

Sur le choix d'un critère de détermination de la vitesse de corrosion d'un acier au carbone dans une solution à 3% de chlorure de sodium aérée et agitée

M. DUPRAT, N. BUI, F. DABOSI

Laboratoire de Métallurgie Physique, ERA du CNRS no. 263, ENS Chimie Toulouse, 118, route de Narbonne 31077 Toulouse-Cedex, France

Received 15 December 1977

A l'aide d'une électrode à disque tournant en acier au carbone, on a effectué des tracés potentiostatiques de courbes courant-potentiel cathodiques et des mesures de résistance de polarisation, dans une solution à 3% aérée et agitée de chlorure de sodium. On montre de cette façon que le contrôle de la corrosion, purement diffusionnel dans le domaine des vitesses de rotation relativement basses de l'électrode, devient mixte, c'est-à-dire d'activation-diffusion, aux vitesses plus élevées. Il s'ensuit que, dans le premier cas, l'intensité de corrosion peut être donc considérée comme égale au courant limite de diffusion de l'oxygène dissous; par contre, dans le second cas, les vitesses de corrosion déterminées par extrapolation au potentiel de corrosion des droites de Tafel corrigées de la diffusion sont en bon accord avec celles obtenues par d'autres méthodes, en particulier une méthode de mesure directe (dosage du fer passé en solution).

Plotting of steady-state cathodic polarization curves and polarization resistance measurements was carried out in an aerated and stirred 3 wt% NaCl solution using a carbon steel rotating disc electrode. Under these conditions, it is shown that the corrosion process which is controlled only by convective diffusion at relatively low rotation speeds, attains mixed kinetics, i.e. activation-diffusion control, at higher rotation speeds. In the first case, the corrosion rate can be considered equal to the limiting diffusion current of dissolved oxygen; in the second case, the corrosion rates determined by extrapolation to the corrosion potential of the diffusion corrected Tafel line are in good agreement with those determined by other methods, particularly by titration of dissolved iron.

1. Introduction

L'utilisation des aciers dans les milieux marins est très répandue, en particulier dans l'industrie pétrolière. Néanmoins, si la corrosion du fer et des aciers dans les milieux aqueux acides a fait l'objet de nombreux travaux [1-4], un nombre beaucoup plus restreint d'études concerne les milieux neutres. Les faits suivants peuvent être avancés pour justifier cette carence d'informations:

(a) La réaction cathodique prépondérante n'est plus la réaction de dégagement de l'hydrogène dont le mécanisme sur les métaux est relativement bien connu, mais le plus souvent celle correspondant à la réduction de l'oxygène dissous dont le

mécanisme n'a véritablement été approfondi que sur les métaux nobles [5].

(b) La formation de films plus ou moins adhérents et poreux [6] de produits de corrosion rend plus complexe l'étude de tels systèmes.

Le but du présent travail est de proposer une méthode de détermination des vitesses de corrosion, à partir de l'exploitation des courbes de polarisation cathodique d'un acier ordinaire dans une solution à 3% de chlorure de sodium, aérée et agitée de façon variable.

Pour ce faire, l'utilisation d'une électrode à disque tournant, technique trop peu retenue dans ce type d'étude, s'est rapidement avérée indispensable.

Tableau 1. Composition de l'acier N 80 en éléments autres que le fer

Elements	% (poids)
C	0.400
Mn	1.380
P	0.013
S	0.024
Si	0.190
Cu	0.040
Ni	0.030
Cr	0.090
Mo	0.190

2. Matériau étudié et conditions des essais

L'acier retenu dans notre étude est la nuance N 80 (norme American Petroleum Industry) dont le Tableau 1 rappelle la composition en éléments autres que le fer.

L'éprouvette, sous forme d'un cylindre de 1 cm² de section constitue l'électrode de travail dans la cellule d'essai classique à trois électrodes. Sa surface est polie au papier abrasif au carbure de silicium de grade 80, puis rincée à l'eau, nettoyée et dégraissée dans l'alcool sous ultra-sons et finalement séchée à l'air chaud pulsé.

L'éprouvette est enrobée dans de la résine polymérisable lorsqu'on se propose de travailler sur électrode statique. Lorsqu'on désire utiliser une électrode à disque tournant, le cylindre est vissé sur un axe de rotation conducteur, l'ensemble étant revêtu latéralement d'une gaine thermo-rétractable étanche.

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS) tandis que la contre-électrode est constituée d'une feuille de platine de surface 2 cm².

La cellule d'essai est un récipient de 300 ml en verre 'Pyrex' à double paroi dans lequel sont aménagés les orifices permettant l'introduction des trois électrodes, d'un thermomètre et d'un tube de désaération.

L'ensemble est maintenu à température constante (25 ± 1)°C au moyen d'un thermostat à circulation d'eau.

Le tracé des courbes de polarisation est effectué au moyen d'un ensemble Tacussel composé d'un potentiostat, d'un enregistreur de courant et d'un millivoltmètre électronique de très haute impédance.

La détermination de la résistance de polarisation est effectuée au moyen d'un ensemble Corrovit (Tacussel), relié à un enregistreur, $x-y$. On effectue ainsi le tracé automatique des courbes de variation du courant en fonction du potentiel, pour de faibles variations de ce dernier (± 5 mV) autour du potentiel de corrosion.

Un générateur de signaux arbitraires, type GSATP (Tacussel) et un oscilloscope à mémoire (Tektronix) ont été utilisés pour déterminer la chute ohmique.

Le dosage du fer passé en solution, mis en oeuvre pour vérifier certains résultats obtenus par voie électrochimique, est effectué par colorimétrie. L'absorption optique du milieu agressif est mesurée à 505 nm, après que l'on ait ajouté à celui-ci une solution d'ortho-phénanthroline à 0.5%; les ions ferriques éventuellement formés sont préalablement réduits par une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10%.

