY, HACKERMAN (76) précisent que en fait la modification des données cinétiques est due à l'influence combinée des grandes concentrations en ions chlorure et hydrogène. Tous les sites actifs étant bloqués par l'adsorption des ions Cl^- , la formation de $\text{Fe}(\text{OH}^-)_{\text{ads}}$ n'est plus possible : la dissolution doit alors s'effectuer suivant un autre chemin. Bien que leurs résultats expérimentaux soient différents, ces auteurs observent un même changement de signe des ordres réactionnels : n_{pH} et n_{Cl^-} avec l'augmentation de la concentration en ions H^+ et Cl^- (i). Pour LORENZ et coll. (75), la dissolution se produit sur la partie la moins active de la surface où est favorisée la formation d'une liaison, du type paire d'ions, entre H^+ et l'espèce FeCl :



Le mécanisme proposé par CAFFERTY et HACKERMAN (76), qui supposent eux aussi une catalyse par les ions H^+ , implique par contre une étape déterminante de transfert bi-électronique :



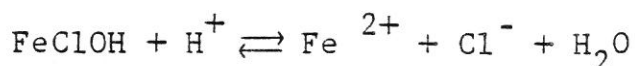
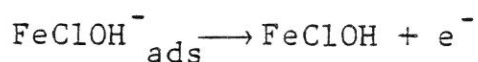
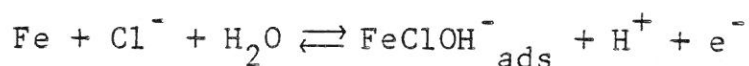
(i) $\left(\frac{\partial \log J}{\partial \text{pH}}\right)_{|\text{Cl}^-|}$ de positif devient négatif et inversement

pour $\left(\frac{\partial \log J}{\partial \log |\text{Cl}^-|}\right)_{\text{pH}}$

Signalons que dans l'étude des milieux concentrés, où les interactions entre les ions sont fortes, une des difficultés rencontrées réside dans la détermination des activités des ions présents en solution et donc des ordres réactionnels.

BECH-NIELSEN (26) ne juge pas utile de supposer la formation d'une liaison entre H^+ et une espèce $FeCl^{x-}$ (i) pour expliquer l'ordre de réaction négatif par rapport au pH. Le mécanisme qu'il propose est basé sur le principe d'une compétition entre deux chemins réactionnels, caractérisés respectivement aux faibles et forts potentiels.

Ce principe élargi par BECH-NIELSEN (26) au cas des solutions moins concentrées, est également admis par d'autres auteurs. D'après CHIN et NOBE (64), pour un domaine de concentrations ainsi défini : $(Cl^-) \leq 1,9M$ et $(H^+) \leq 1M$, le chemin réactionnel prédominant aux faibles potentiels anodiques est activé par l'ion chlorure (ii) :



Aux potentiels anodiques élevés, le second chemin est dominant : il correspond au mécanisme de BOCKRIS.

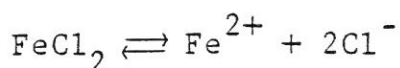
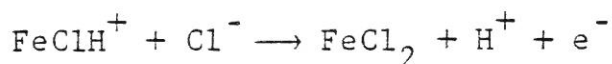
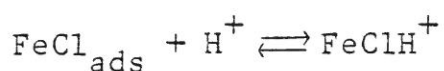
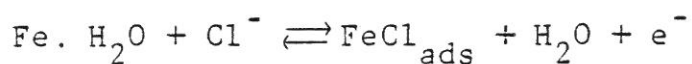
Selon KUO et NOBE (77), en solution concentrée de chlorure le premier chemin relatif aux faibles potentiels est fonction du pH (iii) :

aux faibles concentrations en ions H^+ ce chemin correspond au mécanisme précédemment cité, activé par les ions Cl^- et OH^- , alors qu'aux concentrations élevées en ions H^+ il s'agit du mécanisme suivant :

(i) $x = 0$ (75) ou $x = 1$ (76)

(ii) contrairement donc aux résultats obtenus par LORENZ (60), SCHWABE, VOIGT (50) et CAFFERTY, HACKERMAN (76) indiquant que la dissolution est inhibée par Cl^- , aux concentrations moyennes en ions H^+ et Cl^- .

(iii) aux potentiels élevés, les auteurs admettent également comme processus dominant celui de BOCKRIS.



Le modèle unitaire de BECH-NIELSEN (26) a l'intérêt de prendre en compte l'influence de nombreux facteurs sur la dissolution, dans un très large domaine de composition d'électrolyte. Il est cependant très complexe et difficilement vérifiable expérimentalement au moyen d'un seul type de mesure tel que le relevé de la courbe courant-tension stationnaire, couramment utilisée.

Parmi tous les travaux traitant de la dissolution anodique du fer en milieu chloruré acide, rares sont ceux où est employée la méthode non stationnaire complémentaire de la mesure d'impédance électrochimique ; c'est pourquoi nous nous sommes attachés à mieux définir ses caractéristiques dans un tel milieu.

Basés sur la mesure conjuguée de l'impédance faradique et de la caractéristique I (V) stationnaire, nos travaux apportent une contribution principalement expérimentale à l'étude de la dissolution anodique du fer en solution acide de chlorure, de pH compris entre 0 et 3.

CHAPITRE VI

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DU FER EN SOLUTION ACIDE DE CHLORURE A L'AIDE DE LA CARACTERISTIQUE COURANT-TENSION STATIONNAIRE ET DE L'IMPEDANCE FARADIQUE.

Comme il a été dit précédemment, cette étude (i) (78) a pour objet d'apporter de nouvelles données expérimentales, notamment par la mesure de l'impédance faradique. Dans cette optique, nous n'avons pas cru devoir exploiter nos résultats de façon aussi approfondie que dans la première partie, ce qui serait sorti du cadre de notre thèse.

Nous traiterons d'abord du comportement anodique du fer en solution acide de sulfate additionnée d'ions chlorure en faible quantité. Cette première étude permet en effet de mettre à profit les résultats déjà acquis en milieu sulfate acide seul.

Dans un second temps, nous aborderons l'étude relative au milieu chloruré seul.

(i) initialement définie dans le cadre d'un contrat D.G.R.S.T. (78)

VI.1 Influence de l'ion chlorure en faible concentration sur la dissolution anodique du fer en solution acide de sulfate.

La vitesse de rotation de l'électrode de travail est de 2000t/mn. Nous admettrons qu'à une telle vitesse, l'influence de la diffusion peut être négligée.

L'apport d'ions chlorures en solution d'acide sulfurique de pH = 0 (i) ne modifie pas le potentiel de corrosion du fer ($V_{\text{corr}} = -947\text{mV/E.S.S.}$ (ii)). On constate par contre une augmentation de la résistance de transfert (figure VI-1). Ceci va dans le sens d'un ralentissement de la vitesse de corrosion. Toutefois, la comparaison des diagrammes d'impédance ne permettant pas d'apprécier un changement d'allure, il n'est pas possible d'affirmer que l'ion chlorure agit par simple réduction de la surface active de l'électrode, comme cela a déjà été observé dans le cas de quelques inhibiteurs organiques (11).

Pour approfondir ce point, en solution d'acide sulfurique 1M additionnée de chlorure on a relevé la caractéristique courant-tension et mesuré l'impédance dans le domaine d'activité, pour différentes concentrations en ions Cl^- .

La caractéristique densité de courant-tension se décale vers les potentiels anodiques lorsque la concentration en chlorure augmente (figure VI-2), dans le sens d'une inhibition par Cl^- .

Ce décalage ne se retrouve pas au potentiel de corrosion car la presque totalité de la surface réactionnelle est alors probablement cathodique.

(i) H_2SO_4 (1M), KCl (10^{-2}M).

(ii) Pour l'étude décrite dans ce paragraphe, l'électrode de référence utilisée est celle au sulfate mercurieux en solution saturée de sulfate de potassium.

Cependant le caractère inhibiteur de l'ion Cl^- n'est pas certain puisque apparaît une modification des caractéristiques de l'impédance faradique à partir d'un seuil de concentration en chlorure.

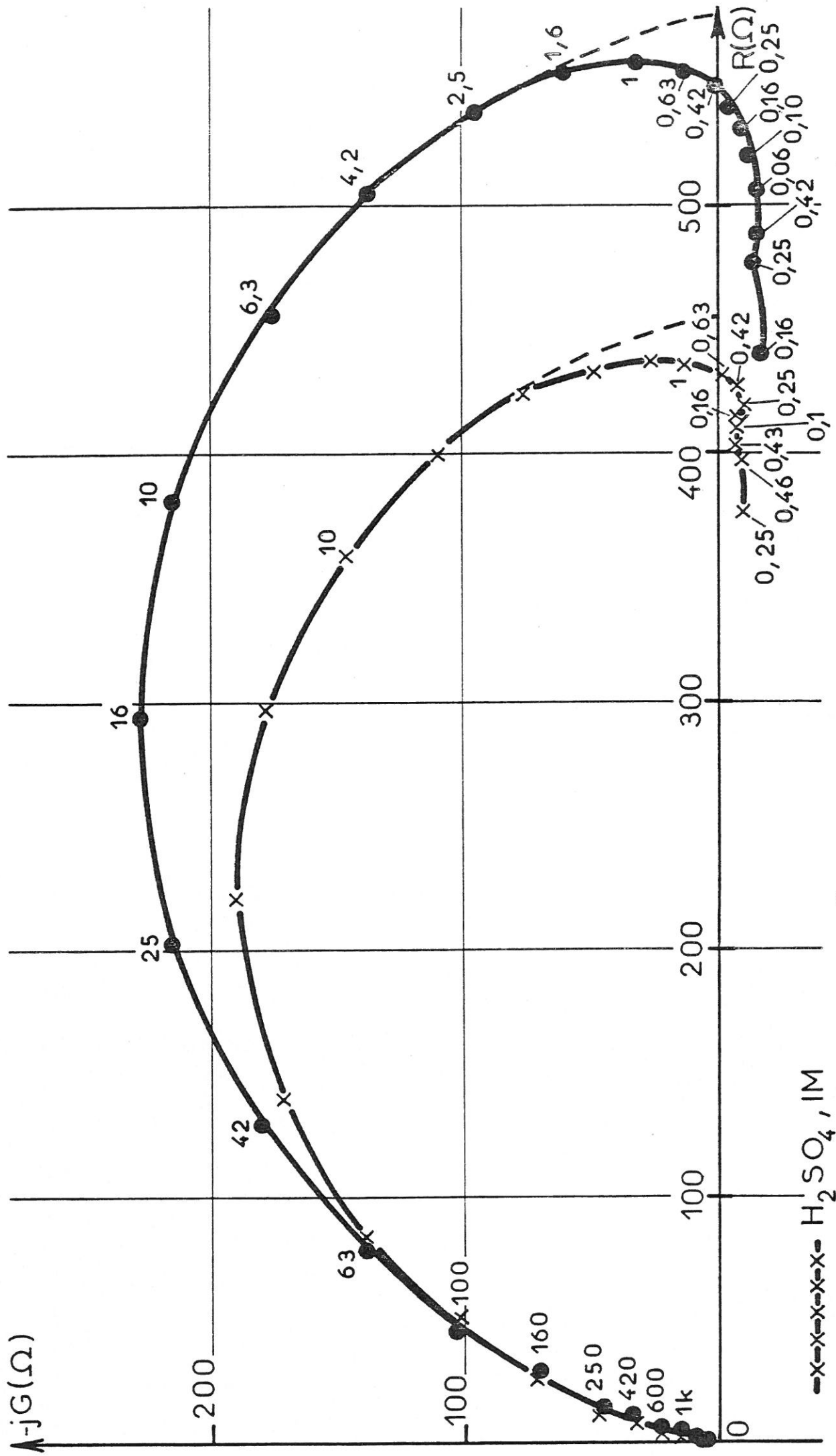
A densité de courant constante, les diagrammes d'impédance obtenus en milieu sulfurique seul et faiblement additionné de chlorure ($(\text{Cl}^-) = 10^{-3}\text{M}$) sont pratiquement identiques. Mais pour une concentration 10^{-2} molaire en chlorure on note les transformations suivantes (i) (figure VI-3) :

- La partie selfique du diagramme d'impédance, de forme allongée, ne présente plus deux boucles distinctes. L'étirement du diagramme semble indiquer que ces boucles subsistent mais en étant moins bien découplées entre elles.
- La variation du produit $R_t \cdot I$ avec le courant est plus faible ; ce produit tend à se stabiliser vers une valeur voisine de 55mV.

