

Comportement Anodique d'Électrodes Monocristallines et Polycristallines de Chrome en Milieu Sulfurique

GÉRARD BOUYSSOUX ET JEAN DE BECDELIEVRE

*Laboratoire de Chimie Physique, Université Claude Bernard, Lyon I,
43, Bd du Onze Novembre 1918, 69, Villeurbanne, France*

Received February 9, 1972

The linear sweep voltammetry has been used for studying, in sulfuric acid solutions, the electrochemical behavior of (100), (110), and (111) oriented single crystals and polycrystalline chromium electrodes. A particular anodic behavior of the (100) face is observed. This phenomenon is probably in relation to the structure of the passive thin layer.

Introduction

Une technique très employée pour relever une courbe courant-tension est la voltamétrie cyclique à variation linéaire de tension. Couramment utilisée pour sa commodité d'emploi, elle n'est ni une méthode stationnaire, ni une méthode de relaxation et donne des résultats qui dépendent des conditions expérimentales (1-4). Mais, en prenant quelques précautions, la méthode permet d'obtenir un aperçu semi-quantitatif du comportement d'un système électrochimique.

Les processus électrochimiques d'interface progressent à des vitesses qui varient d'une orientation cristallographique à l'autre; sur des électrodes polycristallines, en plus des diverses orientations cristallographiques présentes à la surface il y a de nombreux joints de grain: les résultats obtenus représentent la contribution de toutes ces hétérogénéités au processus d'interface.

Le chrome, bien qu'il soit un constituant important des aciers inoxydables austénitiques, reste encore peu étudié à ce jour (5-16).

Nous avons donc entrepris de comparer le comportement anodique, en solution sulfurique, d'échantillons monocristallins et polycristallins de chrome.

Dispositif Expérimental

Les électrodes sont des cylindres de chrome, de pureté 99.995%, de 5 mm de diamètre et de

2 à 5 mm d'épaisseur. L'usinage et la coupe de ces électrodes sont réalisés par étincelage, procédé qui évite un écrouissage important du métal.

Elles sont insérées dans un support inerte qui ne laisse en contact avec la solution que la base des cylindres, d'orientation (100), (110) ou (111) pour les électrodes monocristallines.

Après polissage (17), l'électrode est introduite dans une cellule en Téflon et verre Pyrex, décrite par ailleurs (18), remplie avec l'électrolyte choisi pour l'expérience. Elle est alors soumise à une forte polarisation cathodique (-850 mV/ENH), puis maintenue à une tension légèrement inférieure à son potentiel de passivation pendant le temps nécessaire à la dissolution d'environ 50 couches atomiques. L'électrolyte est renouvelé et la tension de l'électrode fixée à la valeur choisie pour le départ de l'expérience. Ce procédé, utilisé par Frankenthal (19), sur des alliages fer-chrome, conduit à la meilleure reproductibilité de nos résultats expérimentaux.

Les solutions d'acide sulfurique 2, 1 ou 0.1 N sont préparées à partir d'eau tridistillée dans un appareil en silice et d'acide Merck "Suprapur". Elles sont stockées dans un réservoir que l'on peut mettre en communication avec le corps de la cellule. Un barbotage continu d'hydrogène (99.9995%) assure l'élimination des gaz dissous et l'agitation de la solution dans la cellule.

Un potentiostat, à faible temps de réponse, piloté par un générateur de signaux, permet d'imposer et de faire varier, entre deux limites

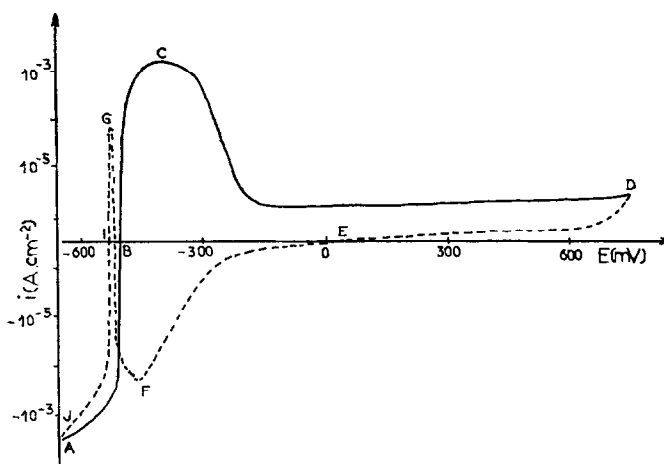


FIG. 1. Courbe courant-tension d'un monocristal de chrome d'orientation (111). Acide sulfurique 0.1 N, 25°C; Vitesse de polarisation: $\pm 100 \text{ mV min}^{-1}$.