Enfin, le milieu corrosif est constitué par une solution à 3% en poids de chlorure de sodium pur cristallisé Prolabo dans de l'eau bidistillée.

3. Résultats

3.1. Courbes potentiostatiques de polarisation cathodique

Le tracé des courbes courant-tension est délicat car le courant stationnaire est assez lent à s'établir. Pour cette raison, on effectue le tracé point par point en maintenant pour chaque position la tension fixe pendant 10–15 min de façon à obtenir un courant quasi-stationnaire; la durée totale d'un tracé est alors d'environ trois heures.

D'autre part, les courbes sont tracées dans le sens des potentiels de plus en plus cathodiques à partir du potentiel libre de corrosion auquel on a préalablement laissé l'échantillon pendant 30 minutes. Ce temps de maintien est indispensable pour obtenir une stabilisation suffisante du potentiel, comme le montre la Fig. 1.

Les courbes a et b de la Fig. 2 relatives au comportement d'une électrode fixe d'acier N 80 avec agitation mécanique du milieu caractérisent l'allure générale des courbes obtenues respectivement en milieu aéré et désaéré.

La courbe cathodique a peut être scindée en deux parties:

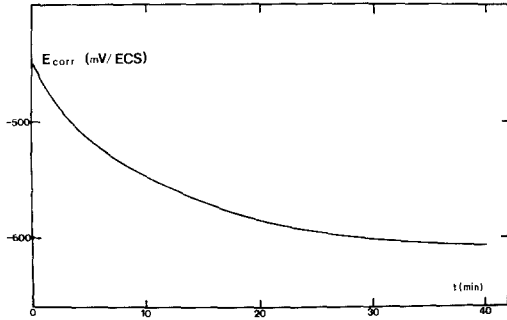
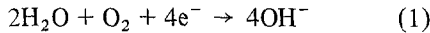


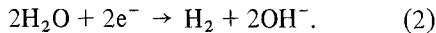
Fig. 1. Variation, en fonction du temps, du potentiel de corrosion de l'acier N 80 dans NaCl 3% aéré et agité.

(a) Le premier domaine relatif à un palier de diffusion, correspond à l'intensité limite de diffusion provenant de la réduction de l'oxygène dissous en milieu neutre suivant le bilan réactionnel:



comme permet de le vérifier la courbe b tracée pour le milieu désaéré sous atmosphère d'azote.

(b) Le second domaine est observable vers les potentiels plus négatifs, c'est-à-dire aux environs de -1 V/ECS où se manifeste une croissance de courant correspondant à la réaction de réduction de l'eau suivant l'équation:



Etant donné la part très importante de la diffusion dans le phénomène observé, il est apparu souhaitable d'adopter l'utilisation d'une électrode à disque tournant pour la poursuite de ces essais. En effet, outre le fait que l'on assure ainsi une bonne reproductibilité de l'agitation, l'usage d'une telle

électrode autorise l'application d'une théorie quantitative du transport de matière à sa surface [7].

3.2. Conditions de validité du critère de Levich

La validité des études effectuées à l'aide d'une électrode à disque tournant dépend directement du niveau des performances du dispositif disponible: la vitesse de rotation doit être stable, les vibrations quasi nulles et l'excentricité minimale [8]. La vérification de la proportionnalité entre le courant limite i_L et la racine carrée de la vitesse de rotation constitue le critère de Levich [7] d'applicabilité de la méthode pour la cellule et l'électrode de travail utilisées.

Dans ce but, les courbes potentiostatiques cathodiques ont été tracées selon le mode décrit précédemment pour des vitesses de rotation allant de 0-2500 tr min⁻¹; elles sont regroupées sur la Fig. 3. L'examen de ces courbes fait ressortir un domaine de potentiels dans lequel l'intensité demeure sensiblement constante pour la majorité des valeurs de vitesse de rotation. Dans un but de comparaison, les valeurs du courant limite sont lues à -1000 mV. Les valeurs relevées, notées i_L , sont consignées dans le Tableau 2. Sur ce même tableau, nous avons reporté les valeurs théoriques correspondantes, notées $(i_L)_{calculé}$, calculées à l'aide de la formule de Levich:

$$i_L = 0.62nFX_0D_x^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (3)$$

dans laquelle i_L est exprimé en A cm⁻², X_0 la concentration dans la solution de l'espèce électro-

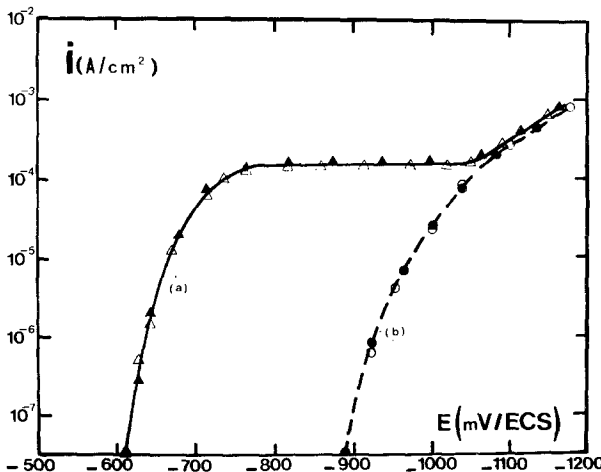


Fig. 2. Courbes cathodiques potentiostatiques de l'acier N 80 dans NaCl 3% agité mécaniquement. (a) aéré, (b) désaéré.