D'après le modèle proposé en milieu sulfate acide seul, la perte partielle du caractère catalytique du deuxième chemin réactionnel pourrait expliquer les modifications obtenues en présence de l'ion chlorure (et à $\text{pH} = 0$) ; elle favorise en effet la diminution de la deuxième constante de temps basse fréquence et la moindre augmentation du produit $R_t \cdot I$ avec le courant. Aux faibles densités de courant, le décalage des courbes courant-tension avec la concentration en chlorure semble par ailleurs indiquer un blocage partiel du chemin BOCKRIS.

Ces résultats ont été complétés par des mesures d'impédance effectuées à un pH plus élevé, où en milieu sulfate acide seul le deuxième chemin réactionnel (couplé à celui de BOCKRIS) devient rapidement prédominant avec l'augmentation de la densité de courant.

- (i) A une densité de courant de 100 mA/cm^2 , le diagramme d'impédance obtenu à une concentration 10^{-1} molaire en chlorure est sensiblement le même que celui relatif à la concentration : $(\text{Cl}^-) = 10^{-2}\text{M}$.



—x—x—x—x—x— $H_2SO_4, 1M$
 —●—●—●—●—●— $H_2SO_4, 1M + KCL 10^{-2} M$

FIG. VI-1 Diagrammes d'impédance représentés dans le plan complexe : $(R, -jG)$. Paramètre : fréquence (Hz).

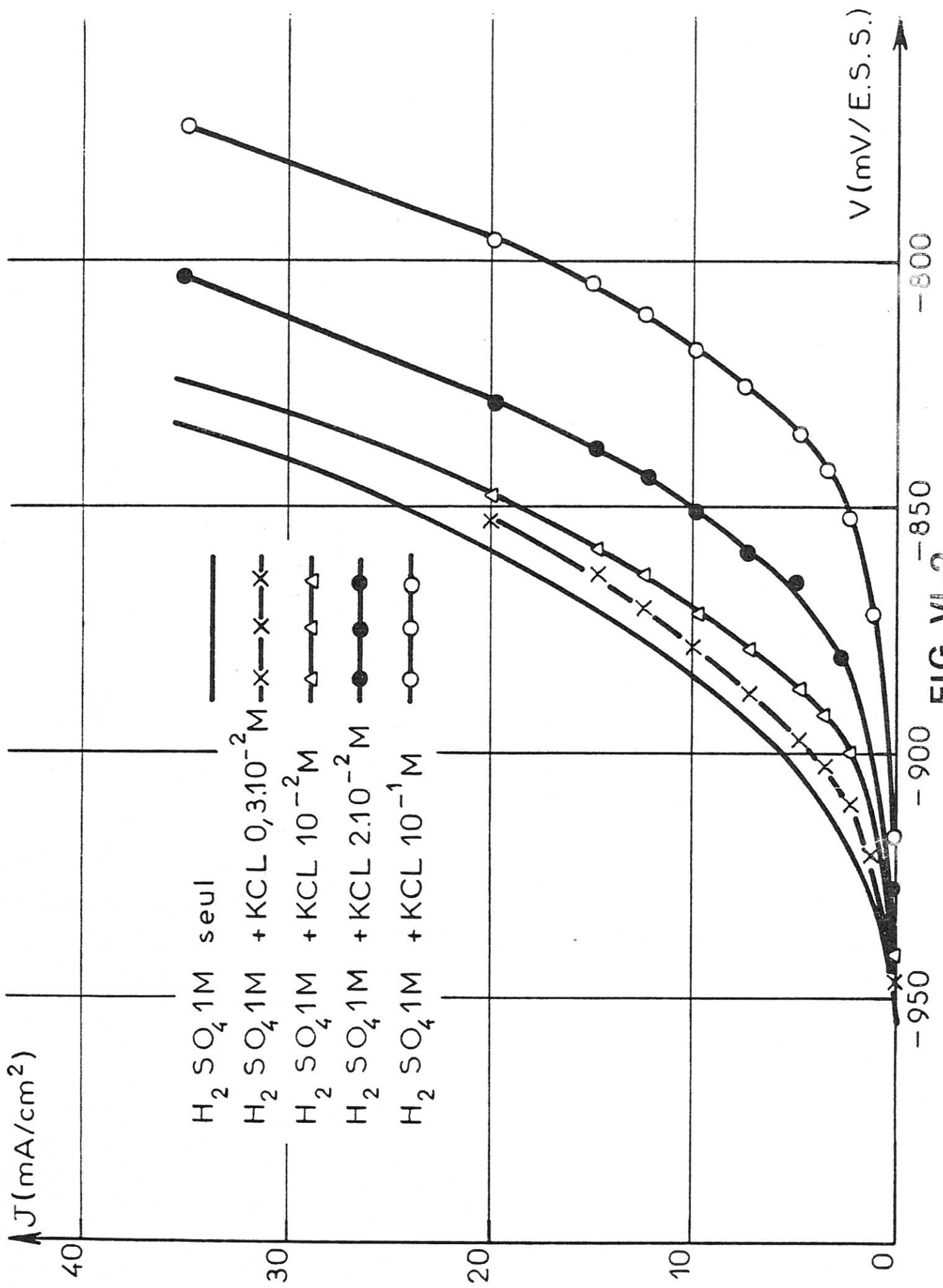
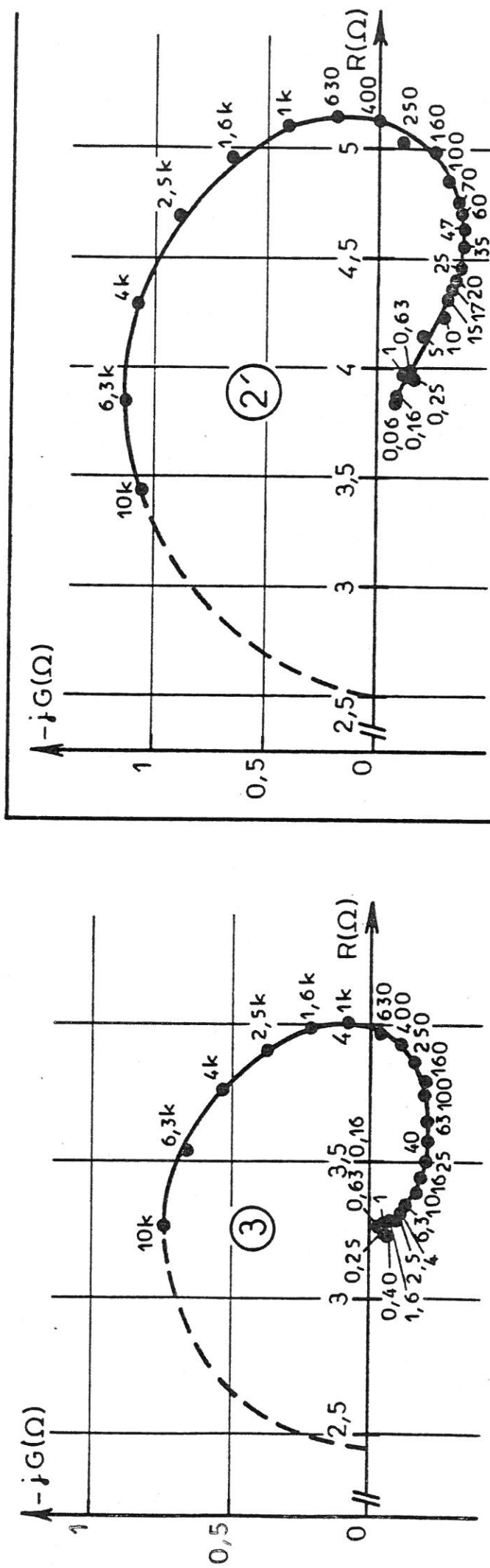
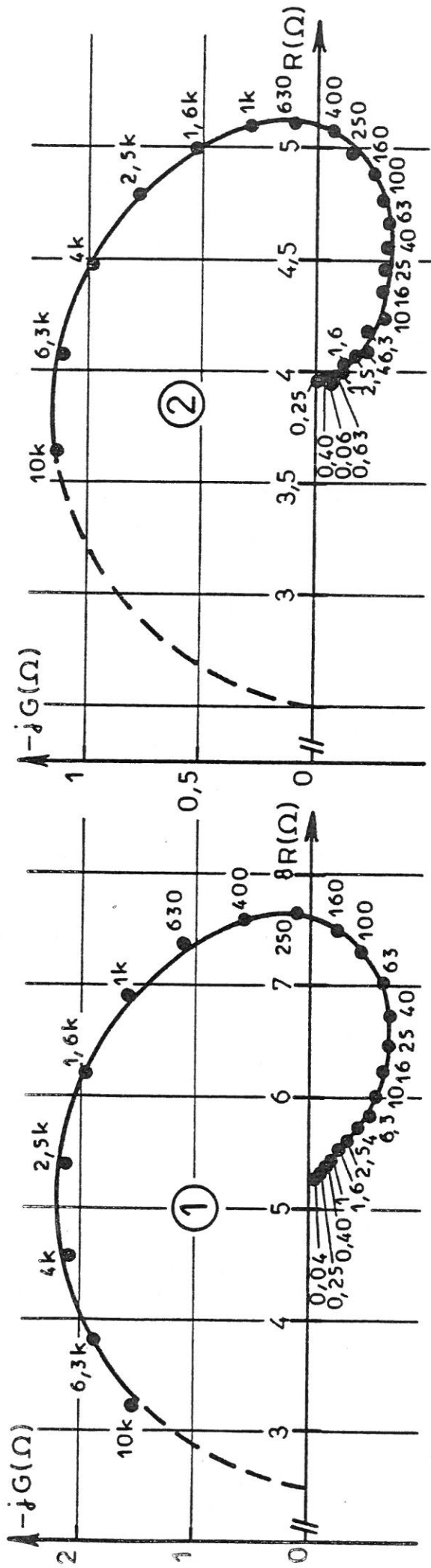


FIG. VI-2



Diagrammes d'impédance représentés dans le plan complexe : (R, -jG). Paramètre : fréquence (Hz).
 xH_2SO_4 (IM) + $yHCl$ (IM) : pH = 0 ;
 (Cl⁻) = 10^{-2} M ; ① J = 45 mA/cm² ; ② J = 100 mA/cm² ; ③ J = 150 mA/cm².
 (Cl⁻) = 10^{-1} M ; ②' J = 100 mA/cm².

FIG. VI-3

La figure VI-4 représente les diagrammes d'impédance obtenus à $\text{pH} = 2,2$ pour des concentrations en chlorure 10^{-3} et 10^{-2} molaire (i).

Il ne nous est pas possible de déterminer avec précision les variations du produit $R_{\tau} \cdot I$ avec le courant, en fonction de la concentration en chlorure, puisque nous observons un désaccord entre la valeur de la résistance d'électrolyte extrapolée à partir de la mesure d'impédance et celles mesurées par une méthode de coupure et par conductimétrie. Néanmoins à courant constant, le produit $R_{\tau} \cdot I$ semble diminuer en valeur relative, même faiblement, avec l'augmentation de la concentration en ion Cl^{-} ; ceci confirme le résultat analogue obtenu à $\text{pH} = 0$.

