

Interactions de la réduction du proton solvate et de l'oxygène dissous, sur une électrode de fer en solution sulfurique

A. CAPRANI, P. MOREL

Groupe de Recherche no. 4 du C.N.R.S. 'Physique des Liquides et Electrochimie', associé à l'Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

Received 22 March 1976

A l'interface Fe/H₂SO₄, 1 N (aéré ou non), et dans le domaine de potentiel (−0.95, −1.2 V/E.S.S.), nous avons trouvé que le courant cathodique mesuré sur une électrode à disque tournant varie avec la vitesse de rotation Ω suivant une loi de la forme: $I = A + B\Omega^{1/2}$.

A peut être identifié au courant de réduction du proton solvaté mais dépend fortement de la teneur en oxygène de l'électrolyte. La composante diffusionnelle $B\Omega^{1/2}$ peut être identifiée à la réduction de l'oxygène dissous mais est très inférieure à celle relative à une surface uniformément réactive. Le blocage résultant est compatible avec l'analyse en fonction du potentiel de la corrélation entre A et $B\Omega^{1/2}$ en supposant la réaction suivante: $\text{Fe H}_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{Fe H}_{\text{ads}}^*$, où Fe H_{ads} est un hydrogène adsorbé faiblement lié de courte durée de vie (qq. s) et $\text{Fe H}_{\text{ads}}^*$ est un hydrogène adsorbé fortement lié de longue durée de vie (qq. h). Le déblocage résulte de la réaction chimique $\text{H}_{\text{ads}} + 1/4 \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{H}_2\text{O}$.

Dans le cadre classique du mécanisme de dégagement de l'hydrogène en deux étapes, nous avons montré que notre modèle d'interdépendance implique que l'étape limitant la vitesse soit celle de Tafel à faible surtension et celle d'Horiuti pour des tensions cathodiques plus élevées.

We found that at the 1 N Fe/H₂SO₄ (aerated or de-aerated) interface within the potential range (−0.95, −1.2 V/S.S.E.) the cathodic current measured on a rotating disc electrode varies with the rotation speed Ω according to the relation: $I = A + B\Omega^{1/2}$.

A can be assigned to the reduction of H⁺ but depends strongly on the oxygen concentration. On the other hand the diffusional component $B\Omega^{1/2}$ can be assigned to the reduction of dissolved oxygen but is much lower than that relative to a uniform reactive surface. The resulting blocking is consistent with the analysis as a function of the potential of the correlation between A and $B\Omega^{1/2}$ by assuming the following reaction: $\text{Fe H}_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{Fe H}_{\text{ads}}^*$. Fe H_{ads} and $\text{Fe H}_{\text{ads}}^*$ are adsorbed hydrogen low bonded with a short life time (a few s) and strong bonded with a long life time (a few h) respectively. The blocked surface is activated by the chemical reaction $\text{Fe H}_{\text{ads}} + 1/4 \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}$.

In the classic framework of the two-step hydrogen evolution mechanism, we demonstrated that our interdependence model implies that the rate determining step is the Tafel reaction at low overpotentials and the Horiuti reaction for the highest overpotentials.

1. Introduction

La compréhension du phénomène de la corrosion des métaux en milieux agressifs nécessite de connaître à la fois les réactions anodiques et cathodiques dont on admet en général qu'elles co-existent et se partagent la surface réactionnelle.

On admet en outre qu'au potentiel de corrosion ces deux réactions se déroulent à la même vitesse et qu'il suffit d'en connaître une pour pouvoir déterminer la vitesse de corrosion.

Pour certains métaux, dont le fer, la réaction anodique de dissolution est assez bien connue. De plus, la mesure de la vitesse de dissolution peut se

faire directement par la perte de poids ou le dosage des produits de corrosion. Cependant, les méthodes électrochimiques indirectes, basées sur l'hypothèse que les vitesses de chacune des réactions anodique et cathodique suivent la loi de Tafel, sont de plus en plus utilisées dans la pratique pour déterminer la vitesse de corrosion et c'est généralement la vitesse de la réaction cathodique que l'on cherche à mesurer.

La réaction cathodique n'est cependant pas unique car, outre la réduction du proton solvaté qui a fait l'objet de nombreuses études depuis près d'un siècle et dont le mécanisme est encore loin d'être bien élucidé, il s'y ajoute dans les conditions pratiques de la corrosion la réduction de l'oxygène dissous dans le milieu agressif et, éventuellement, celle du milieu lui-même.

Nous nous proposons, ici, en nous limitant au cas du fer en solution sulfurique et à l'aide d'une électrode à disque tournant, d'étudier les processus cathodiques au-delà du voisinage immédiat du potentiel de corrosion V_{corr} . Nous montrerons l'interdépendance des réactions de réduction du proton et de l'oxygène dissous (déjà signalée dans le cas du titane [1]). Cette interdépendance nous permettra de préciser l'influence cinétique des différentes étapes que nous sommes conduits à considérer pour interpréter nos résultats expérimentaux.