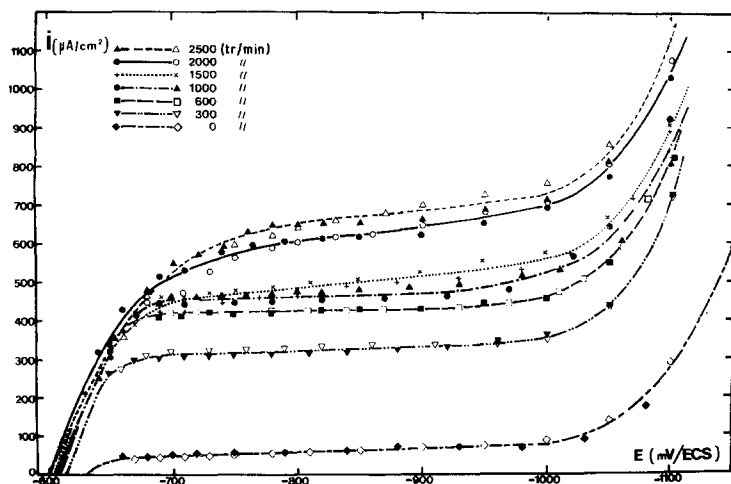


Fig. 3. Courbes cathodiques potentiostatiques de l'acier N 80 dans NaCl 3% aéré et agité à diverses vitesses de rotation de l'électrode.

active X en mol cm^{-3} , D_x le coefficient de diffusion de X en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, ν la viscosité cinématique du milieu en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, ω la vitesse de rotation en rad s^{-1} , n étant le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction et F le Faraday.

Pour effectuer les calculs, on a adopté les valeurs numériques suivantes [9, 10]:

$$n = 4, F = 96\,500 \text{ C}, D = 2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$X_0 = 2 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}, \nu = 1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Enfin, sur ce même tableau, dans la colonne de droite sont portées les valeurs expérimentales de i_L obtenues de façon différente, l'électrode fraîchement polie et nettoyée étant immédiatement portée au potentiel de -1000 mV/ECS . On constate, dans ce cas, une bonne concordance entre les valeurs expérimentales relevées après stabilisation, notées $(i_L)_{-1000 \text{ mV}}$, et celles obtenues par application de la Relation 3.

En revanche, les valeurs expérimentales obtenues lors d'un tracé potentiostatique à partir

du potentiel de corrosion sont beaucoup plus faibles que celles prévues par la théorie. Il convient de noter que compte tenu de la rugosité de l'interface résultant du maintien au potentiel de corrosion, ce qui a pour effet d'accroître le flux de diffusion, ce résultat va à l'encontre de ce que l'on était donc en droit d'attendre. En fait, cette différence nous semble résulter de la formation au potentiel de corrosion et à son voisinage, domaine dans lequel la réaction anodique inverse n'est pas négligeable, d'un film de produits de corrosion qui agit comme barrière de diffusion; ceci affaiblit l'activité de la surface métallique.

En effet, il faut remarquer que la Relation 3 implique que la surface du disque est uniformément accessible, c'est-à-dire que tous les sites du disque ont une activité équivalente pour réduire l'oxygène dissous [11]. Cependant, deux théories [12, 13] relatives au cas d'une surface partiellement bloquée sont proposées pour rendre compte de la différence entre valeurs expérimentales et

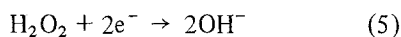
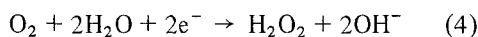
Tableau 2. Vérification du critère de Levich

ω (tr min ⁻¹)	$(Re) = \omega r^2/\nu$	i_L ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	i_L calculé (d'après [3]) ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	$(i_L)_{-1000 \text{ mV}}$ ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
0	0	80	0	40
300	1.2×10^3	350	428	435
600	2.4×10^3	450	606	615
1000	4.0×10^3	510	783	800
1500	6.0×10^3	575	968	970
2000	8.0×10^3	700	1106	1120
2500	1.0×10^4	740	1237	1250

calculées à l'aide de la Relation 3. Ces dernières ont été utilisées avec succès dans l'étude de la réduction de l'oxygène en milieu acide sur divers substrats métalliques [14].

En particulier, Caprani et Morel [15], en utilisant un milieu fortement acide, considèrent que le blocage de la surface a uniquement son origine dans un adsorbat hydrogéné. Dans nos conditions expérimentales, d'une part, nous avons observé un dépôt épais de produits de corrosion et d'autre part, montré que le courant est indépendant du potentiel dans un large domaine. Nous attribuons donc le blocage partiel de la surface au recouvrement par les produits de corrosion formés pendant le temps où l'électrode a été abandonnée au potentiel naturel de corrosion et non à l'hydrogène adsorbé fortement lié au métal. De ce fait, le blocage, donc i_L , ne dépend pas du potentiel même au voisinage du potentiel de corrosion, contrairement au cas du blocage par l'hydrogène.

Un phénomène comparable à celui que nous observons a été mis en évidence également sur le cuivre [16]. De plus, d'autres auteurs [17] notent une différence du même ordre dans le cas de fer plongé dans une solution aqueuse de NaCl 1 N, et considèrent que la réduction de l'oxygène sur le fer met en jeu la formation partielle d'ions hydroxydes et de peroxyde d'hydrogène selon les deux étapes réactionnelles:



où la Réaction 5 ne concerne qu'une partie de H_2O_2 formé par la Réaction 4. Le reste de H_2O_2 quitte l'interface vers le sein de la solution sans transfert d'électrons.

Ces auteurs justifient ainsi la valeur de $n = 2.53$ rendant compte du nombre d'électrons participant à la réduction de l'oxygène sur le fer.