A une densité de courant de 100 mA/cm^2 (et même pour une concentration 10^{-3} molaire en chlorure) l'apparition d'une boucle capacitive "basse fréquence" suivie d'une partie selfique peut éventuellement s'expliquer dans le cadre du modèle proposé en milieu sulfate par un jeu de paramètres K_i appropriés. Elle révèle toutefois le caractère complexe du rôle perturbateur joué par l'ion chlorure.

(i) La concentration en anions sulfate est de 1M. Nous avons utilisé des solutions d'acide sulfurique (1M) et de sulfate de sodium (1M) additionnées de chlorure de sodium.

VI.2 Etude expérimentale de la dissolution anodique du fer en milieu chloruré seul (i)

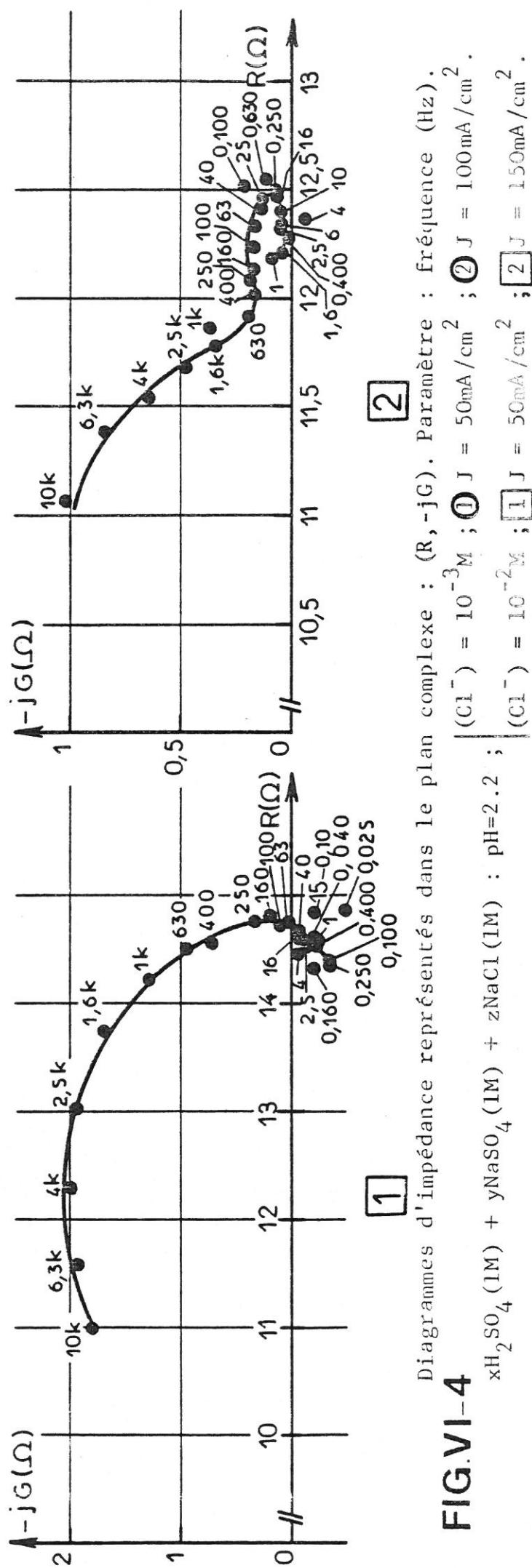
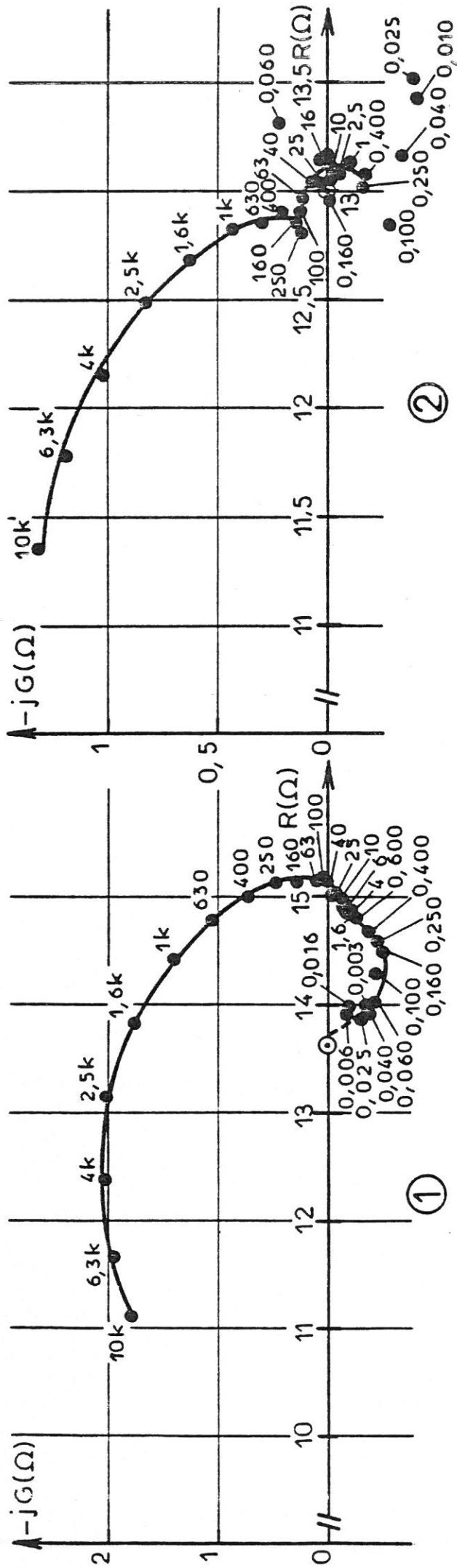
VI.2.1 Mesures au potentiel de corrosion.

A concentration constante en chlorure ($(\text{Cl}^-) = 1\text{M}$) et pour différents pH ($0 \leq \text{pH} \leq 3$) les pertes de poids au potentiel de corrosion sont approximativement multipliées par dix (ii) si la solution dans laquelle plonge l'échantillon immobile est agitée. Des mesures d'impédance, effectuées au potentiel de corrosion à $\text{pH} = 2$ avec la technique de l'électrode tournante, confirment cette influence des phénomènes de transport sur la corrosion : la résistance de transfert diminue d'un facteur dix lorsque la vitesse de rotation passe de 40 à 2000 t/mn (iii) (figures VI-5 et VI-6).

Comparativement au milieu sulfate acide, la perte de poids au potentiel de corrosion est réduite d'un facteur dix environ en solution acide de chlorure, à concentration égale en anion de l'acide :

T = 25°C, barbotage d'argon, solution non agitée, surface $\sim 1,3 \text{ cm}^2$.	
Solution	$\Delta m \text{ (mg/h/cm}^2\text{)}$
$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (1M)}$	0,48
HCl (1M)	0,05

- (i) Des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de notre D.E.A. (79) sont repris dans cette étude.
- (ii) excepté à $\text{pH} = 0$.
- (iii) Le produit $R_t \cdot I_{\text{corr}}$, où I_{corr} est obtenu par mesure de pertes de poids, est indépendant de la vitesse de rotation (en admettant que les conditions hydrodynamiques imposées lors de la mesure de perte de poids, solution non agitée - solution agitée, sont semblables à celles imposées pour la mesure d'impédance : $\Omega = 40 - 2000\text{t/mn}$). Sa valeur approximative est de 90mV.



Diagrammes d'impédance représentés dans le plan complexe : $(R, -jG)$. Paramètre : fréquence (Hz).
 $xH_2SO_4(1M) + yNaSO_4(1M) + zNaCl(1M) : pH=2.2 ; \left[Cl^- \right] = 10^{-3}M ; \textcircled{1} J = 50mA/cm^2 ; \textcircled{2} J = 100mA/cm^2 ; \left[Cl^- \right] = 10^{-2}M ; \boxed{1} J = 50mA/cm^2 ; \boxed{2} J = 150mA/cm^2 .$

FIG.VI-4

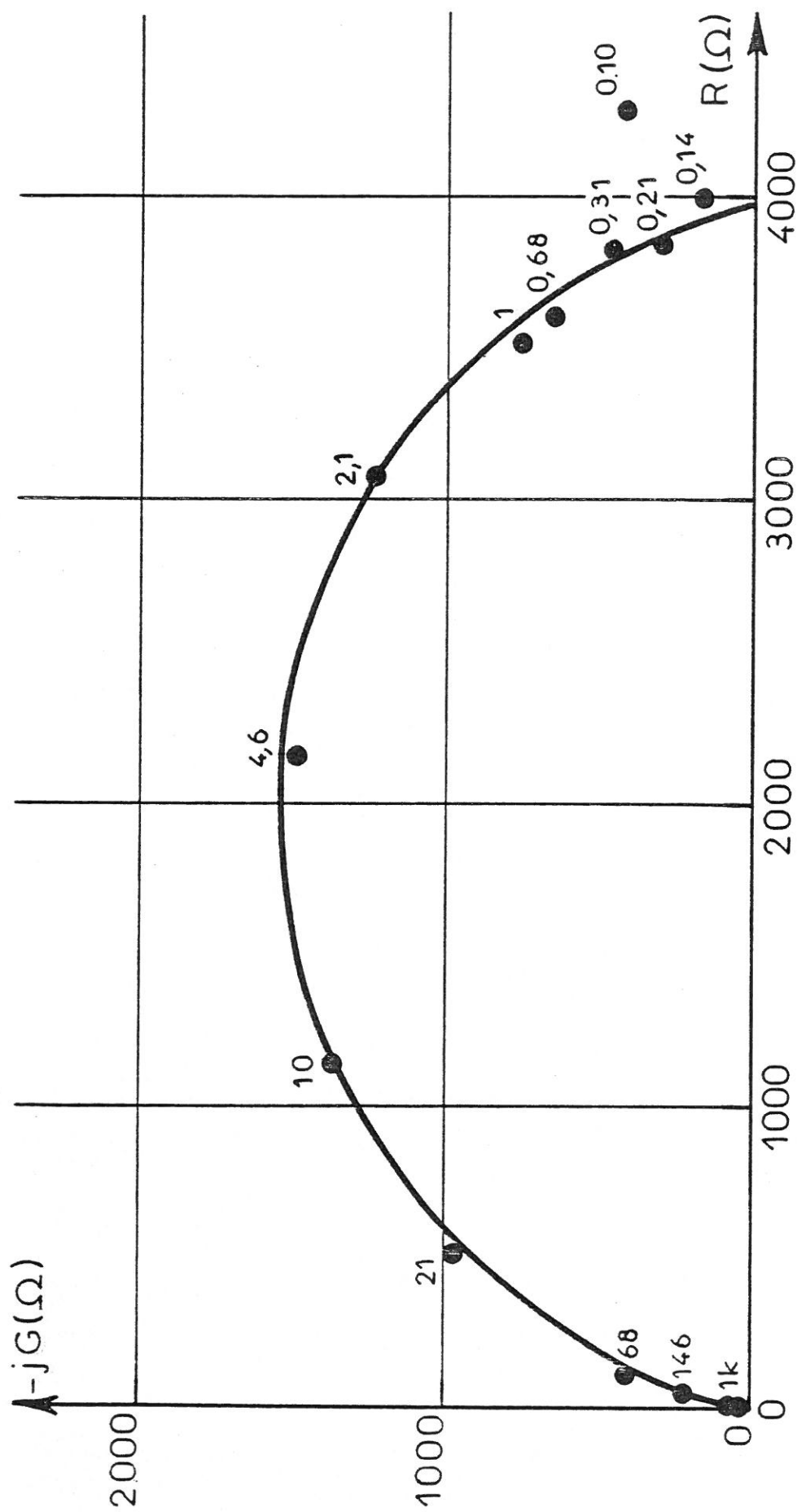


Diagramme d'impédance représenté dans le plan complexe : $(R, -jG)$. Paramètre : fréquence (Hz).

x HCl = yNaCl : pH = 2 ; $J = 0$; $\Omega = 40$ t/min.