2. Conditions expérimentales

Les courbes courant-potentiel $I(V)$ stationnaires ont été relevées potentiel par potentiel, dans des conditions potentiostatiques à l'aide d'une électrode à disque tournant constituée par la section droite d'un cylindre de fer Johnson-Matthey ($S = 0.2 \text{ cm}^2$) dont l'aire latérale était isolée par une gaine thermorétractable (Raychem SCL). Pour chaque potentiel et à une vitesse de rotation du disque imposée, le temps nécessaire à l'obtention d'un courant stationnaire reproductible (que nous admettons atteint quand sa valeur ne varie pas de plus de 4% sur une durée de 2 h) peut dépasser une dizaine d'heures.

L'électrolyte est une solution normale d' H_2SO_4 (Merck R.P.) aérée ou désaérée par barbottage d'argon et maintenue à 25°C . Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode au sulfate mercurieux (en solution saturée de K_2SO_4 E.S.S.) et

sont corrigés de la chute ohmique par une méthode de coupure.

3. Resultats

Dans le domaine des potentiels cathodiques V que nous avons choisi d'étudier (-0.95 V à -1.2 V/E.S.S.) nous avons trouvé que le courant stationnaire I , c'est-à-dire atteint au bout de plusieurs heures et pour une vitesse de rotation donnée Ω_0 , varie ensuite en fonction de Ω suivant la relation,

$$I(V, \Omega) = A(V) + B(V)\Omega^{1/2}, \quad (1)$$

les paramètres A et B étant des fonctions du potentiel que l'on suppose indépendantes de Ω , du moins à l'échelle des constantes de temps associées habituellement à la diffusion (qq. fractions de seconde). Pour un potentiel donné, A et B sont tous deux plus grands en solution aérée que désaérée. Dans nos conditions de désaération B est très faible et difficilement exploitable. La quantité

$$I(V, \Omega = 1000 \text{ t min}^{-1}) - I(V, \Omega = 0) < 5 \mu\text{A cm}^{-2}$$

peut être considérée comme un courant associé à la réduction de traces résiduelles (oxygène dissous, impuretés électroréductibles de la solution ou de l'interface).

Remarquons que la Relation (1) n'a pas encore, à notre connaissance, été donnée pour le fer. Par contre, elle est semblable à celle que nous avons précédemment présentée dans le cas du titane pour le courant cathodique et en solution sulfurique de pH 2 [1]. Dans cette dernière expression les composantes A et $B\Omega^{1/2}$ étaient attribuées respectivement à la réduction du proton et à celle de l'oxygène dissous.

Sur la Figure 1 nous donnons à titre d'exemple la variation du courant en fonction de la vitesse de rotation en coordonnées $(I, \Omega^{1/2})$ à partir d'une valeur stationnaire obtenue pour $\Omega_0 = 1300 \text{ t min}^{-1}$ à $V = -1.1 \text{ V/E.S.S.}$ en solution aérée, pour illustrer la validité de la relation (1).

Sur la Figure 2 nous montrons la variation avec le potentiel de la composante non diffusionnelle stationnaire A , obtenue également à 1300 t min^{-1} en solution aérée (Courbe 1) ou désaérée (Courbe

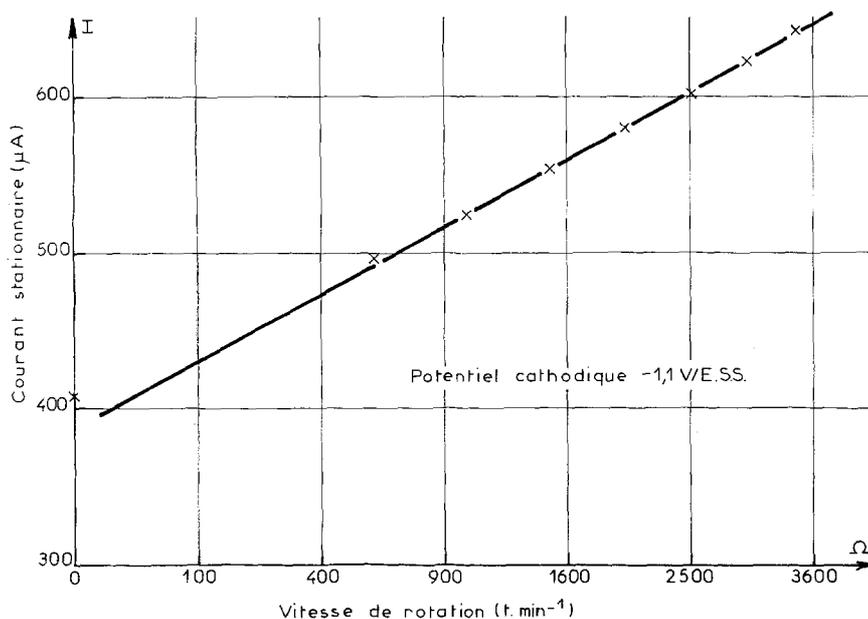


Fig. 1. Variation du courant en fonction de la vitesse de rotation.