réglables, la tension de consigne à des vitesses comprises entre 1 et 1000 mV min^{-1} . La tension mesurée par rapport à une électrode de référence à sulfate saturée, et le courant d'électrolyse sont enregistrés simultanément. Un amplificateur logarithmique, introduit dans la chaîne de mesure, permet le tracé direct de la caractéristique $\log i = f(E)$ de l'échantillon étudié.

Résultats Expérimentaux

Toutes les courbes représentées sont corrigées de la chute ohmique. Les tensions sont indiquées dans l'échelle de l'électrode normale à hydrogène.

Courbes Courant-Tension

La Fig. 1 représente la courbe courant-tension obtenue avec une électrode monocristalline d'orientation (111) dans une solution d'acide sulfurique 0.1 N, saturée en hydrogène. La vitesse de balayage de la tension est de 100 mV min^{-1} .

Dans la première partie du cycle (balayage anodique) la tension de consigne croît à partir de la borne cathodique A (-620 mV), identique pour toutes les expériences. On distingue sur la courbe obtenue deux zones de courant:

Une zone de courant cathodique (AB, Fig. 1) qui correspond à la décharge des ions hydrogène.

Une zone de courant anodique (BCD) comportant la dissolution du métal (BC) puis sa passivation caractérisée par une diminution rapide de la densité de courant. La valeur atteinte vers -190 mV ($10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$) reste pratiquement constante jusqu'au point D: borne anodique. Elle représente dans ces conditions expéri-

mentales, la vitesse de corrosion du chrome à l'état passif.

Si l'on polarise l'électrode au delà du point D, on remarque, à partir de $+1100 \text{ mV}$, une augmentation de la densité de courant anodique. Le chrome se dissout à l'état de chromate. Pour éviter une modification de la solution et une forte dissolution de l'électrode, nous avons limité les balayages anodiques à $+800 \text{ mV}$.

Dans la seconde partie du cycle (balayage cathodique), la tension de consigne décroît de la borne anodique vers la borne cathodique. La densité de courant diminue lentement. A partir du point E un courant de réduction apparaît, puis la passivité cessant brusquement (F) une nouvelle dissolution du métal à l'état actif se produit (GI), suivie de la décharge des ions H^+ (IJ). La tension de dépassement E_F est appelée potentiel de Flade.

Influence de l'Orientation Cristallographique de l'Électrode

Les Fig. 2A et B permettent de comparer le comportement électrochimique des électrodes monocristallines de chrome. On constate en particulier (Tableau I) que la valeur maximale de la densité de courant de corrosion (point C de la Fig. 1) est la plus forte sur le plan (111) et la plus faible sur la face (100). La tension correspondant à ce maximum est le potentiel de passivation E_p .

On observe également (Fig. 2A) l'écart entre les potentiels de passivation de la face (100) et des faces (110) et (111). Par contre la densité de courant à l'état passif est la même pour les trois orientations. Pendant le balayage cathodique