FIG. VI-5

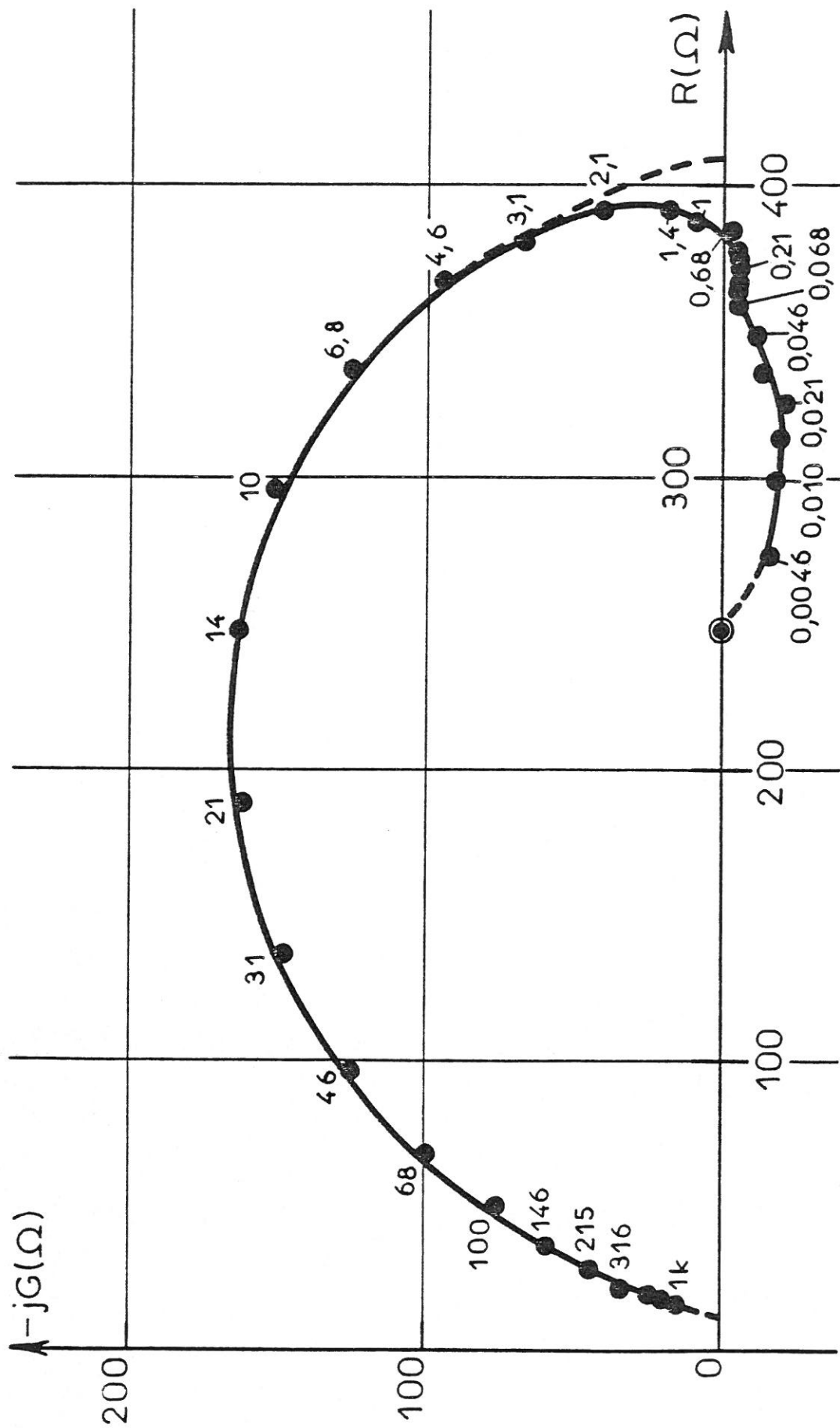


Diagramme d'impédance représenté dans le plan complexe : $(R, -jG)$. Paramètre : fréquence (Hz).

$x\text{HCl} = y\text{NaCl}$: pH = 2 ; $J = 0$; $\Omega = 2000$ t/mn.

FIG. VI-6

A pH constant en milieu chloruré, la perte de poids est une fonction décroissante de la concentration en chlorure (figure VI-7). Sa variation en fonction du pH, à concentration constante en ion Cl^- , est plus complexe (figure VI-8).

VI.2.2 Caractéristique courant-tension.

La vitesse de rotation de l'électrode de travail est de 2000t/mn. Cependant, il ne semble pas qu'à une telle vitesse l'influence du transport soit entièrement éliminée. En effet aux forts courants à pH = 1, une variation de la vitesse de rotation au voisinage de 2000t/mn provoque une légère modification du courant, en régime potentiostatique (i) (80).

Influence du pH.

La figure VI-9 représente, en coordonnées semi-logarithmiques, les courbes densité de courant-tension relatives à différentes valeurs de pH pour une concentration constante en chlorure : $(\text{Cl}^-) = 1\text{M}$.

La valeur limite du pH est fixée à 3, car au-delà de cette valeur des variations sensibles du pH sont observées au cours de l'électrolyse. Le potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel en solution saturée de KCl, comme pour tout le reste de l'étude. Par rapport à un simple tracé point par point de la caractéristique courant-tension, la méthode potentiocinétique utilisée favorise une dissolution plus régulière de l'électrode. Les conditions sont quasi-stationnaires lorsque l'allure de la courbe ne dépend pratiquement pas de la vitesse de tracé. Ce tracé potentiocinétique met par ailleurs en évidence un phénomène d'hystérésis ne disparaissant qu'aux moyennes densités de courant (figure VI-10).

(i) Les paliers de diffusion obtenus par KUO et LANDOLT (80) en solution acide de chlorure correspondent à de très fortes densités de courant.

Les courbes de la figure VI-9 sont sensiblement linéaires et parallèles pour les faibles densités de courant, comme celles de la figure III-1 ; elles se décalent cependant vers les potentiels ^{anodiques} ~~cathodiques~~ ($\Delta V \sim 50$ mV). Aux fortes densités de courant, les asymptotes relatives aux deux milieux sont très voisines.

Influence de la concentration en chlorure.

La figure VI-11 représente les courbes densités de courant-tension obtenues à différentes concentrations en chlorure pour un pH constant et égal à 1.

Dans le cas où la résistance d'électrolyte, R_e , est de valeur élevée (i), la chute ohmique $R_e \cdot I$ est partiellement compensée dans le circuit de polarisation (figure II-2). Les potentiels rapportés sur la figure VI-11 sont alors corrigés du terme de chute ohmique résiduelle.

Bien que le relevé des courbes soit délicat aux faibles concentrations en chlorure (notamment pour $(Cl^-) = 0,1M$, où le courant est lent à atteindre sa valeur stationnaire et où un phénomène d'hystérésis se manifeste même aux fortes densités de courant), on décèle cependant une influence de la concentration en ion Cl^- sur le processus de dissolution anodique.

VI.2.3. Impédance faradique.

A différentes densités de courant, pour un pH et une concentration en chlorure donnés, nous avons mesuré les variations de l'impédance faradique en fonction de la fréquence.

Les figures VI-12 et VI-13 représentent les diagrammes d'impédance respectivement obtenus à $pH = 0$ et $pH = 1$, pour une même concentration en chlorure : $(Cl^-) = 1M$.

(i) ce qui se produit pour une concentration 0,1 molaire en chlorure : $R_e \sim 20 \Omega$.

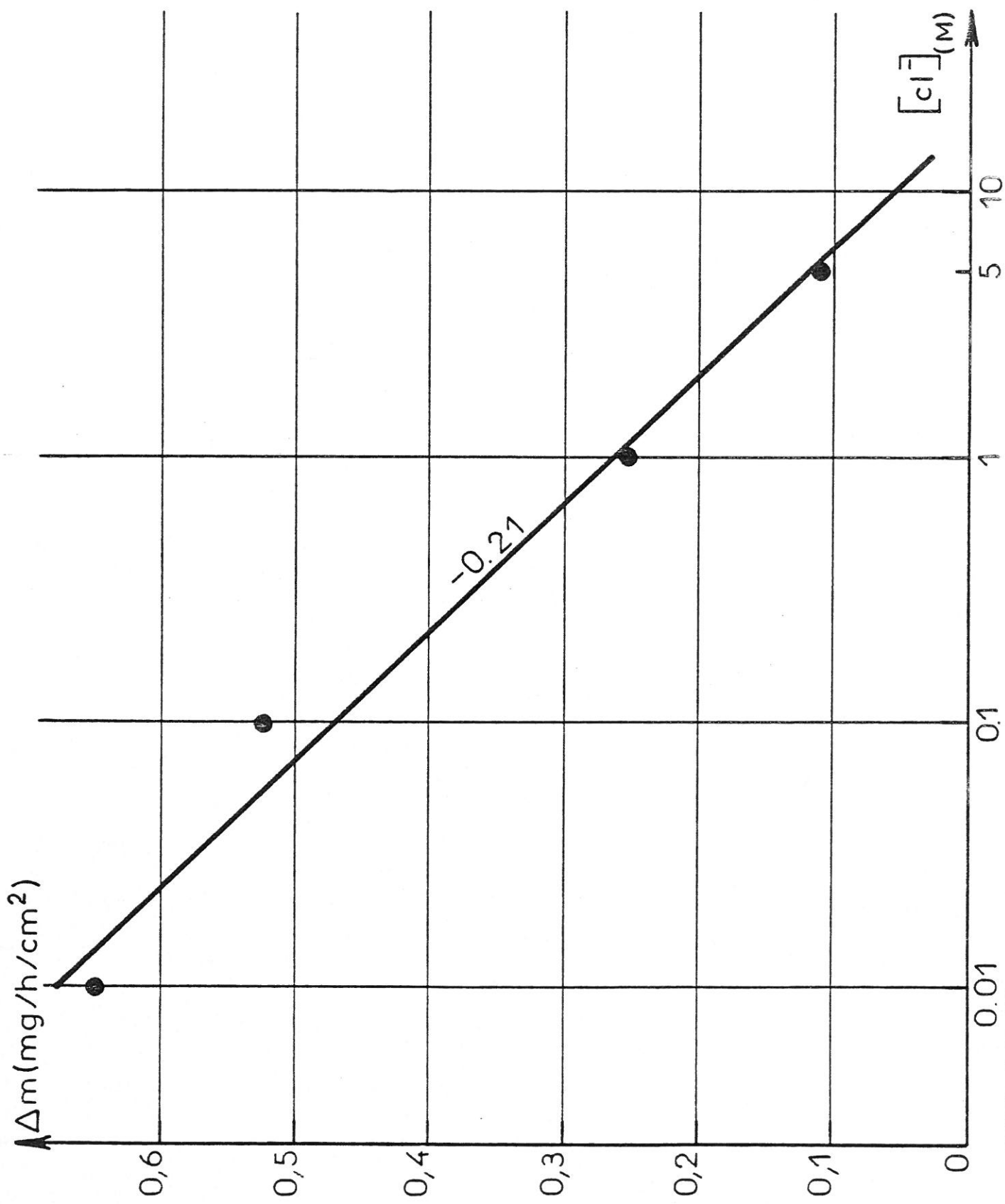


FIG. VI-7 x_{HCl} (X) + y_{NaCl} (Y) : pH = 2 ; J = 0 ; solution désaérée et agitée.