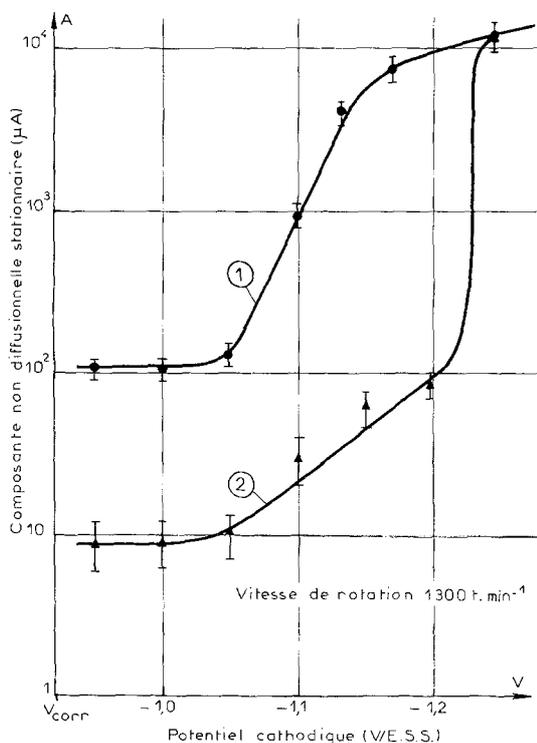


Fig. 2. Variation de la composante non diffusionnelle A du courant avec le potentiel cathodique. Courbe 1, solution saturée d'air; Courbe 2, solution désaérée.

2). On remarquera l'effet nettement activant de l'oxygène sur A , du moins jusqu'à $-1,2 \text{ V/E.S.S.}$ où les deux courbes se rejoignent. Insistons également sur l'existence, pour un potentiel donné, d'un passage réversible mais lent entre les Courbes 1 et 2. Ainsi, à $-1,1 \text{ V/E.S.S.}$, 15 h environ sont nécessaires pour passer de la courbe 1 à la courbe 2 par désaération et 7 h environ pour passer de la courbe 2 à la courbe 1 par réaération. Pour ce dernier cas, sur la Figure 3 nous avons porté en fonction du temps t les variations des composantes A et $B\Omega^{1/2}$ ($\Omega = 1300 \text{ t min}^{-1}$). On voit que ces variations sont particulièrement lentes.

Sur la Figure 4 nous avons porté en fonction du potentiel le facteur diffusionnel B correspondant au courant stationnaire obtenu en solution aérée pour $\Omega = 1300 \text{ t min}^{-1}$. On voit, lorsque l'on augmente la polarisation cathodique, que B présente tout d'abord un palier puis passe par un maximum et enfin tend vers zéro aux plus fortes surtensions.

Cependant, lorsque la surtension cathodique augmente, la précision sur la mesure de B diminue avec le rapport $B(\Omega^{1/2}/A)$ (cf. Figs. 2 et 4) et également du fait que l'amplitude des fluctuations du courant stationnaire, liée à la formation de bulles d'hydrogène, devient du même ordre de grandeur que la composante $B\Omega^{1/2}$. Aussi n'indi-

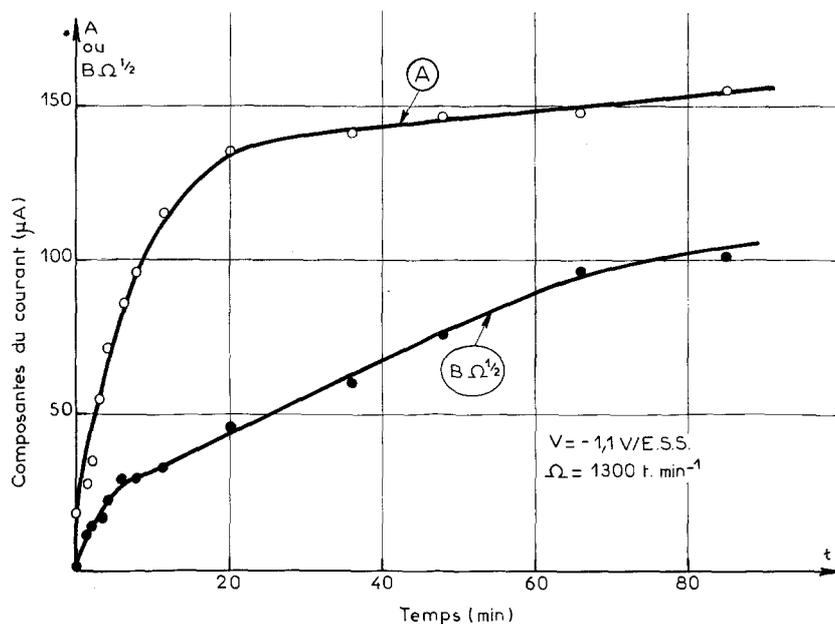


Fig. 3. Evolution avec le temps des composantes A et $B\Omega^{1/2}$ du courant cathodique lors d'une réaération de l'électrolyte.