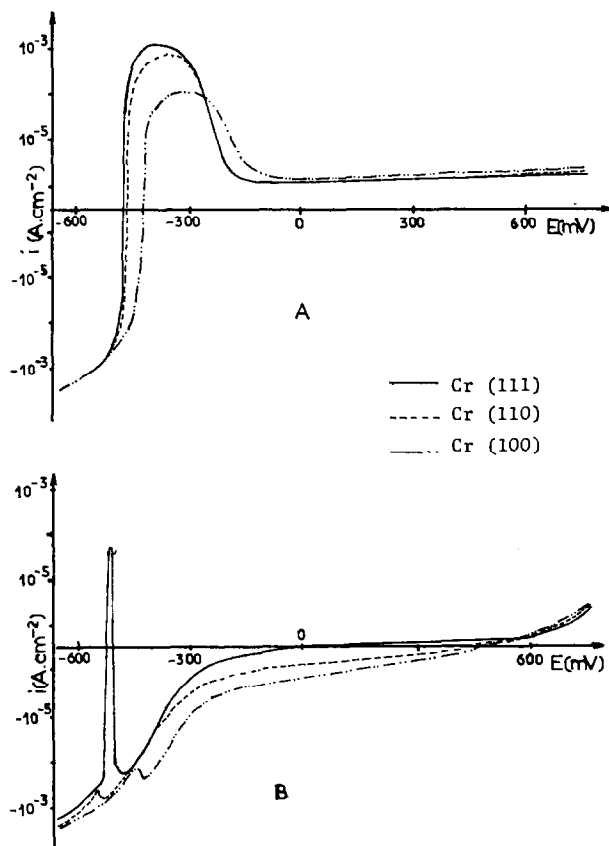


FIG. 2. Courbes courant-tension de trois monocristaux de chrome. Acide sulfurique 0.1 N, 25°C: (A) Balayage anodique: +100 mV min⁻¹; (B) Balayage cathodique -100 mV min⁻¹.

TABLEAU I

DENSITÉ DE COURANT DE CORROSION ET POTENTIEL DE PASSIVATION D'ÉLECTRODES DE CHROME^a

Electrode	Densité de courant de corrosion (A cm ⁻²); ±10%	E _p (mV)
(100)	10 ⁻⁴	-314
(110)	9 × 10 ⁻⁴	-376
(111)	25 × 10 ⁻⁴	-398
Polycristal	20 × 10 ⁻⁴	-358

^a Valeurs relevées au cours d'un balayage anodique: 100 mV min⁻¹.

(Fig. 2B), les trois monocristaux ont un comportement analogue jusqu'au potentiel de Flade, qui est plus élevé pour la face (100).

Influence de la Borne Anodique sur les Courbes Courant-Tension

La Fig. 3 montre l'influence de la position de la borne anodique sur la courbe courant-tension

d'une électrode d'orientation (110), la vitesse de polarisation étant de -100 mV min⁻¹.

On observe un déplacement régulier du potentiel de Flade vers des valeurs d'autant plus négatives que les tensions choisies comme bornes

TABLEAU II

POTENTIEL DE FLADE E_F EN FONCTION DE LA TENSION MAXIMALE E_M ATTEINTE LORS DU BALAYAGE ANODIQUE PRÉCÉDENT^a

Electrode	E _M (mV)				
	-150	+100	+350	+500	+750
(100)	-242	-280	-326	-360	-406
(110)	-308	-334	-353	-382	-520
(111)	-310	-333	-352	-386	-490
Polycristal	-280	-350	-410	-490	

^a Acide sulfurique 1 N; 25°C; -100 mV min⁻¹.

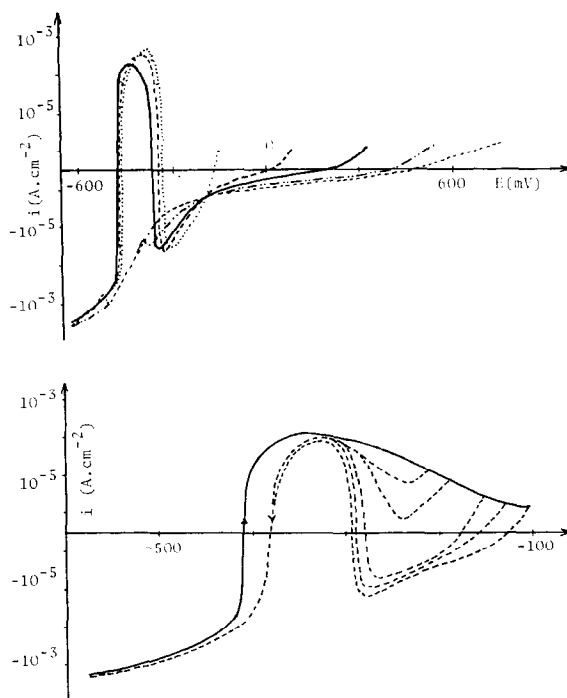


FIG. 3 (top). Influence de la position de la borne anodique sur la courbe courant-tension d'un monocristal de chrome d'orientation (110). Acide sulfurique 0.1 N, 25°C; -100 mV min^{-1} .