Dans le cas de notre étude la considération de la pente de la droite $i_L = f(\omega^{1/2})$ calculée par la méthode des moindres carrés, conduit à une valeur de $n = 2.10$ se rapprochant de la précédente; néanmoins cette interprétation ne nous paraît pas satisfaisante compte tenu de la valeur égale à 4 obtenue pour une surface exempte de tout film de produits de corrosion.

A l'examen de la Fig. 4 le critère de Levich apparaît convenablement vérifié aussi bien sur surface nue que recouverte d'un film de produits de corrosion, la précision étant cependant supérieure dans le premier cas, comme cela est prévisible. Ce résultat prouve donc la nature laminaire du régime hydrodynamique pendant les expériences et le rôle déterminant de la diffusion convective dans l'obtention du courant limite. Le fait que pour $\omega = 0$, la droite ne passe pas par l'origine peut s'expliquer par le développement d'une couche de diffusion d'épaisseur variable, liée à la non uniformité à la surface de l'électrode du flux d'oxygène par convection naturelle.

Notons enfin que la vitesse de 2500 tr min^{-1} correspondant pour notre dispositif expérimental à un nombre de Reynolds de 10^4 constitue la

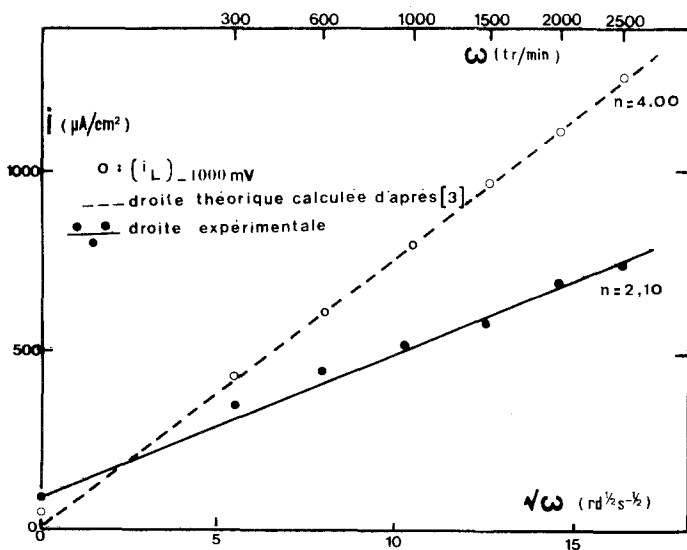


Fig. 4. Vérification du critère de Levich.

vitesse supérieure limite d'obtention de la proportionnalité entre i_L et $\omega^{1/2}$, condition du régime laminaire. Cette valeur du nombre de Reynolds est en accord avec celle donnée par d'autres auteurs [7, 18] qui proposent une valeur comprise dans l'intervalle 10^4 – 10^5 , suivant la rugosité de la surface de l'électrode. Compte tenu du caractère grossier du polissage de notre électrode et du développement à sa surface d'un film de produits de corrosion, la valeur de 10^4 nous paraît compatible avec nos conditions d'essai; si en revanche on porte rapidement l'électrode immédiatement au potentiel de -1000 mV/ECS, évitant ainsi la formation du film, on peut utiliser des vitesses de rotation de l'ordre de 6000 tr/min pour lesquelles le nombre de Reynolds est égal à 2.4×10^4 , valeur comprise dans l'intervalle précité. Aussi dans un cas comme dans l'autre, nous nous sommes effectivement placés dans les conditions satisfaisant un flux laminaire où la loi de Levich est applicable.

3.3. Détermination des intensités de corrosion en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode

3.3.1. Position du problème. Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination des vitesses de corrosion est certainement l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion, bien que son principe, fondé sur l'assimilation du courant de corrosion à un courant d'échange, soit sujet à caution, comme l'ont souligné certains auteurs [3]. De plus, cette méthode n'est directement applicable que dans la mesure où la cinétique qui régit le phénomène étudié est une cinétique d'activation. Dans le cas présent, où la diffusion est prépondérante, il n'est évidemment plus possible d'utiliser la méthode précitée.

Par contre la détermination de la résistance de transfert à partir des diagrammes d'impédance complexe permet d'estimer la vitesse de corrosion avec des hypothèses beaucoup moins restrictives; en effet, cette technique est utilisable d'une part, quel que soit le recouvrement de surface de l'électrode par l'espèce intermédiaire de réaction telle que l'hydrogène adsorbé par exemple [19] et d'autre part, quel que soit le type de contrôle (diffusionnel, activé ou mixte) de la corrosion [20]. Une telle méthode est donc évidemment beaucoup plus apte à l'étude de systèmes tels que

celui que nous avons à traiter ici, mais nécessite malheureusement un équipement très spécial et coûteux.

Si l'on examine les travaux publiés relatifs à la corrosion dans les milieux neutres ou voisins de la neutralité, on constate qu'il est le plus souvent de règle de considérer l'égalité entre le courant limite de diffusion et l'intensité de corrosion [21, 22]. Nous nous sommes proposés de vérifier la validité de ce choix dans le cas de la corrosion d'un acier dans une solution à 3% de chlorure de sodium aérée. Dans ce but, les valeurs de i_L , relevées sur les courbes de polarisation de la Fig. 3 sont comparées aux intensités de corrosion déterminées à l'aide de la méthode de mesure de la résistance de polarisation R_p .

3.3.2. Détermination de la valeur du courant de corrosion i_{corr} par la mesure de la pente des courbes courant-tension au voisinage du potentiel de corrosion. Le principe de cette méthode repose sur le postulat de linéarité entre la tension E et l'intensité I au voisinage immédiat du potentiel de corrosion; s'il en est ainsi, l'intensité de corrosion i_{corr} est alors obtenue par la relation bien connue de Stern et Geary [23].