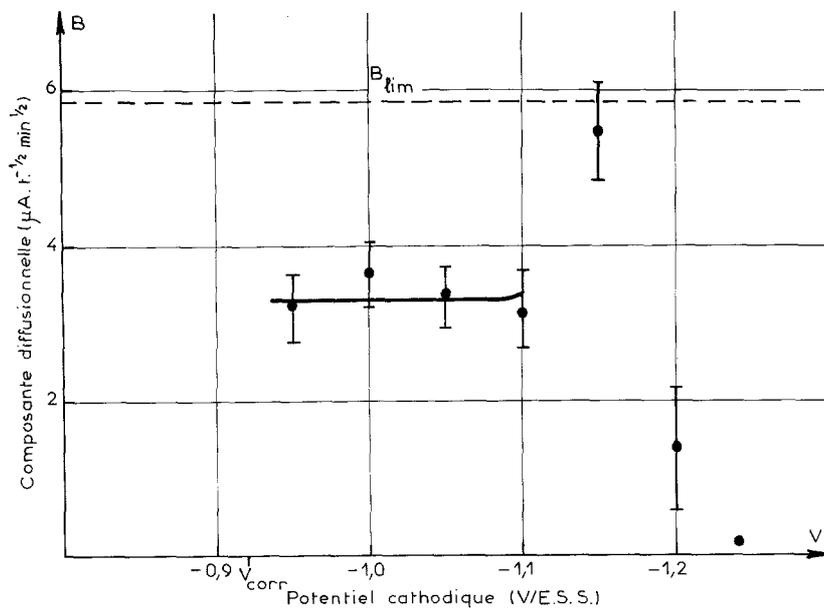


Fig. 4. Variation du facteur diffusionnel B avec le potentiel cathodique.

querons-nous pas de marge d'erreurs pour le point à $-1,24 \text{ V/E.S.S.}$ de la Figure 4, d'autant plus que pour des potentiels plus cathodiques que $-1,2 \text{ V/E.S.S.}$ on peut observer sur l'électrode la formation d'une fine couche jaunâtre qui semble activer A plus que l'oxygène dissous. En effet, si,

après maintien de l'électrode à un potentiel où cette couche se forme (par exemple, $-1,3 \text{ V/E.S.S.}$), nous ramenons le potentiel au-dessous de $-1,2 \text{ V/E.S.S.}$, les courants stationnaires obtenus sont supérieurs à ceux de la courbe 1 de la Figure 2 que la solution soit ou non aérée. La composante

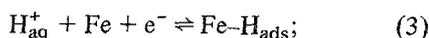
diffusionnelle n'est alors plus détectable. Cet effet qui disparaît avec la couche, par repolissage de l'électrode, pourrait être attribué à une réduction de l'ion sulfate qui est thermodynamiquement possible dans ces conditions [2] et peut conduire à la formation d'un composé tel que l'ion sulfure dont on sait qu'il active la réaction de dégagement de l'hydrogène [3]. D'ailleurs, si après avoir obtenu un courant stationnaire en solution désaérée (par exemple, à $V = -1.1$ V/E.S.S.) on ajoute quelques millimoles de sulfure de sodium à l'électrolyte, le courant croît rapidement et dépasse la valeur correspondant à la courbe 1 de la Figure 2. Mais, dans l'interprétation que nous allons tenter de donner maintenant de nos résultats expérimentaux, nous nous limiterons aux potentiels moins cathodiques que -1.2 V/E.S.S. et nous écarterons par conséquent toute participation des ions sulfate ou de ceux que en dérivent par réduction.

4. Discussion et interpretation

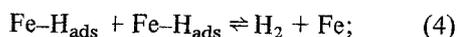
4.1. Composante non diffusionnelle

Dans nos conditions d'expérience; surtensions relativement faibles et bas pH, la vitesse de dégagement d'hydrogène est d'après la littérature [4] due à la réduction de H_3O^+ mais n'est pas limitée par la diffusion [4, 5]. On est conduit à penser que c'est cette vitesse que représente la terme A de la Relation (1). La décroissance extrêmement lente du courant après l'installation de la polarisation, que nous avons observée, et qui équivaut à courant constant à une augmentation de la surtension, a déjà été signalée dans la littérature pour le fer [6] et plus fréquemment pour d'autres métaux [7-11]. Cependant, bien qu'à notre connaissance personne ne l'ait remarqué jusqu'ici, ce phénomène ne s'explique pas uniquement par les étapes consécutives considérées habituellement [12] pour le mécanisme de dégagement d'hydrogène, c'est-à-dire:

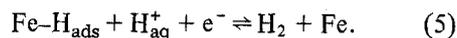
la décharge, ou réaction de Volmer



l'une ou l'autre des étapes de recombinaison, celle de Tafel



celle de Horiuti (ou Heyrovski)



En effet, on peut estimer la durée de vie statistique τ de l'intermédiaire adsorbé $Fe-H_{ads}$ d'après la valeur du courant I par

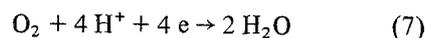
$$\tau = \frac{F n}{N I} \quad (6)$$

où N est le nombre d'Avogadro, F le Faraday et n le nombre d'atomes d'une monocouche de fer traversée par le courant I . On trouve ainsi pour les paliers de courant des courbes 1 et 2 de la Figure 2 des valeurs de I de 10 et 100 sec correspondant respectivement aux solutions aérées et désaérées.

Ces durées de vie ou, plutôt, de renouvellement de la surface nécessitent, pour tenir compte des cinétiques toujours très lentes d'établissement du courant stationnaire, l'introduction dans le mécanisme de dégagement d'hydrogène d'une autre réaction traduisant la transformation des adsorbats relatifs à la solution aérée en adsorbats relatifs à la solution désaérée et réciproquement. Cette dernière réaction qui peut être considérée comme une étape de blocage de la surface permet aussi de prendre en compte les nombreuses indications de la littérature concernant les différents états d'adsorption de l'hydrogène. Ces états qui diffèrent par leur énergie de liaison ont pu être mis en évidence par exemple, par oxydation électrochimique [13] ou par désorption thermique [14] ou d'autres méthodes [15], dans le cas du fer, mais également pour d'autres métaux [16-19].