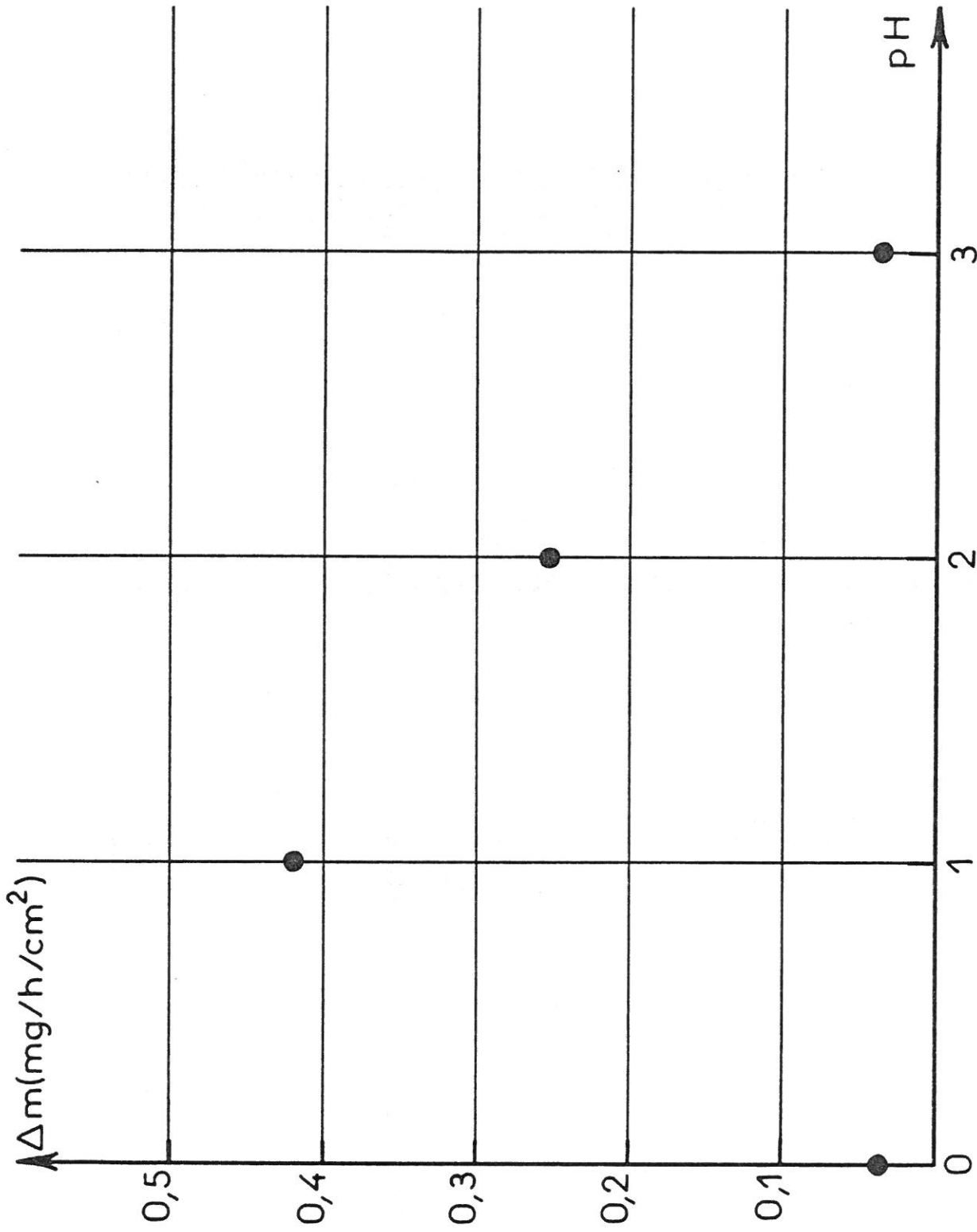


FIG. VI-8 $x\text{HCl (IM)} + y\text{NaCl (IM)}$: $J = 0$; solution désaérée et agitée.

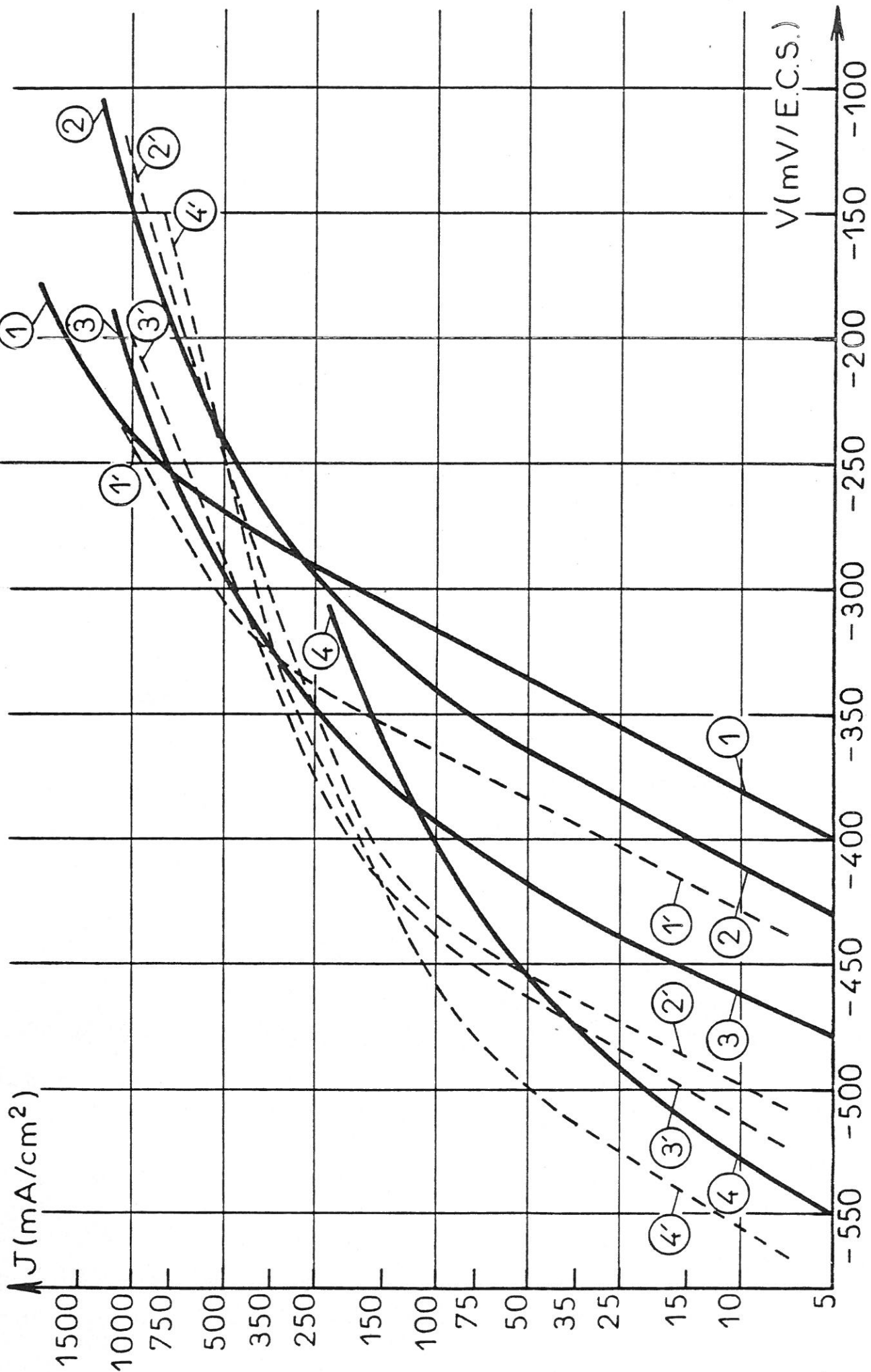
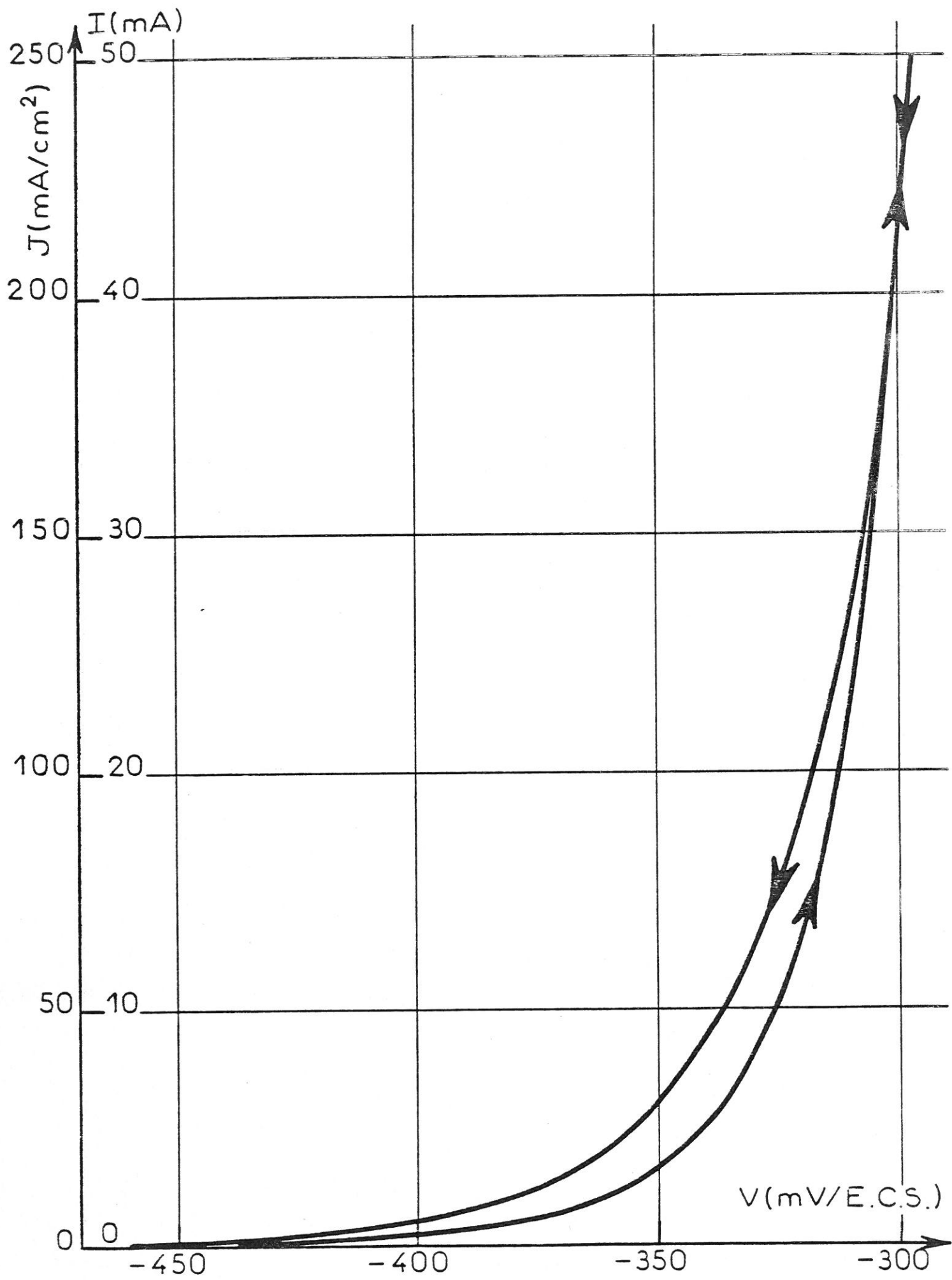


FIG. VI-9 - Influence du pH.
 x HCl (1M) + y NaCl (1M) : ① pH = 0; ② pH = 1; ③ pH = 2; ④ pH = 3.
 x' H₂SO₄ (1M) + y' Na₂SO₄ (1M) : ①' pH = 0; ②' pH = 1; ③' pH = 2; ④' pH = 3.