FIG. 4 (bottom). Influence de la position de la borne anodique sur la courbe courant-tension d'un monocristal de chrome d'orientation (100). Acide sulfurique 0.1 N, 25°C; $\pm 100 \text{ mV min}^{-1}$.

anodiques sont plus élevées, même pour des balayages de faible amplitude (Fig. 4).

Le Tableau II permet une comparaison des divers échantillons. On remarque les valeurs très voisines du potentiel de Flade obtenues pour les orientations (110) et (111). Celle mesurée pour la face (100) est toujours plus élevée. C'est pour le polycristal que le potentiel de Flade subit les plus fortes variations lorsqu'on déplace la borne anodique.

Influence de la Vitesse de Balayage

Les Figs. 5 et 6 permettent de comparer les courbes courant-tension obtenues avec une électrode d'orientation (110) dans une solution d'acide sulfurique 0.1 N pour des vitesses de balayage comprises entre 100 et 1000 mV min^{-1} .

D'une façon générale, on observe un déplacement des courbes dans le sens du balayage quand la vitesse de polarisation augmente. Au cours d'un balayage anodique (Fig. 5) si la densité de courant anodique maximale reste pratiquement inchangée, la densité de courant de corrosion varie beaucoup. Pendant le balayage cathodique (Fig. 6) on observe une variation importante du

potentiel de Flade, la borne anodique étant la même. On retrouve les mêmes effets avec toutes les électrodes utilisées.

Avec des vitesses de balayage élevées, dans les mêmes conditions expérimentales, on observe des écarts d'une expérience à l'autre; par contre, avec des vitesses de 100 mV min^{-1} ou inférieures, les courbes obtenues sont pratiquement superposables.

Le Tableau III indique les valeurs du potentiel de Flade mesurées sur les trois orientations des monocristaux à quatre vitesses de polarisation différentes, la borne anodique restant la même

TABLEAU III

VARIATION DU POTENTIEL DE FLADE AVEC LA VITESSE DE BALAYAGE^a

Electrode	Vitesse (mV min^{-1})			
	-50	-100	-200	-400
(100)	-215 ± 5	-220 ± 8	-223 ± 15	-240 ± 20
(110)	-292 ± 2	-297 ± 4	-304 ± 6	-324 ± 10
(111)	-291 ± 2	-304 ± 3	-314 ± 8	-324 ± 10

^a Acide sulfurique 2 N; 25°C.

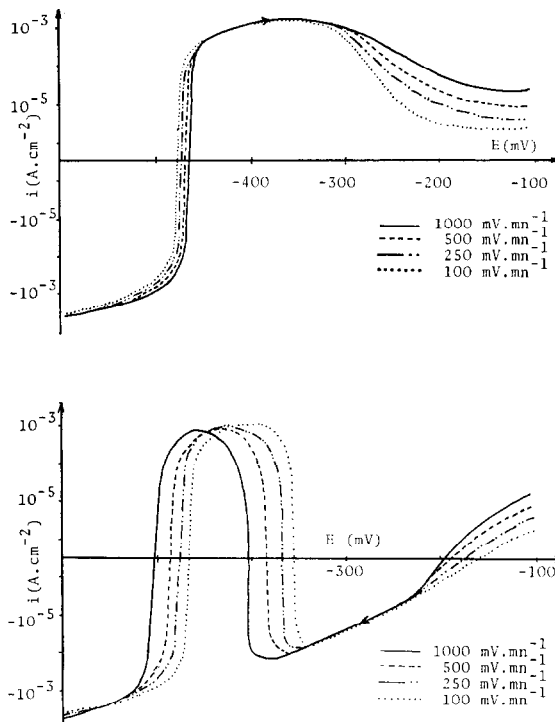


FIG. 5 (top) et 6 (bottom). Influence de la vitesse de balayage sur la courbe courant-tension d'un monocristal de chrome d'orientation (110). Acide sulfurique 0.1 *N*, 25°C: (top) Balayage anodique; (bottom) Balayage cathodique.