4.2. Composante diffusionnelle

La réduction électrochimique de O_2 est très rapide dans le domaine de potentiel étudié qui est loin du potentiel d'équilibre $E_{O(-II)/O(O)}$ [20]. La vitesse de réduction de l'oxygène dissous est donc limitée par l'apport de O_2 par diffusion convective. C'est donc à cette réaction de réduction qui, d'après la littérature [21], se fait suivant la réaction globale:

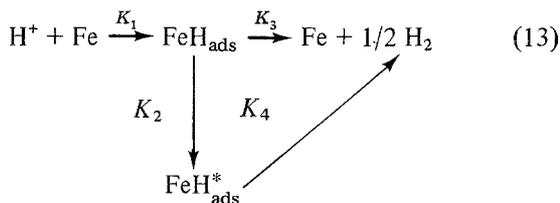


que l'on peut associer le terme $B\Omega^{1/2}$.

Par ailleurs, le courant limite de diffusion pour une électrode à disque tournant en régime laminaire a pour expression:

$$B_{lim} \Omega^{1/2} = zF \frac{Dc}{\delta} \quad (8)$$

ou



qui ne préjugent pas du fait que les réactions de vitesse K_3 ou K_4 peuvent être chimiques ou électrochimiques.

Soit respectivement θ et θ^* les taux de recouvrement par FeH_{ads} et $\text{FeH}_{\text{ads}}^*$. On peut calculer les valeurs stationnaires pour l'un et l'autre des modèles ci-dessus en écrivant avec l'hypothèse simple d'une isotherme de Langmuir l'équilibre pour chacun des taux de recouvrement θ et θ^* . On obtient ainsi:

$$K_1(1 - \theta - \theta^*) + K_{-2}\theta^* = (K_2 + K_3)\theta \quad (14)$$

$$K_2\theta = K_{-2}\theta^* \quad (15)$$

pour le modèle (12) et

$$(1 - \theta - \theta^*)K_1 = (K_2 + K_3)\theta \quad (14')$$

$$K_2\theta = K_4\theta^* \quad (15')$$

pour le modèle (13).

L'expression du courant stationnaire qui s'identifie à A , s'obtient pour les 2 modèles par la comparaison du bilan de matière au bilan d'électricité, soit:

$$A = FK_1(1 - \theta - \theta^*) \quad (16)$$

La résolution des deux systèmes (14, 15, 16) et (14', 15', 16) fournit successivement pour le modèle (12):

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{K_2}{K_{-2}} + \frac{K_3}{K_1}} \quad (17)$$

$$\theta^* = \frac{1}{1 + \frac{K_{-2}}{K_2} \left(1 + \frac{K_3}{K_1}\right)} \quad (18)$$

$$A = F \frac{K_3}{1 + \frac{K_2}{K_{-2}} + \frac{K_3}{K_1}} \quad (19)$$

et pour le modèle (13):

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{K_2}{K_1} + \frac{K_3}{K_1} + \frac{K_2}{K_4}} \quad (20)$$

$$\theta^* = \frac{1}{1 + \frac{K_4}{K_1} + \frac{K_4}{K_2} + \frac{K_3K_4}{K_1K_2}} \quad (21)$$

$$A = F \frac{(K_2 + K_3)}{1 + \frac{K_2}{K_1} + \frac{K_3}{K_1} + \frac{K_2}{K_4}} \quad (22)$$

C'est par l'intermédiaire des taux de recouvrement θ et θ^* que l'on peut exprimer l'interdépendance entre A et B qui résulte de nos résultats expérimentaux. En effet, quel que soit le mécanisme considéré, on peut écrire formellement:

$$B = B_{\text{lim}} f(\theta, \theta^*, \rho)$$

à partir des fonctions intervenant dans les Equations (10) et (11). Nous allons voir maintenant que l'existence simultanée de paliers pour A et B impose des conditions relativement strictes permettant de préciser le mécanisme parmi les modèles envisagés.

4.4. Rôle de l'oxygène dans l'interdépendance entre A et B

Pour obtenir la relation entre ψ , θ et θ^* , il est nécessaire de reconnaître les sites sur lesquels se fait la consommation rapide d'oxygène.

(a) Considérons tout d'abord l'éventualité d'une réduction sur le fer nu qui ne peut être par conséquent qu'électrochimique, c'est-à-dire

$$\psi = \theta + \theta^*$$

La surface active vis-à-vis de la diffusion ($1 - \psi$) est alors égale, suivant qu'on considère les modèles (12) ou (13) à:

$$1 - \psi = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{K_3} \left[1 + \frac{K_2}{K_{-2}}\right]} \quad (23)$$

ou à

$$1 - \psi = \frac{K_2 + K_3}{K_1 + K_2 + K_3 + \frac{K_1K_2}{K_4}} \quad (24)$$

La réaction entre FeH_{ads} et $\text{FeH}_{\text{ads}}^*$ ne mettant pas en jeu de charges électriques, on peut supposer que K_2 et K_{-2} (que nous ne tenterons pas de

préciser plus dans cet article) sont indépendantes du potentiel. On peut alors envisager 2 cas pour comparer les modèles (12) et (13) aux résultats expérimentaux.