HCl(1M) : pH=0 ;

résistance d'électrolyte résiduelle : 0,1 Ω

FIG. VI-10

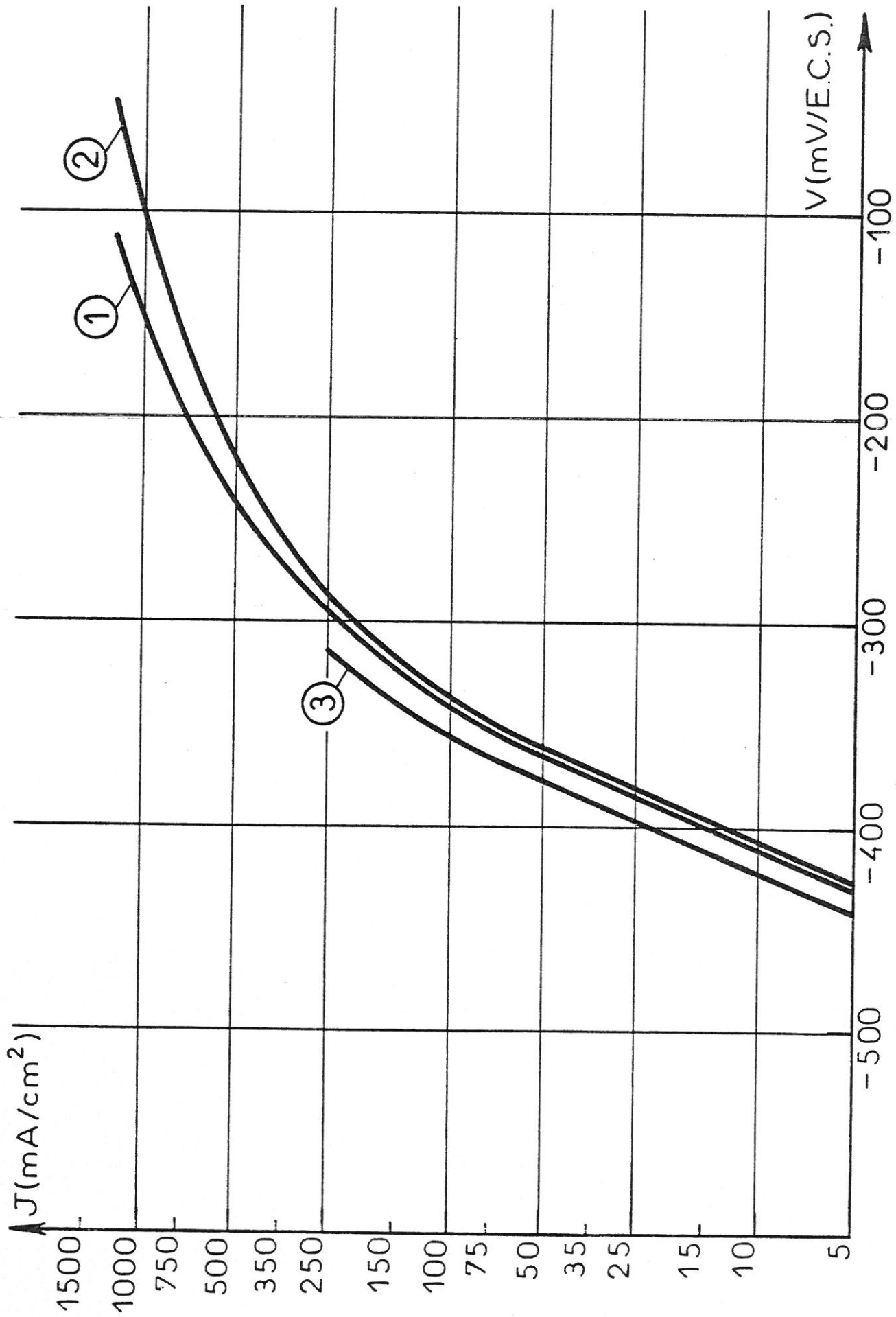


FIG. VI-11 - Influence de la concentration en chlorure: (X).
 \propto HCl(X) + y NaCl(X) : pH=1; ①(X)=1M; ②(X)=0,5M; ③(X)=0,1M.

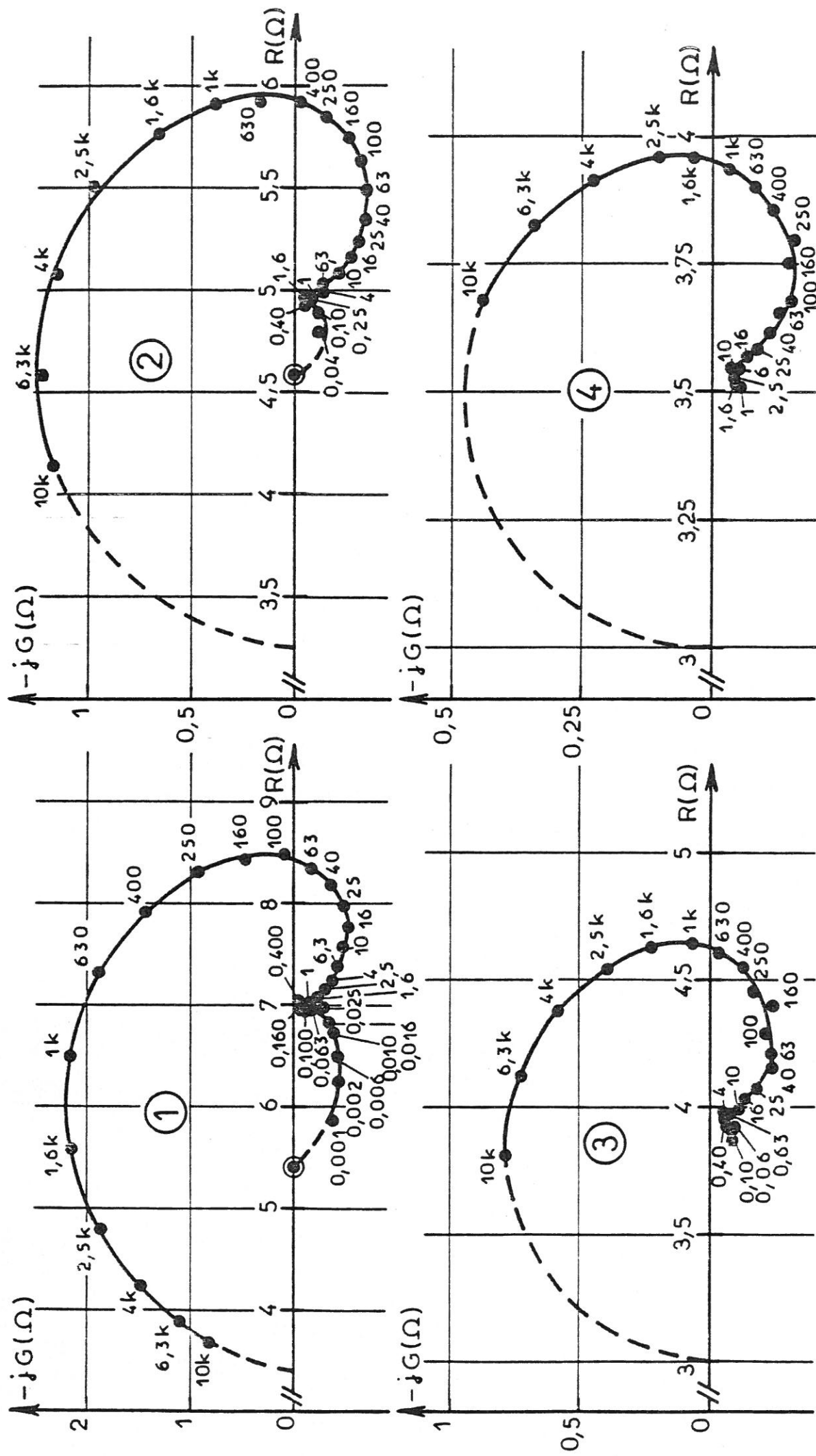


FIG. VI-12

Diagramme d'impédance représenté dans le plan complexe : $(R, -jG)$. Paramètre : fréquence (Hz).

x HCl (IM) + yNaCl (IM) : pH = 0 ; ① $J = 50 \text{ mA/cm}^2$; ② $J = 100 \text{ mA/cm}^2$; ③ $J = 150 \text{ mA/cm}^2$; ④ $J = 250 \text{ mA/cm}^2$

Produit $R_t \cdot I$

Le produit $R_t \cdot I$ est sensiblement constant à $\text{pH} = 0$ pour des densités de courant comprises entre 25 et 250 mA/cm^2 . Sa valeur est voisine de 50 mV. À $\text{pH} = 1$, malgré une plus grande incertitude sur la valeur de la résistance d'électrolyte, le produit $R_t \cdot I$ varie avec le courant. Cependant, sa valeur ne semble pas dépasser 60 mV (pour le même domaine de densités de courant que précédemment).

Constantes de temps faradiques.

On observe, aussi bien à $\text{pH} = 0$ qu'à $\text{pH} = 1$, l'existence de deux constantes de temps faradiques (en plus de celle associée à la capacité de double couche électrochimique). Les boucles selfiques associées sont obtenues à des fréquences plus basses que dans le cas du milieu sulfate acide seul, surtout pour la boucle basse fréquence. À $\text{pH} = 0$, la première constante de temps τ_1 est supérieure d'un facteur multiplicatif 1,8 à celle trouvée en solution acide de sulfate. La loi de variation : $1/\tau_1 = f(J)$ est sensiblement linéaire aux deux pH étudiés, la pente étant une fonction décroissante du pH .

Les données électrochimiques obtenues par des méthodes stationnaires en solution acide de chlorure présentent un certain nombre de points communs avec celles obtenues en milieu sulfate acide. Les valeurs de la pente de Tafel $(\frac{\delta \log J}{\delta V})_{\text{pH}}$ sont voisines dans les deux milieux, aux faibles et fortes densités de courant ; il en est de même pour les valeurs de l'ordre de réaction par rapport à OH^- $(\frac{\delta \log J}{\delta \text{pH}})_V$ (figures III-3.1 et VI-14.1). Les diagrammes d'impédance montrent par ailleurs certaines analogies entre les deux milieux : dans les deux cas, l'impédance faradique selfique aux faibles densités de courant est caractérisée par deux constantes de temps τ_1 et τ_2 , la loi de variation $1/\tau_1 = f(J)$ étant linéaire à bas pH.

Certains résultats expérimentaux révèlent néanmoins le rôle spécifique joué par l'ion chlorure. Les mesures effectuées au potentiel de corrosion montrent son caractère inhibiteur. Cependant, son action ne se limite pas à une simple réduction de la surface active de l'électrode, il participe directement au processus de dissolution : l'existence d'un ordre de réaction par rapport à Cl^- en est la preuve. Cet ordre de réaction est négatif aux faibles densités de courant (figure VI-14.2), en accord avec le décalage anodique des courbes courant-tension par rapport à celles du milieu sulfate acide. Comparativement à ce milieu, la mesure d'impédance montre que la variation du produit $R_t \cdot I$ en fonction du courant est plus faible et les constantes de temps faradiques plus élevées (i).

Ces quelques résultats électrochimiques apportent une contribution à l'étude du comportement anodique du fer en milieu chloruré acide et soulignent simultanément le rôle complexe joué par l'ion chlorure. La compréhension plus approfondie du mécanisme électrochimique de dissolution du fer dans un tel milieu nécessiterait des travaux complémentaires dans de plus larges domaines de polarisation et de concentration en ions H^+ et Cl^- .