(-100 mV). La précision indiquée donne un aperçu de la dispersion des résultats. Pour les échantillons (110) et (111) les potentiels de Flade sont voisins, alors que pour l'orientation (100) il est plus élevé d'environ 80 mV et moins reproductible.

Influence de la Concentration en Acide

Le Tableau IV rassemble les valeurs du potentiel de Flade mesurées sur les électrodes de chrome dans des solutions d'acide sulfurique:

TABLEAU IV

VARIATION DU POTENTIEL DE FLADE AVEC LE pH DE LA SOLUTION^a

pH	Potentiel de Flade E_F (mV)			
	(100)	(110)	(111)	Polycristal
0.1	-220 ± 8	-297 ± 4	-304 ± 3	-296 ± 6
0.4	-234 ± 8	-310 ± 4	-319 ± 4	-312 ± 6
1.2	-288 ± 10	-358 ± 5	-369 ± 4	-360 ± 6

^a Valeurs relevées au cours d'un balayage cathodique: -100 mV min⁻¹.

(0.1 ≤ pH ≤ 1.2). La borne anodique (-100 mV) et la vitesse de polarisation (100 mV min⁻¹) sont identiques pour ces expériences. On remarque que le potentiel de Flade se déplace vers les tensions négatives quand le pH de la solution croît: la variation est d'environ -60 mV par unité pH pour tous les échantillons étudiés (Fig. 7).

Essais en Diffraction Électronique

Les essais en diffraction électronique¹ sur des échantillons polarisés pendant 15 hr à -100 mV montrent pour les faces (110) et (111) comme pour le polycristal, des diagrammes de poudre finement ponctués, avec un nombre limité de réflexions dont on peut rapprocher les paramètres de CrO₂ ou de Cr₅O₁₂. Sur le diagramme obtenu pour la face (100) les réflexions sont très larges, du type halo. Dans tous les cas on observe le diagramme du chrome sous-jacent. Les Figs. 8 et 9 représentent les diagrammes de diffraction électronique obtenus sur les monocristaux d'orientation (100) ou (111), après immersion

¹ Essais réalisés au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de l'Université Claude Bernard, Lyon I.

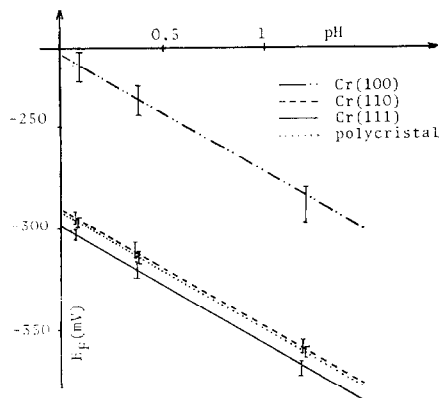


FIG. 7. Variation du potentiel de Flade E_F d'électrodes monocristallines et polycristalline de chrome en fonction du pH de la solution d'acide sulfurique.

dans une solution d'acide sulfurique normal et polarisation à -100 mV pendant 15 hr.

Discussion

L'influence de la vitesse de polarisation de l'électrode sur la densité de courant de corrosion du métal passif montre que la formation et l'évolution du film de surface sont des phénomènes assez lents. Toutefois, la valeur que nous obtenons à 100 mV min^{-1} ($10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$), est voisine de celle mesurée sur le chrome, en milieu



FIG. 8. Diagramme de diffraction électronique d'un monocrystal de chrome d'orientation (100) polarisé pendant 15 hr à -100 mV dans une solution d'acide sulfurique 1 N.

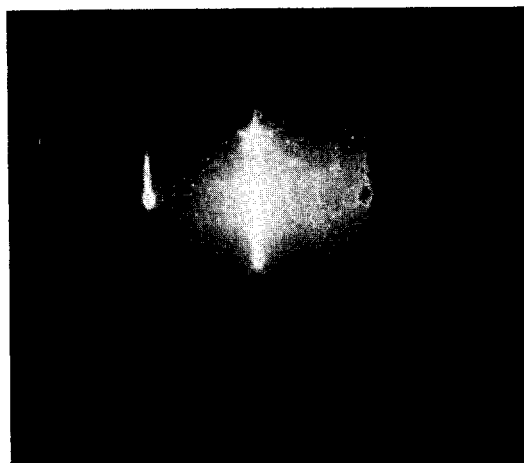


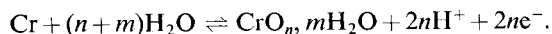
FIG. 9. Diagramme de diffraction électronique d'un monocrystal de chrome d'orientation (111) polarisé pendant 15 hr à -100 mV dans une solution d'acide sulfurique 1 N.

sulfurique, dans les conditions potentiostatiques par Seaman, Myers et Saxer (12).