(b) Si K_1 est la seule vitesse dépendant du potentiel (mécanisme Volmer–Tafel), avec un coefficient de transfert que l'on admet généralement voisin de 0.5, K_1 doit varier d'environ une puissance de 10 dans le domaine de potentiel où on observe un palier à la fois pour A et B (cf. Figs. 2 et 4). D'autre part, sur ce palier, $B_{\text{lim}}/B \geq 2$, ce qui implique d'après (11) un taux de blocage de 80% environ. Par suite, $1 - \psi$ est petit devant 1 et on peut prendre pour (23) et (24) les approximations suivantes:

$$1 - \psi \approx \frac{K_3}{K_1} \frac{1}{1 + \frac{K_2}{K_{-2}}}, \quad (23')$$

$$1 - \psi \approx \frac{K_2 + K_3}{K_1} \frac{1}{1 + \frac{K_2}{K_4}} \quad (24')$$

Par ailleurs, on peut écrire d'après (16): $A = FK_1(1 - \psi)$ (16'). On voit donc que si K_1 s'élimine de l'expression de A , ce qui justifie sa constance le long du palier, il n'en est pas de même pour B . En effet, K_1 et $1 - \psi$ varient dans le même rapport. Ceci entraîne une variation de B pour le modèle de blocage où il ne dépend que de $1 - \psi$ (11). Par contre, d'après (10) on voit que B peut rester constant quand $1 - \psi$ varie de 10 fois si la densité ρ des sites augmente de 4 fois tandis que leur diamètre diminue de 7 fois. Ceci est toutefois en désaccord avec l'hypothèse de grands sites qui est à la base de ce modèle de blocage.

(c) K_1 et K_3 dépendent tous deux du potentiel (mécanisme Volmer–Horiuti). Compte tenu de (16), on voit, aussi bien sur (23') que sur (24') que A ne peut pas rester constant sur plus de 100 mV comme le montre la Figure 2. Le raisonnement précédent permet d'écartier, aussi bien dans l'éventualité (b) que dans l'éventualité (c), la possibilité d'une variation de K_4 avec le potentiel car il ne pourrait plus y avoir de palier de A .

(d) La réduction de l'oxygène sur le seul fer nu étant ainsi exclue, on doit considérer qu'il se réduit également sur FeH_{ads} . On a alors:

$$\psi = \theta^*. \quad (25)$$

Cette réduction peut être purement électrochimique, sans modification de θ , l'oxygène réagissant alors avec FeH_{ads} .

(e) Dans le premier cas, d'après (18), (21) et (25), on peut écrire selon que l'on considère les modèles (12) ou (13) les expressions suivantes:

$$1 - \psi = \frac{1}{1 + \frac{K_2}{K_{-2}} \frac{K_1}{K_1 + K_3}} \quad (26)$$

ou

$$1 - \psi = \frac{1}{1 + \frac{K_2}{K_4} \frac{K_1}{K_1 + K_2 + K_3}}, \quad (27)$$

dont on peut comme en (a) donner les approximations suivantes:

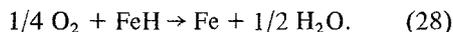
$$1 - \psi \approx \frac{K_{-2}}{K_2} \frac{K_1 + K_3}{K_1} \quad (26')$$

et

$$1 - \psi \approx \frac{K_4}{K_2} \frac{K_1 + K_2 + K_3}{K_1}. \quad (27')$$

Remarquons que l'expression de A étant indépendante du cas considéré, il n'est pas nécessaire de refaire pour cette composante la discussion faite en (a) et dont il résultait que l'existence d'un palier pour A nécessite que K_1 soit la seule vitesse dépendant du potentiel. Compte tenu que pour ce modèle (Volmer–Tafel avec K_4 chimique) K_1 est grand devant K_2 ou K_3 aux potentiels du palier, il est clair que l'une ou l'autre des expressions (26') et (27') de $1 - \psi$ varie peu avec K_1 et peut se concilier avec un palier de B .

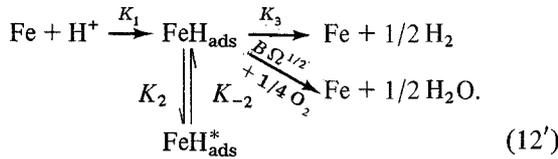
(f) Si on suppose, par contre, que l'oxygène réagit avec FeH_{ads} , ceci revient à introduire dans le modèle une réaction supplémentaire, qui tend à diminuer θ , d'expression globale:



L'éventualité d'une réduction selon (28) est confirmée par le fait que H_{ads} pourrait être plus actif dans certains cas que l'hydrogène naissant [32] et la littérature fournit des exemples de réductions par H_{ads} . Citons par exemple le cas de CO_2 dissous qui est réduit sur le platine [32, 33] ou celui de l'ionisation de l'hydrogène qui est plus rapide sur une surface de platine oxydée que sur une surface réduite [34].