(i) La boucle très basse fréquence pourrait éventuellement être associée à la désorption de l'ion Cl^- .

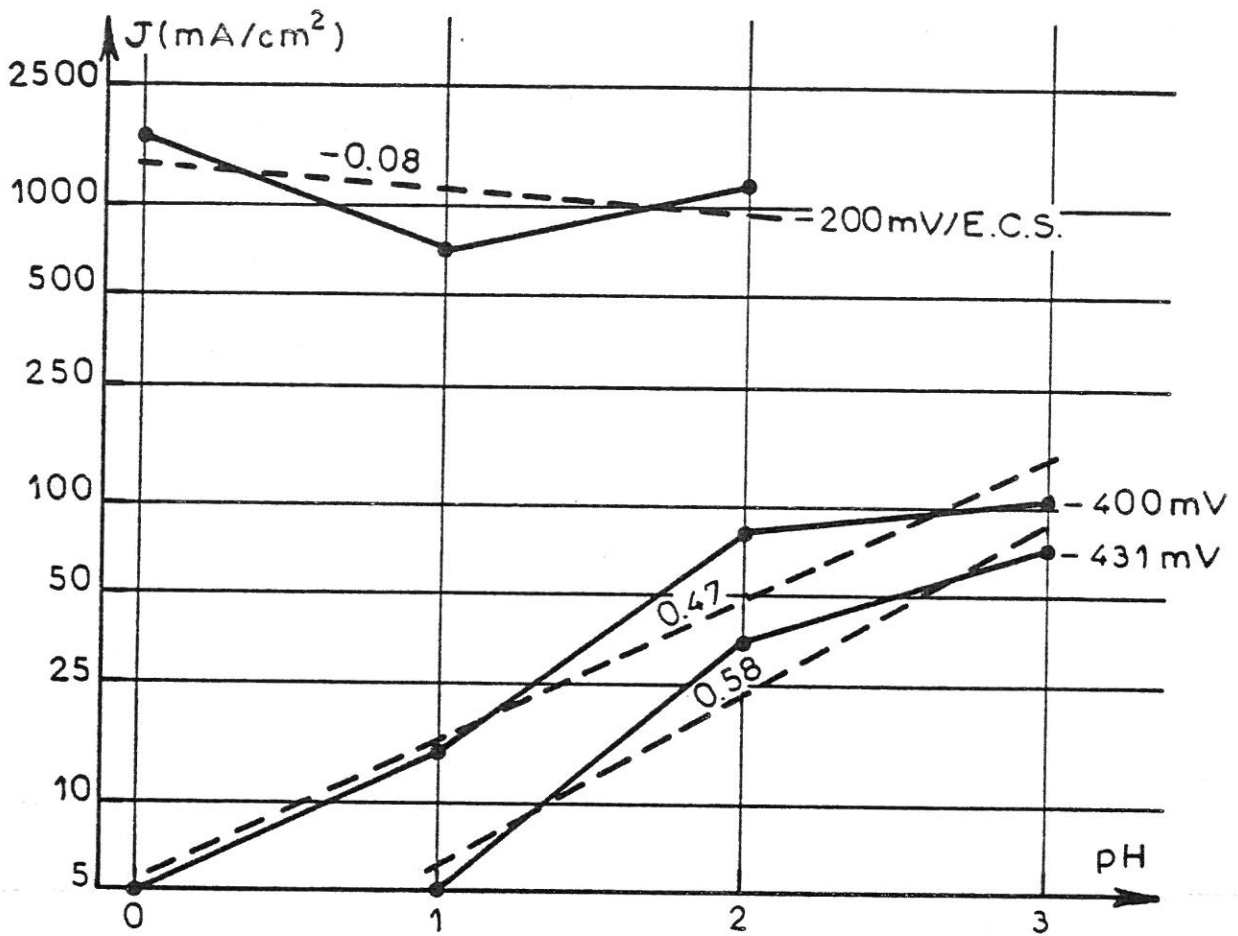


FIG. VI-14.1

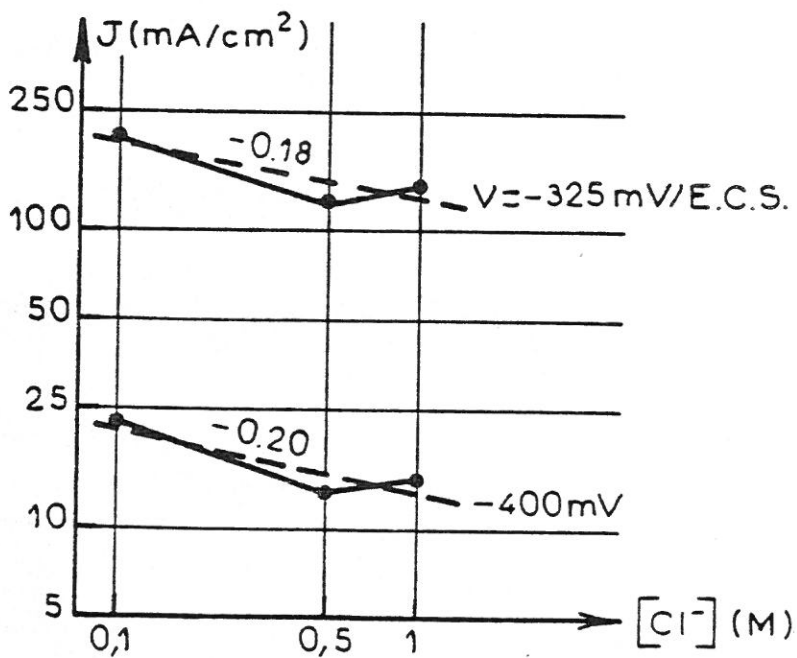


FIG. VI-14.2

Conclusion

La connaissance de paramètres déterminant la cinétique réactionnelle de dissolution anodique du fer en solution acide a été apportée par la mesure de l'impédance faradique associée au relevé de la courbe de polarisation I (V).

Les résultats obtenus en solution acide de sulfate nous ont permis de proposer un modèle réactionnel de dissolution. L'existence d'ordres de réaction par rapport au pH et à la concentration totale en anions HSO_4^- , SO_4^{2-} , les variations en fonction du courant de l'impédance faradique, caractérisée par au-moins deux constantes de temps, peuvent s'interpréter par un mécanisme à deux chemins parallèles couplées. Celui-ci met en jeu deux intermédiaires de réaction adsorbées : FeOH et $\text{Fe}(\text{OH})_2^-$, ce dernier se comportant comme un catalyseur. Le modèle proposé fait appel à des relations connues (isotherme d'adsorption de Langmuir, loi de Tafel) et suppose en outre une réaction chimique activée par le potentiel. Un tel mécanisme n'est satisfaisant que dans le domaine d'activité du fer ; lorsque la tension anodique devient importante il faut en effet tenir compte des réactions de passivation.

Ce modèle a été obtenu dans un certain domaine de pH, mais il semble déjà qu'il puisse être complété et étendu à un domaine plus large.

Dans l'étude de la dissolution anodique du fer en solution acide de chlorure, nous avons pu apporter de nouvelles données expérimentales, notamment par la mesure de l'impédance faradique. Les résultats obtenus montrent certaines analogies avec le comportement du fer en milieu sulfate ; l'ion chlorure intervient pourtant de manière spécifique.

A condition de compléter les données électrochimiques dans un plus grand domaine de polarisation et de concentration en ions H^+ et Cl^- , la mesure conjuguée de l'impédance faradique et de

la courbe de polarisation $I(V)$ devrait permettre d'accéder, comme dans le cas du milieu sulfate, au mécanisme de dissolution anodique du fer en solution acide de chlorure.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) B.N. KABANOV, R.H. BURSTEIN, A.N. FRUMKIN - Kinetics of electrode processes on the iron electrode.
Discuss. Faraday Soc. (1947), 1, 259.
- (2) K.F. BONHOEFFER, W. JENA - Über das elektromotorische Verhalten von Eisen.
Z. Elektrochem. (1951), 55, 151.
- (3) K.F. BONHOEFFER, K.E. HEUSLER - Abhängigkeit der anodischen Eisenauflösung von der Säurekonzentration.
Z. Phys. Chem., N.F. (1956), 8, 390.
- (4) M. STERN, R.M. ROTH - Anodic behavior of iron in acid solutions.
J. Electrochem. Soc. (1957), 104, 390.
- (5) K.F. BONHOEFFER, K.E. HEUSLER - Bemerkung über die anodische Auflösung von Eisen.
Z. Elektrochem. (1957), 61, 122.
- (6) K.E. HEUSLER - Der Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf das elektrochemische Verhalten des aktiven Eisens in sauren Lösungen.
Der Mechanismus der Reaktion $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e^-$.
Z. Elektrochem (1958), 62, 582.
- (7) J. O'M. BOCKRIS, D. DRAZIC, A.R. DESPIC - The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron.
Electrochim. Acta (1961), 4, 325.
- (8) J.O'M. BOCKRIS, H. KITA - Analysis of galvanostatic transients and application to the iron electrode reaction.
J. Electrochem. Soc. (1961), 108, 676.
- (9) J. O'M. BOCKRIS, D. DRAZIC - The kinetics of deposition and dissolution of iron : effect of alloying impurities.
Electrochim. Acta (1962), 7, 293.

- (10) E.J. KELLY - The active iron electrode.
J. Electrochem. Soc. (1965), 112, 124.
- (11) Ph. MOREL - Contribution à l'étude des mécanismes de dissolution du fer, du nickel et du chrome, par l'analyse des courbes de polarisation anodique.
Thèse, Paris (1968), n° C.N.R.S. A.O. 2346.
- (12) M. KEDDAM - Contribution à l'étude du mécanisme de la dissolution anodique par analyse de l'impédance faradique.
Thèse, Paris (1968), n° C.N.R.S. A.O. 2192.
- (13) G. EICKORN, W.J. LORENZ - Über den Zusammenhang zwischen Metall-Subgefüge und dem anodischen Auflösungsmechanismus des Eisens in sauren Lösungen.
Naturwiss. (1965), 52, 618.
- (14) W.J. LORENZ, G. EICKORN - Einfluss des Subgefüges auf den Mechanismus der anodischen Eisenauflösung in sauren Lösungen.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. (1966), 70, 99.
- (15) W.J. LORENZ, G. EICKORN, C. MAYER - Über den Einfluss von Sulfationen auf die Kinetik der anodischen Eisenauflösung in sauren Lösungen.
Corrosion Sci. (1967), 7, 357.
- (16) K. SCHWABE, C. VOIGT - Über den Einfluss von Neutralsalzen auf die Kinetik der Fe-Korrosion.
Werkstoffe und Korros. (1965), 16, 125.
- (17) G.M. FLORIANOVICH, L.A. SOKOLOVA, Ya. M. KOLOTYRKIN -
On the mechanism of the anodic dissolution of iron in acid solutions.
Electrochim. Acta (1967), 12, 879.
- (18) D. GEANA, A.A. EL MILIGY, W.J. LORENZ - Zur anodischen Auflösung von Reineisen im Bereich zwischen aktivem und passivem Verhalten.
Corrosion Sci. (1973), 13, 505.