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (6)$$

expression dans laquelle b_a et b_c représentent respectivement les pentes anodique et cathodique des droites de Tafel, $\Delta I/\Delta E$ étant la pente des courbes $I = f(E)$ au potentiel de corrosion.

Dans le cas particulier où b_c tend vers l'infini, la Relation 6 se réduit alors à

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a}{2.3} \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (7)$$

Pour aller dans le même sens que ce qui a été énoncé au paragraphe précédent, il convient de remarquer que le rapport $\Delta I/\Delta E = 1/R_p$ est la pente des courbes courant-tension stationnaires. Or, on a vu que le temps est susceptible d'intervenir dans l'établissement des conditions stationnaires; ceci implique donc que les valeurs expérimentales de $\Delta I/\Delta E$ ne peuvent être prises valablement en considération pour déterminer i_{corr} , que dans la mesure où elles ne dépendent pas de la vitesse de balayage des potentiels.

Les valeurs de $\Delta I/\Delta E$ en fonction de la vitesse

Tableau 3. Comparaison entre les valeurs des intensités limite de diffusion et celles des intensités de corrosion déterminées par la mesure de la résistance de polarisation

ω (tr min ⁻¹)	i_L ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	$\Delta I/\Delta E$ ($\mu\text{A mV}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	b_a (mV dec ⁻¹)	$i_{\text{corr}} = \frac{b_a}{2.3} \frac{\Delta I}{\Delta E}$ ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
0	80	2.75 ± 0.25	70 ± 2	83.5 ± 10
300	350	8.50 ± 0.50	94 ± 2	347.5 ± 28
600	450	9.40 ± 0.30	110 ± 2	449.5 ± 22
1000	510	10.20 ± 0.30	120 ± 3	532 ± 32
1500	575	10.85 ± 0.35	120 ± 4	566 ± 34
2000	700	12.25 ± 0.25	155 ± 5	825.5 ± 41
2500	740	13.55 ± 0.55	155 ± 5	913 ± 64

de rotation de l'électrode sont déterminées expérimentalement, comme nous l'avons indiqué plus haut, sur trois essais pour chaque vitesse de rotation. Nous avons vérifié que les variations du rapport $\Delta I/\Delta E$ en fonction de la vitesse de balayage des potentiels entre $0.1-2 \text{ mV s}^{-1}$ sont dans les limites de reproductibilité des résultats.

La valeur de b_a n'a pu être déterminée expérimentalement de façon directe, aucune droite de Tafel dans le domaine anodique ne pouvant être mise en évidence quelles que soient les conditions expérimentales choisies. En fait, les valeurs de b_a peuvent être calculées à partir des courbes cathodiques: en effet, dans le domaine de potentiels

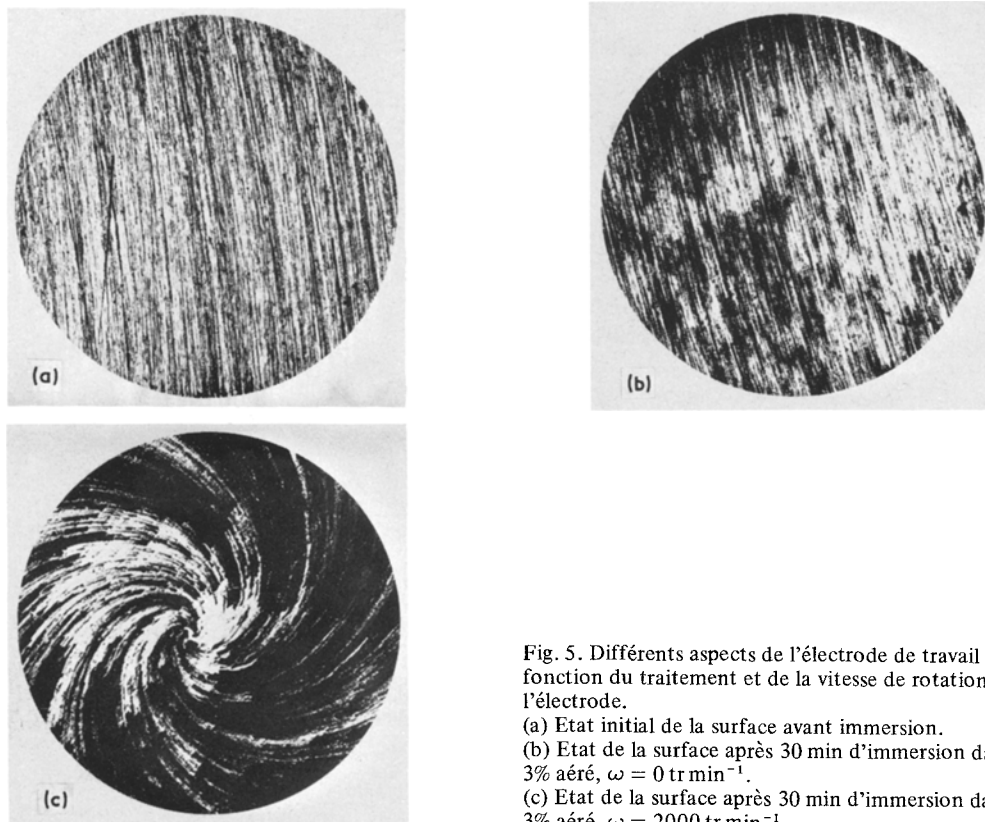


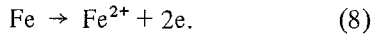
Fig. 5. Différents aspects de l'électrode de travail en fonction du traitement et de la vitesse de rotation de l'électrode.