Remarquons que si la vitesse $B\Omega^{1/2}$ de la

réaction (28) est limitée par la diffusion de l'oxygène dissous, le courant associé à cette composante résulte cependant de la réduction électrochimique du proton conduisant à FeH_{ads} puisque c'est ce dernier qui est oxydé chimiquement suivant (28). Cette dernière réaction ne modifie que très peu le modèle réactionnel, qui englobe maintenant à la fois les réactions mettant en jeu l'oxygène dissous et H^+ . Aussi, pour la clarté de l'exposé, ne le donnerons-nous que dans le cas correspondant à (12), soit:



Dans le système (14–16) correspondant au schéma (12), seule l'équation (14) est modifiée et devient:

$$K_1(1 - \theta - \theta^*) + K_{-2}\theta^* = (K_2 + K_3 + B\Omega^{1/2}) \quad (14')$$

ce qui revient à remplacer K_3 par $K_3 + B\Omega^{1/2}$ et (26') devient ainsi

$$1 - \psi \simeq \frac{K_{-2} K_2 + K_3 B\Omega^{1/2}}{K_2 K_1} \quad (26'')$$

Un calcul analogue avec le modèle (13) montre facilement que (27') devient

$$1 - \psi \simeq \frac{K_4 K_1 + K_2 + K_3 + B\Omega^{1/2}}{K_2 K_1} \quad (27'')$$

Les conclusions auxquelles on aboutit en (5) concernant la possibilité d'un palier à la fois pour A et B et à condition que (3) soit la seule réaction électrochimique, restent valables. Remarquons en outre qu'une réaction telle que (28) peut également être envisagée avec $\text{FeH}_{\text{ads}}^*$ mais avec une vitesse extrêmement lente, ce qui ne modifie pas les conclusions précédentes mais nous reviendrons plus loin sur ce point.

4.5. Cinétique des réactions cathodiques au-delà des paliers de A et de B

Le grand intérêt de l'introduction de la réaction (28) est qu'elle permet de rendre compte de ce qui se passe à des potentiels supérieurs à ceux où on observe des paliers pour A et B et où il n'est plus possible de considérer K_1 comme la seule

vitesse variant avec le potentiel. En effet, lorsque A croît à nouveau (cf. Fig. 2), ce peut être par suite de l'augmentation de K_3 ou de K_4 ou même des 2 d'après (19) et (22). Considérons tout d'abord la seule augmentation avec le potentiel de K_3 qui correspond maintenant à la réaction (5) qui pour de plus faibles surtensions était moins rapide que (4). Cette augmentation de K_3 entraîne, d'après (17) et (20) une certaine diminution de θ et par suite de θ^* (d'après (15) et (15')). Ceci est également vrai (4.4.e) dans l'hypothèse où la réduction de l'oxygène est seulement électrochimique. Mais, cette dernière hypothèse ne peut expliquer pourquoi, vers -1.2 V/E.S.S., la composante B devient pratiquement nulle (cf. Fig. 4) car la diminution de θ et de θ^* n'est probablement pas très considérable d'après (17) et (20). Par contre, si la réduction se fait chimiquement suivant (28) qui est en compétition avec (5) sur la fraction θ du disque, on peut expliquer la diminution brutale de B quand K_3 augmente.

Ce dernier résultat permet d'écarter l'éventualité d'une augmentation avec le potentiel de K_4 à la place de K_3 car d'après (27''), $1 - \psi$ croît, ce qui se traduirait par une augmentation de B . En effet K_3 étant constant le rapport de vitesses $B\Omega^{1/2}/K_3$ déterminant la compétition des réactions (4) et (28) ne peut qu'augmenter, ce qui est en désaccord avec la diminution expérimentale de B .

Une autre preuve plus nette de la compétition entre (5) et (28) est apportée par l'observation expérimentale suivante: Si à partir de conditions stationnaires atteintes à -1.2 V/E.S.S. où $B \simeq 0$, on revient brusquement à un potentiel du palier de A (-1 V/E.S.S.) par exemple, ce qui abaisse K_3 sans que θ^* qui évolue lentement ait eu le temps de se modifier, on observe dans les minutes qui suivent une valeur de B voisine de celle relative à un disque uniformément accessible car K_3 ayant diminué il n'y a plus compétition entre (28) et (5). Ceci montre d'une part que la lente variation de θ^* entraîne celle de θ suivant (15) et que, réciproquement, l'augmentation de K_3 a un effet autodébloquant qui est visible sur la Figure 2 où l'on voit que les courbes 1 et 2 se rejoignent aux fortes surtensions.

L'effet autodébloquant de la réaction (5) implique que le coefficient de transfert relatif à

sa vitesse soit supérieur à celui de la réaction (3) car d'après les expressions (18) et (21) de θ^* il est nécessaire que K_3/K_1 augmente avec la surtension cathodique. On peut voir cependant d'après (27'') que si K_3 et K_4 sont tous deux électrochimiques, $1 - \psi$ croît avec le potentiel comme $K_4 [1 + (K_3/K_1)]$ et la décroissance de B s'explique encore par une compétition mais ne nécessite plus $K_3 > K_1$ comme dans le cas où seul K_3 varie avec le potentiel.