La variation du potentiel de Flade en fonction du pH de la solution (-60 mV/unité pH) peut être celle d'une électrode d'oxyde, formée selon une réaction du type (20):

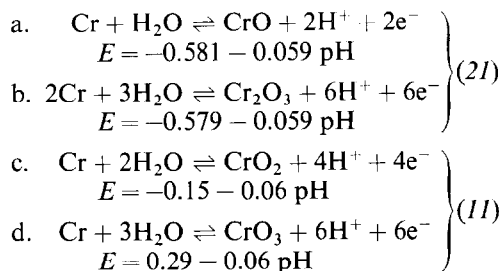


ou, si l'on envisage une forme hydratée de l'oxyde:



Si la couche passivante est un film d'oxyde, on peut penser que le potentiel de Flade doit être voisin du potentiel d'équilibre du couple métal-oxyde considéré.

On connaît ces potentiels d'équilibre pour les principaux oxydes du chrome:



Or, dans nos conditions expérimentales, si l'on excepte l'électrode d'orientation (100), les autres électrodes ont un potentiel de Flade que l'on peut représenter par la relation:

$$E_F \approx -0.295 - 0.06 \text{ pH}$$

Le potentiel d'équilibre le plus proche de cette valeur expérimentale est celui du couple Cr/CrO₂.

La tension de Flade n'est pas un potentiel d'équilibre puisqu'elle caractérise une réaction de dépassivation du métal, réaction dont la surtension doit déplacer le potentiel vers les valeurs plus négatives. Il est de plus vraisemblable que l'oxyde formé n'est pas stoechiométrique. Nous pensons donc que l'oxyde responsable de la passivité du chrome peut avoir une composition voisine de CrO₂.

Les résultats de nos essais en diffraction électronique montrent que sur le plan (100) la couche passivante est très mal cristallisée. L'état de cristallisation pourrait expliquer la différence de 80 mV observée entre les potentiels de Flade des électrodes (110) et (111) et celui de l'électrode (100). Lors de la formation de la couche passive, de très nombreux germes cristallins, très petits, se formeraient sur la surface donnant ainsi naissance à une couche amorphe. Des conditions épitaxiales favorables sur les plans (110) et (111) ainsi que la présence de joints de grain sur le polycristal permettraient ensuite à ces germes de se développer, favorisant ainsi la cristallisation de la couche d'oxyde, au contraire de la face (100) sur laquelle les germes auraient des difficultés à grossir. La stabilité de la couche sur le plan (100) serait ainsi plus faible entraînant la dépassivation à une tension plus élevée d'environ 80 mV. De plus, tous les clichés de diffraction électronique obtenus contenant également les points du diagramme du chrome sous-jacent, l'épaisseur des couches passives formées dans nos conditions expérimentales reste faible.

Le déplacement observé du potentiel de Flade en fonction de la borne anodique, peut s'expliquer soit par une modification de la nature du film superficiel, soit par une augmentation de son épaisseur ou par ces deux phénomènes simultanément.

Si l'on admet une augmentation de l'épaisseur du film, une densité de courant de corrosion à l'état passif constante implique une vitesse de corrosion du chrome indépendante de l'épaisseur de la couche passive. Cela revient à admettre une migration d'ions métalliques à travers le film passivant donnant naissance à un courant i , variant d'après Vetter (20), selon une loi exponentielle de la forme:

$$i = i_0 \exp \beta \frac{\Delta\phi}{\delta},$$

avec

$\Delta\phi$ différence de potentiel dans le film

δ épaisseur du film

β $(\alpha z F / RT) a = \text{constante}$

α coefficient de transfert

a distance entre deux positions successives d'un ion métallique migrant dans la couche

Dans cette expression le terme $\Delta\phi/\delta$ serait constant.