(a) Etat initial de la surface avant immersion.

(b) Etat de la surface après 30 min d'immersion dans NaCl 3% aéré, $\omega = 0 \text{ tr min}^{-1}$.

(c) Etat de la surface après 30 min d'immersion dans NaCl 3% aéré, $\omega = 2000 \text{ tr min}^{-1}$.

compris entre E_{corr} et le palier de diffusion, la différence entre l'intensité limite de diffusion et l'intensité mesurée représente la contribution de l'intensité anodique résultant de la mise en solution du fer suivant la réaction:



Une portion de courbe anodique est ainsi révélée, dont la pente est caractérisée en co-ordonnées semi-logarithmiques. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 3. On constate que les valeurs des intensités de corrosion déterminées par la méthode de la mesure de la résistance de polarisation sont en bonne concordance avec les intensités limites de diffusion relevées sur les courbes de polarisation de la Fig. 3, jusqu'à la vitesse de 1500 tr min⁻¹. Par contre pour $\omega \geq 2000$ tr min⁻¹ on observe un net écart entre i_L et i_{corr} . On peut alors raisonnablement penser qu'aux vitesses de rotation plus élevées, le processus de corrosion n'est plus entièrement limité par la diffusion convective.

Il est surprenant de constater, comme le montre le Tableau 3, que la valeur de la pente anodique b_a varie avec la vitesse de rotation ω . Or, comme le montre la Fig. 5, la morphologie des états de surface, due au recouvrement par les produits de corrosion, dépend fortement de la vitesse de rotation. De ce fait, la valeur apparente b_a qui est vraisemblablement influencée par les processus de migration à travers les produits de corrosion,

phénomène dont l'incidence sur le courant diffusif a déjà été mise clairement en évidence (la Fig. 4), peut donc dépendre globalement de la vitesse de rotation ω .

Il est à remarquer cependant que certains auteurs [24] négligent l'éventualité d'une variation de b_a avec la vitesse de rotation de l'électrode.

4. Discussion

Le fait que, jusqu'à des vitesses de rotation de 1500 tr min⁻¹, l'on ait égalité entre le courant limite de diffusion et l'intensité de corrosion constitue la preuve d'un contrôle diffusif strict de la corrosion. Les différences enregistrées aux vitesses supérieures à 1500 tr min⁻¹ nous amènent à formuler l'hypothèse selon laquelle, à ces vitesses, s'instaure un contrôle mixte d'activation-diffusion.

Comme cela est montré schématiquement sur la Fig. 6, cette situation peut résulter soit d'un déplacement de la courbe cathodique, la courbe anodique restant fixe (Fig. 6a), soit d'un déplacement de la courbe anodique seule (Fig. 6b), soit d'un déplacement simultané des deux courbes; en fait, c'est cette dernière hypothèse que l'on est en droit de retenir ici puisque l'on a vu précédemment que b_a apparent et i_L variaient avec la vitesse de rotation.

Dans ce cas donc, la courbe anodique individuelle n'intercepte plus la courbe cathodique au

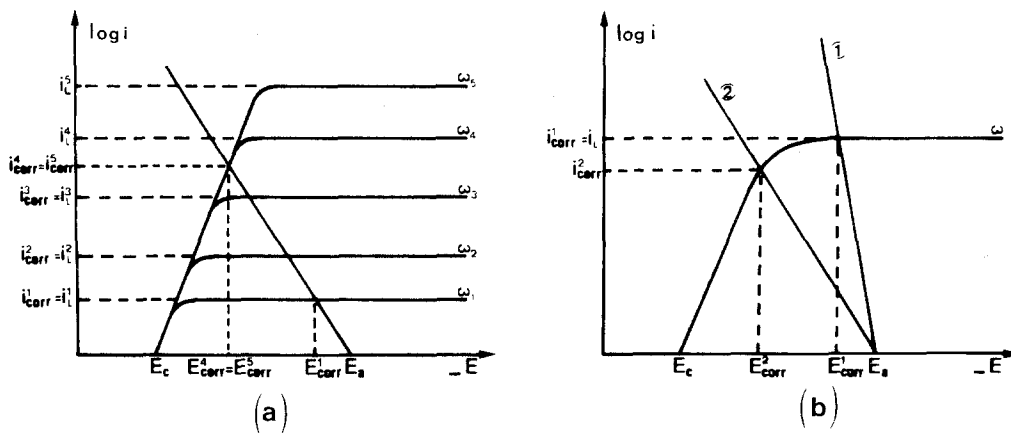


Fig. 6. Schéma de principe montrant l'influence de la position relative des courbes anodique et cathodique individuelles sur le type de contrôle de la corrosion.

(a) Déplacement de la courbe cathodique seule pour diverses valeurs de la vitesse de rotation

(b) Déplacement de la courbe anodique seule pour deux valeurs distinctes ω_1 (Courbe 1) et ω_2 (Courbe 2) de la vitesse de rotation, la courbe cathodique étant indépendante de la valeur de ω .

niveau du palier de diffusion comme dans le cas d'un contrôle diffusif strict, mais dans la région précédant le palier; ceci doit se traduire par l'apparition sur la courbe globale d'un écart plus important entre les valeurs de potentiel de début de palier de diffusion E_D et de corrosion. C'est effectivement ce que l'on observe expérimentalement sur les courbes de la Fig. 3 pour les vitesses de 2000 et 2500 tr min⁻¹.