- (19) H. NORD, G. BECH-NIELSEN - The anodic dissolution of iron-III. Coverage on iron in the active and passive states in acid carboxylate solutions.
Electrochim. Acta (1971), 16, 849.
- (20) G. BECH-NIELSEN - Pseudo-consecutive transition between parallel reaction paths exemplified by the iron electrode in aqueous, slightly to strongly acid media.
Electrochim. Acta (1973), 18, 671.
- (21) B.E. CONWAY - Theory and principles of electrode processes.
Ronald Press, New-York (1965), 109.
- (22) A. CAPRANI - Elaboration d'un modèle réactionnel de dissolution et de passivation du titane dans les solutions sulfuriques fluorées.
Thèse, Paris (1974), n° C.N.R.S. A.O. 10144.
- (23) D. GEANA, A.A. EL MILIGY, W.J. LORENZ - Galvanostatic and potentiostatic measurements on iron dissolution in the range between active and passive state.
Corrosion Sci. (1974), 14, 657.
- (24) A.A. EL MILIGY, D. GEANA, W.J. LORENZ - A theoretical treatment of the kinetics of iron dissolution and passivation.
Electrochim. Acta (1975), 20, 273.
- (25) J. BESSONE, L. KARAKAYA, P. LORBEER, W.J. LORENZ - the kinetics of iron dissolution and passivation.
Electrochim. Acta (1977), 22, 1147.
- (26) G. BECH-NIELSEN - The anodic dissolution of iron-VII
A detailed kinetic model for the two coupled, parallel anodic reactions.
Electrochim. Acta (1976), 21, 627.
- (27) B. BECHET, I. EPELBOIN, M. KEDDAM - New data from impedance measurements concerning the anodic dissolution of iron in acidic sulphuric media.
J. Electroanal. Chem. (1977), 76, 129.

- (28) W. SCHWENK - Die Bestimmung des Potentials stromdurchflossener Elektroden mit besonderer Berücksichtigung der Anwendung beim kathodischen Korrosionsschutz.
Werkstoffe und Korros. (1962), 13, 212.
- (29) C. GABRIELLI - Régulation et analyse des systèmes à états stationnaires multiples. Application à l'identification des processus de passivation électrochimique du fer.
Thèse, Paris (1973), n° C.N.R.S. A.O.8060.
- (30) M. KSOURI - Influence des intermédiaires de réaction sur la croissance électrolytique du zinc.
Thèse, Paris (1975), n° C.N.R.S. A.O. 11014.
- (31) H. TAKENOUTI - Utilisation des mesures d'impédance faradique à l'étude du mécanisme électrochimique de la corrosion du fer et de son inhibition.
Thèse, Paris (1971).
- (32) I. EPELBOIN, M. KEDDAM - Faradaic impedances : diffusion impedance and reaction impedance.
J. Electrochem. Soc. (1970), 117, 1052.
- (33) I. EPELBOIN, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, - Inhibition de la dissolution anodique du fer en présence de certains inhibiteurs de corrosion.
Ann. Univ. Ferrara, N.S. (1970), Sez. V, supp. 5, 237.
- (34) I. EPELBOIN, Ph. MOREL, H. TAKENOUTI - Corrosion inhibition and hydrogen adsorption in the case of iron in a sulfuric aqueous medium.
J. Electrochem. Soc. (1971), 118, 1282.
- (35) S. BARNART - Corrosion kinetics of iron in acid sulfate solutions.
Effects of impurities in the metal.
J. Electrochem. Soc. (1972), 119, 812.

- (36) G. BECH-NIELSEN - The anodic dissolution of iron - V.
Some observations regarding the influence of cold working
and of annealing on the two anodic reactions of the metal
Electrochim. Acta (1974), 19, 821.
- (37) D. GILROY, B.E. CONWAY - Kinetic theory of inhibition and
passivation in electrochemical reactions.
J. Phys. Chem. (1965), 69, 1259.
- (38) I. EPELBOIN, M. KEDDAM - Kinetics of formation of primary
and secondary passivity in sulphuric aqueous media.
Electrochim. Acta (1972), 17, 177.
- (39) I. EPELBOIN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI - A
model of the anodic behaviour of iron in sulphuric acid medium.
Electrochim. Acta (1975), 20, 913.
- (40) M. SEO, N. SATO - Dissolution of hydrous metal oxides in
acid solutions.
Boshoku Gijutsu (1975), 24, 399.
- (41) W. LORENZ, G. SALIE - Reaktionsschritte der electrochemis-
chen Phasengrenzreaktion.
Z. Phys. Chem. N.F. (1961), 29, 390.
- (42) W.J. PLIETH, K.J. VETTER - Unterscheidbarkeit und Ladungs-
zustand adsorbierter reduzierter und oxydierter Redoxkom-
ponenten.
Z. Phys. Chem. N.F. (1968), 61, 282.
- (43) D. SCHUHMAN, R. BENNES, P. VANEL, D. BELLOSTAS - The
behaviour of allyl thiourea at a mercury-solution interface
as an example of adsorption in several states with partial
electron transfer.
J. Electroanal. Chem. (1979), 101, 73.
- (44) A. CAPRANI - Application to electrochemistry of a kinetic
model for the renewal of the elements of a set leading to
stable space segregations.
Appl. Surface Sci. (1978), 2, 13.

- (45) O.R. MATTOS -Thèse en cours Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie, Paris VI.
- (46) I. EPELBOIN, M. KEDDAM, O.R. MATTOS, H. TAKENOUTI - The dissolution and passivation of Fe and Fe - Cr alloys in acidified sulphate medium : influences of pH and Cr content. Corrosion Sci. (1979), 19, 1105.
- (47) R.A. LEGAULT, S. MORI, H.P. LECKIE - An electrochemical-statistical study of the effect of chemical environment on the corrosion behavior of mild steel. Corrosion-NACE (1970), 26, 121.
- (48) R.A. LEGAULT, S. MORI, H.P. LECKIE - An electrochemical-statistical study of mild steel corrosion inhibition in oxygen containing environments. Corrosion-NACE (1971), 27, 418.
- (49) S.E. TRAUBENBERG, R.T. FOLEY - The influence of chloride and sulfate ions on the corrosion of iron in sulfuric acid. J. Electrochem. Soc. (1971), 118, 1066.
- (50) K. SCHWABE, C. VOIGT - Über den Einfluss von Cl^- - und Br^- - Ionen auf die Kinetik der Korrosion von Fe in sauren Lösungen. Electrochim. Acta (1969), 14, 853.
- (51) R.T. FOLEY - Role of the chloride ion in iron corrosion Corrosion-NACE (1970), 26, 58.
- (52) T. HURLÉN - Electrochemical behaviour of iron. Acta Chem. Scand. (1960), 14, 1533.
- (53) L. CAVALLARO, L. FELLONI, G. TRABANELLI, F. PULIDORI - The anodic dissolution of iron and the behaviour of some corrosion inhibitors investigated by the potentiodynamic method. Electrochim. Acta (1964), 9, 485.
- (54) W.J. LORENZ, H. YAMAOKA, H. FISCHER - Zum elektrochemischen Verhalten des Eisens in salzsauren Lösungen. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. (1963), 67, 932.

- (55) A. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, B. DUS - Effect of some organic phosphorus compounds on the corrosion of low carbon steel in hydrochloric acid solutions.
Corrosion (1967), 23, 130.
- (56) N.A. DARWISH, F. HILBERT, W.J. LORENZ, H. ROSSWAG - The influence of halide ions on the kinetics of iron corrosion.
23^e C.I.T.C.E Stockholm, E. Abstracts (1972), 213.
- (57) Z.A. FAROULIS - Effect of plastic deformation on the anodic dissolution of iron in acids.
J. Electrochem. Soc. (1966), 113, 532.
- (58) HUA-BAO-DIN, SHEN-SIN-SU, Z.A. IOFA, E.I. MIKHAILOVA - The effect of halogen ions on the corrosion of spotless steel 18-8 in sulphuric acid.
Dokl. Akad. Nauk. SSSR (1960), 130, 129.
- (59) S.I. ACELLO, N.D. GREENE - Anodic protection of austenitic stainless steels in sulfuric acid-chloride media.
Corrosion-NACE (1962), 18, 286.
- (60) W.J. LORENZ - Der Einfluss von Halogenidionen auf die anodische Auflösung des Eisens.
Corrosion Sci. (1965), 5, 121.
- (61) K. NOBE, R.F. TOBIAS - Anodic potentiostatic polarization of iron in sulfuric acid : effect of chloride ions.
Corrosion-NACE (1964), 20, 263.
- (62) G.V. GOLOVINA, G.M. FLORIANOVICH, Ya. M. KOLOTYRKIN - The cause of inhibiting effect of halide ions on the dissolution of iron and steels in sulfuric acid.
Zashchita Metallov (1966), 2, 41 - Protect. of Metals (1966), 2, 34.
- (63) N. HACKERMAN, S.J. STEPHENS - The adsorption of sulfate ions from aqueous solutions by iron surfaces.
J. Phys. Chem. (1954), 58, 904.

- (64) R.J. CHIN, K. NOBE - Electrodissolution kinetics of iron in chloride solutions.
III. Acidic solutions.
J. Electrochem. Soc. (1972), 119, 1457.
- (65) Y. YAMAOKA, W. LORENZ, H. FISCHER - Influence of surface active substances on partial steps of iron corrosion in acids.
2^e Cong. Int. Corr. Métal. (1963), 665.
- (66) L. FELLONI, G.P. CAMMAROTA - Optical microscopy studies of anodic dissolution of iron in sulfuric and hydrochloric acid solutions.
Corrosion-NACE (1968), 24, 90.
- (67) G.P. CAMMAROTA, L. FELLONI, G. PALOMBARINI, S. SOSTERO TRAVERSO - Optical microscopy studies of anodic dissolution of iron in sulfuric and hydrochloric acid solutions : influence of metal purity, structure, heat treatment.
Corrosion-NACE (1970), 26, 129.
- (68) J.J. PODESTA, A.J. ARVIA - Kinetics of the spontaneous dissolution of iron in concentrated ionic media.
Electrochim. Acta (1965), 10, 159.
- (69) G. WALPERT - Über die Auflösung von Metallen in Säuren.
Z. Phys. Chem. (1930), A 151, 219.
- (70) L. FELLONI - The effect of pH on the electrochemical behaviour of iron in hydrochloric acid.
Corrosion Sci. (1968), 8, 133.
- (71) T.A. OFTEDAL - Studies of anodic dissolution and film growth on iron in acid chlorure solutions.
Electrochim. Acta (1973), 18, 401.
- (72) A.J. ARVIA, J.J. PODESTA - The kinetics of anodic dissolution of active iron in acid solutions containing high concentration of halides.
Corrosion Sci. (1968), 8, 203.

- (73) V.K. ALTUKHOV, I.K. MARSHAKOV - How ultrasound affects anodic solution of armco iron in solutions of sulfates and chlorides.
Elektrokhimiya (1971), 7, 569 - Soviet Electrochem. (1971), 7, 550.
- (74) E. LAENGLE, N. HACKERMAN, - Electrode behavior of iron in 2M HCl containing oximes or quinuclidine.
J. Electrochem. Soc. (1971), 118, 1273.
- (75) N.A. DARWISH, F. HILBERT, W.J. LORENZ, H. ROSSWAG - The influence of chloride ions on the kinetics of iron dissolution.
Electrochim. Acta (1973), 18, 421.
- (76) E. Mc CAFFERTY, N. HACKERMAN, - Kinetics of iron corrosion in concentrated acidic chloride solutions.
J. Electrochem. Soc. (1972), 119, 999.
- (77) H.C. KUO, K. NOBE - Electrodisolution kinetics of iron in chloride solutions
VI. Concentrated acidic solutions.
J. Electrochem. Soc. (1978), 125, 853.
- (78) J.C. LESTRADE - Méthodes électrochimiques d'investigation des matériaux métalliques protégés contre la corrosion par des revêtements isolants.
Rapport contrat D.G.R.S.T. (1977), n° 75-7-0158.
- (79) B. BECHET - Etude du mécanisme de dissolution du fer nu en milieu chloruré, en vue d'une évaluation du pouvoir protecteur de peintures électrophorétiques dans un tel milieu.
Mém. de D.E.A. d'Electrochimie, Paris VI (1975).
- (80) H.C. KUO, D. LANDOLT - Rotating disc electrode study of anodic dissolution of iron in concentrated chloride media.
Electrochim. Acta (1975), 20, 393.