S'il en est ainsi, une fois atteint le potentiel de formation de la couche d'oxyde, toute augmentation de la tension est localisée dans cette couche, la tension imposée à l'électrode se décomposant en deux parties:

$$E = E_{\text{formation}} + \Delta\phi.$$

Ainsi le potentiel à l'interface électrode passive/électrolyte ne suivrait plus les variations de la tension de consigne mais resterait proche du potentiel de formation.

Dans nos conditions expérimentales, le déplacement de la borne anodique vers les tensions plus élevées augmente la durée d'existence de la couche passivante sur l'électrode, lui permettant ainsi de mieux se structurer. On pourrait alors expliquer, pour une vitesse de balayage donnée, le déplacement du potentiel de Flade avec la borne anodique par une meilleure stabilité de la couche d'oxyde, nécessitant alors une plus forte surtension pour sa réduction.

Le déplacement du potentiel de Flade en fonction de la vitesse de balayage, la borne anodique restant la même, s'expliquerait par un effet cinétique. Le déplacement du potentiel dans le sens du balayage, lorsque la vitesse de polarisation augmente, montre que la réaction de dépassivation est très lente et ne peut suivre la variation de tension de l'électrode.

Conclusion

Le film responsable de la passivité du chrome semble être une couche d'oxyde de composition voisine de CrO₂. La variation du potentiel de Flade avec la borne anodique et l'écart entre celui de la face (100) et ceux des autres électrodes peuvent s'expliquer par l'état de cristallisation de l'oxyde superficiel.

Références

1. N. D. GREENE ET R. B. LEONARD, *Electrochim. Acta* 9, 45 (1964).

2. J. E. REINOEHL, F. H. BECK, ET M. G. FONTANA, *Corrosion—NACE* **26**, 141 (1970).
3. F. CLERBOIS, L. NEELEMANS, ET J. MASSART, *Electrochim. Acta* **11**, 31 (1966).
4. C. LAMY ET P. MALATERRE, *J. Electroanal. Chem.* **32**, 137 (1971).
5. J. DE BECDELIEVRE, A. M. DE BECDELIEVRE, ET G. BOUYSSOUX, *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.* **67**, 1821 (1970).
6. I. P. NENOV, S. G. CHRISTOV, R. RAICEV, ET Z. GEORGIEV, *Electrochim. Acta* **12**, 1537 (1967).
7. S. G. CHRISTOV ET N. A. PANGAROV, *Z. Elektrochem.* **61**, 113 (1957).
8. B. E. WILDE ET F. G. HODGE, *Electrochim. Acta* **14**, 619 (1969).
9. I. M. ISSA, I. A. AMMAR, ET M. KHALIFA, *J. Phys. Chem.* **59**, 492 (1955).
10. T. HEUMANN ET F. M. DIEKOTTER, *Z. Elektrochem.* **62**, 745 (1958).
11. A. M. SUKHOTIN, E. I. ANTONOVSKAYA, ET A. A. POZDEEVA, *Russ. J. Phys. Chem.* **36**, 1284 (1962).
12. G. T. SEAMAN, J. R. MYERS, ET R. K. SAXER, *Electrochim. Acta* **12**, 855 (1967).
13. F. G. HODGE ET B. E. WILDE, *Corrosion-NACE* **26**, 146 (1970).
14. M. L. BOYER, M. KEDDAM, ET P. MOREL, *C. R. Acad. Sci.* **259**, 1409 (1964).
15. W. J. PLIETH ET K. J. VETTER, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **73**, 1077 (1969).
16. R. D. ARMSTRONG ET M. HENDERSON, *J. Electroanal. Chem.* **32**, 1 (1971).
17. J. DE BECDELIEVRE, A. M. DE BECDELIEVRE, ET G. BOUYSSOUX, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **268**, 1921 (1969).
18. Y. GILLET, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1268 (1961).
19. R. P. FRANKENTHAL, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 542 (1967).
20. K. J. VETTER, "Electrochemical Kinetics, Theoretical and Experimental Aspects," p. 749ff. Academic Press, New York (1967).
21. M. POURBAIX, "Atlas D'Équilibres Électrochimiques." Gauthier-Villars, Paris (1963).