Il convient néanmoins de remarquer que cet état de fait pourrait provenir également de l'existence d'une chute ohmique non négligeable, ce qui en outre pourrait conduire à l'obtention d'une valeur de b_a par excès; i_{corr} serait alors trop élevé, comme cela a été observé. Nous avons donc déterminé la valeur de la chute ohmique en utilisant la technique de l'impulsion galvanostatique (signaux carrés répétitifs).

Ainsi nous avons vérifié expérimentalement que pour une position constante de l'électrode de référence et de l'électrode de travail, on peut raisonnablement négliger la chute ohmique tout en restant dans les limites de précision de la méthode de détermination de b_a ; par exemple, à 2500 tr min⁻¹, le fait de négliger la chute ohmique entraîne une erreur par excès de 3% sur b_a , valeur comprise dans l'intervalle d'incertitude de la mesure; de plus il convient de signaler que cette erreur diminue quand la vitesse de rotation décroît.

A partir du moment où l'hypothèse d'un contrôle mixte est plausible se pose alors le problème de la détermination de l'intensité de corrosion à partir des courbes de polarisation. En effet, d'une part les courbes obtenues ne présentent, en coordonnées semi-logarithmiques, aucune partie linéaire (droite de Tafel) pouvant être extrapolée au potentiel de corrosion pour obtenir i_{corr} . D'autre part, il a été précédemment montré que la considération du courant limite de diffusion comme intensité de corrosion n'est pas convenable. Dans ces conditions une solution peut consister à effectuer une correction de diffusion dans la zone comprise entre E_{corr} et E_D . Cette solution est cependant loin d'être tout à fait satisfaisante, étant donné que l'on détermine ainsi une intensité de corrosion correspondant à un processus purement activé, effectuant ainsi une erreur par excès sur la valeur de i_{corr} . Cette hypothèse paraît évidemment assez hardie *a priori* et c'est la raison pour laquelle nous avons comparé les résultats obtenus par cette

voie avec ceux obtenus par une méthode de mesure directe de la vitesse de corrosion, à savoir le dosage du fer passé en solution.

Pour effectuer la correction de diffusion, nous utilisons la relation bien connue:

$$i^* = i \frac{i_L}{i_L - i} \quad (9)$$

dans laquelle i^* représente l'intensité correspondant au seul transfert de charge, i l'intensité relevée sur la courbe globale et i_L l'intensité limite de diffusion.

L'examen de la Fig. 7 montre que l'on parvient de cette façon à faire apparaître une partie linéaire correspondant à la droite de Tafel que l'on extrapole au potentiel de corrosion pour obtenir i_{corr} .

D'autre part, l'écart, pour un potentiel donné entre la courbe corrigée et le prolongement de la partie linéaire de cette même courbe représente l'intensité de courant anodique, correspondant à la Réaction 8 pour ce potentiel. On peut donc, de cette façon, obtenir un domaine linéaire de la courbe anodique suffisamment développé pour permettre la détermination de la pente b_a de la droite de Tafel anodique que l'on n'a pu atteindre expérimentalement.

Connaissant donc b_a et b_c et la valeur du rapport $\Delta I/\Delta E$, il est possible de comparer les valeurs de i_{corr} obtenues par extrapolation des

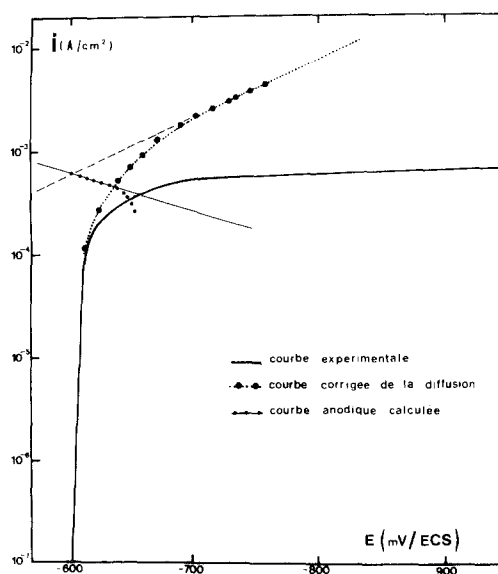


Fig. 7. Principe de la détermination de i_{corr} à partir de la courbe potentiostatique cathodique tracée à 2000 tr min⁻¹.

Tableau 4. Comparaison entre les valeurs des intensités de corrosion obtenues par extrapolation de la droite de Tafel corrigée et celles déterminées par mesure de la résistance de polarisation

ω (tr min ⁻¹)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	b_c (mV dec ⁻¹)	b_a (mV dec ⁻¹)	i_{corr} (d'après [6]) ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
2000	600	180	260	567 ± 12
2500	610	180	260	625 ± 25

droites de Tafel, corrigées, au potentiel de corrosion, à celles obtenues par application de la Relation 6. Ces valeurs sont portées sur le Tableau 4. Il ressort de ce tableau l'accord satisfaisant entre les valeurs de i_{corr} obtenues par les deux méthodes.

Dans le Tableau 5 sont portés les résultats du dosage colorimétrique du fer passé en solution pendant trois heures (temps minimum nécessaire à une bonne sensibilité du dosage) la vitesse de rotation de l'électrode étant de 2000 tr min⁻¹. Ce même tableau regroupe les résultats obtenus après correction de diffusion des courbes de polarisation tracées à 2000 tr min⁻¹. Dans un but comparatif, l'électrode de travail a été laissée pendant trois heures au potentiel de corrosion avant d'effectuer le tracé des courbes de polarisation. Ceci explique la différence notable entre la valeur de i_{corr} obtenue dans ces conditions et celle représentée dans le Tableau 4 pour la même vitesse mais pour un temps d'abandon à E_{corr} de 30 min seulement.

On constate que l'accord des résultats obtenus par les deux méthodes est acceptable. La valeur de l'intensité de corrosion, obtenue après extrapolation de la droite de Tafel corrigée est plus satisfaisante que celle relative à l'intensité limite de diffusion. Ce résultat nous autorise à considérer que l'emploi de cette méthode est convenable pour l'estimation des intensités de corrosion.

Enfin, les variations du potentiel de corrosion

Tableau 6. Variation du potentiel de corrosion en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode

ω (tr min ⁻¹)	E_{corr} (mV contre ECS)
0	-632
300	-615
600	-610
1000	-607
1500	-605
2000	-600
2500	-600

en fonction de la vitesse de rotation portées sur le Tableau 6 se traduisent par le déplacement de ce dernier vers les valeurs plus positives quand la vitesse de rotation augmente de 0-1500 tr min⁻¹ et sa stabilisation à partir de 2000 tr min⁻¹, ce qui est en bon accord avec les schémas de principe proposés sur la Fig. 6.

5. Conclusions

La mise en oeuvre d'une électrode à disque tournant a permis l'étude du phénomène de corrosion d'un acier ordinaire au carbone (N 80) dans une solution aérée et agitée de chlorure de sodium à 3% en poids.

Tableau 5. Comparaison des valeurs de E_{corr} et i_{corr} déterminées par voie électrochimique (extrapolation de la droite de Tafel corrigée) et de celles obtenues par gravimétrie (dosage du fer passé en solution) $\omega = 2000$ tr min⁻¹

La méthode	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	i_L ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
Extrapolation de la droite de Tafel corrigée	-655	320 ± 20	600
Dosage du fer passé en solution en 3 h	-660	275 ± 5	-

Il ressort de cette étude que le contrôle de la corrosion varie avec la vitesse de rotation de l'électrode. Pour des vitesses n'excédant pas 1500 tr min⁻¹, la proportionnalité entre l'intensité de corrosion et la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode caractérise le contrôle diffusionnel strict de la réaction cathodique. Le contrôle mixte d'activation-diffusion qui apparaît aux vitesses supérieures à 1500 tr min⁻¹, rend plus délicate la détermination de l'intensité de corrosion. Il est cependant possible d'y parvenir par la mise en oeuvre d'une correction de diffusion. Les vitesses de corrosion déterminées par extrapolation au potentiel de corrosion des droites de Tafel cathodiques corrigées sont en bon accord avec celles obtenues par d'autres méthodes, en particulier une méthode de mesure directe (dosage du fer passé en solution), ce qui n'est pas toujours le cas, notamment en ce qui concerne le cuivre dans une solution diluée d'acide sulfurique [16].

Remerciements

Les auteurs tiennent à exprimer leur reconnaissance à Mme Lafont pour sa participation aux examens métallographiques et à M. Takenouti pour les fructueuses discussions qu'ils ont eues avec lui. Leurs remerciements s'adressent aux Sociétés CECA et SNEA, sans l'aide financière desquelles cette étude n'aurait pu être conduite.

References

- [1] K. Heusler, *Z Electrochem.* **62** (1958) 582.
- [2] J. O'M. Bockris, D. Drazic and A. R. Despic, *Electrochim. Acta* **4** (1961) 325.
- [3] A. Caprani, I. Epelboin, Ph. Morel and H. Takenouti, 4th Eur. Symp. Corros. Inhibitors, Ferrare (1975) p. 517.
- [4] A. Genette and P. Merklen, 5th Eur. Congress of Corrosion, Paris (1973) p. 377.
- [5] J. P. Hoare, dans 'Adv. Electrochem and Electrochem. Eng'. Vol. 6 (ed. P. Delahay et C. W. Tobias) Interscience, New York (1971) p. 201.
- [6] J. Pagetti and J. Talbot, *Corros. Sci.* **11** (1971) 65.
- [7] V. G. Levich, 'Physicochem. Hydrodynamics' Prentice Hall, New Jersey (1962).
- [8] M. Daguinet, Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air, no. 453 (1969).
- [9] Handbook of Chemistry and Physics (ed. R. C. Weast) 57th Edition CRC Press (1976-7).
- [10] B. E. Conway, 'Electrochem. Data' Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1952).
- [11] D. A. Franck-Kamenetsky, 'Diffusion and heat exchange in chem. kinetics', Princeton Univ. Press (1955).
- [12] L. P. Reiss and I. J. Hanratty, *A.I. Che. E.J.* **8** (1962) 245.
- [13] F. Scheller, R. Landsberg and S. Müller, *J. Electroanalyt. Chem.* **19** (1968) 187.
- [14] A. Caprani and Ph. Morel, 2ème Congrès International 'L'hydrogène dans les métaux', Paris (1977).
- [15] *Idem*, *J. Appl. Electrochem.* **7** (1977) 65.
- [16] M. H. Ghandehari, T. N. Andersen and G. H. Eyring, *Corros. Sci.* **16** (1976) 123.
- [17] I. L. Rosenfeld, 'Atmospheric Corrosion of metals', NACE Houston, Texas (1972) p. 17.
- [18] B. T. Ellison and I. Cornet, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 68.
- [19] I. Epelboin, M. Keddad and H. Takenouti, *J. Appl. Electrochem.* **2** (1972) 71.
- [20] *Idem*, Proceedings of the 5th International Congress on Metallic Corrosion, Tokyo (May 1972) NACE Houston, Texas (1974) p. 90.
- [21] Z. Zembura, *Corros. Sci.* **8** (1968) 703.
- [22] *Idem*, *J. Electroanalyt. Chem.* **46** (1973) 243.
- [23] M. Stern and A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* **104** (1957) 56.
- [24] H. A. Porte, Techn. Note N1042 AD 85 92 79 (1969).