Une étude plus fine de la variation de B avec le potentiel dans le domaine où la réaction (5) devient plus rapide que la réaction (4) permettra peut-être de trancher entre les 2 cas évoqués plus haut en apportant des informations sur les coefficients de transfert correspondant respectivement aux vitesses K_1 , K_3 et K_4 , ce qui n'est pas possible avec les seules indications de la littérature où d'ailleurs la réaction de vitesse K_4 n'est pas considérée. Ces indications confirment cependant certains de nos résultats. En effet, des travaux ayant pour but de relier la cinétique de dégagement d'hydrogène à la nature physique du substrat métallique [35–41] ou plus précisément à l'énergie d'adsorption d'hydrogène [35, 36, 38, 41] tendraient à prouver que c'est l'étape de recombinaison qui limite la vitesse de réaction pour le fer [36] et pour le platine [42], du moins dans le domaine de surtensions habituellement exploré. En considérant un plus large domaine certains auteurs trouvent que lorsque le courant croît, la réaction de Horiuti succède à celle de Tafel comme étape limitante aussi bien sur le fer [43] que sur le platine [44]. C'est l'une des séquences que nous avons trouvée.

Remarquons pour terminer cette discussion que l'effet débloquent de la réaction (5) et éventuellement de celle de vitesse K_4 , est beaucoup plus important que celui dû à l'oxygène qui ne se traduit que par l'écart des paliers des courbes 1 et 2 de la Figure 2 et ne conduit qu'à un déblocage partiel.

Pour les plus faibles surtensions cathodiques, lorsque l'on se rapproche du potentiel de corrosion, le renouvellement de la surface par dissolution anodique tend également à provoquer un déblocage qui se traduit expérimentalement, comme nous l'avons observé, par une augmentation de A , même en l'absence d'oxygène dans l'électrolyte. Cependant, malgré la compétition

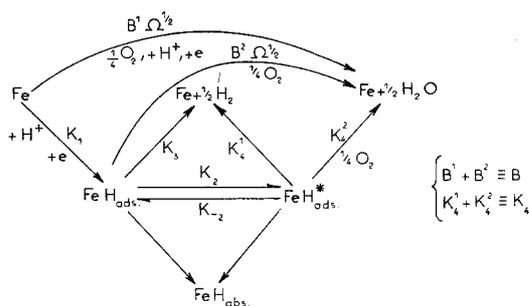


Fig. 5. Schéma rassemblant les réactions envisagées.

des processus anodiques et cathodiques, il doit subsister un certain taux de blocage. C'est l'hypothèse que nous avons été les premiers à avancer pour expliquer l'hystérésis de la courbe courant-tension [45] et les décroissances avec le temps de la vitesse de corrosion et du courant cathodique [46] au voisinage du potentiel de corrosion.

Le blocage partiel de la surface par H_{ads} doit également être considéré dans l'étude du mode d'action des inhibiteurs de corrosion du fer en milieu acide. Nous avons en effet montré que pour certaines de ces substances, celles du moins que nous avons étudiées, l'action inhibitrice consiste essentiellement à contribuer à ce blocage [47].

Dans notre étude nous avons négligé l'influence de l'absorption de l'hydrogène par le fer qui tend à réduire θ . Il faut cependant noter que si certains auteurs trouvent que la vitesse de pénétration de l'hydrogène est proportionnelle à la racine carrée du courant cathodique [48–50] ce résultat, d'ailleurs controversé en solutions acides [51], est obtenu dans des conditions très différentes des nôtres (addition de substances qui, comme As_2O_3 , facilitent la pénétration de l'hydrogène dans le fer). Il en résulte que dans nos conditions expérimentales la pénétration doit être relativement faible. D'autre part, d'après les données les plus récentes de la littérature, l'adsorption de l'hydrogène ne modifierait pas les propriétés du fer pur [50, 52], ce qui infirme les hypothèses anciennes attribuant la décroissance du courant à l'absorption d'hydrogène [8, 10].

Dans la Figure 5 nous avons rassemblé en un seul modèle réactionnel les réactions considérées dans la discussion en tenant compte également d'une réduction éventuelle de l'oxygène sur le fer nu et de l'absorption dans le métal sous-jacent.

5. Conclusions

L'emploi d'une électrode à disque tournant pour mesurer le courant traversant une cathode de fer nous a permis de séparer les contributions respectives des réductions du proton solvaté et de l'oxygène dissous dans l'électrolyte. Cette dernière, qui est limitée par le transport de l'oxygène consommé à la cathode, a révélé une non uniforme accessibilité du disque vis-à-vis de la diffusion.

La non-accessibilité serait due à un blocage de la surface réactionnelle par un adsorbat hydrogéné comme le confirme l'étude de la composante non diffusionnelle du courant relative à la seule réduction du proton. La composante diffusionnelle jouerait ici le rôle d'un 'traceur' pour mettre en évidence le blocage de la surface par une autre réaction.

A partir d'étapes réactionnelles déjà données dans la littérature, du moins pour la réaction de dégagement d'hydrogène, nous avons élaboré un modèle original rendant compte de l'ensemble de nos résultats expérimentaux. Ce modèle de l'interaction entre les réductions de H^+ et O_2 explique le rôle activant de l'oxygène qui débloque la surface par une réaction chimique avec l'hydrogène adsorbé. Etant donné le rôle joué par les réactions étudiées ici dans plusieurs processus électrochimiques tels que la corrosion et l'électrocristallisation, nos résultats devraient permettre par le contrôle du blocage de la surface réactionnelle de maîtriser ces différents processus.

References

- [1] A. Caprani and I. Epelboin, *J. Electroanal. Chem.* **29** (1971) 335.
- [2] *Encyclopedia of Electrochemistry of the elements*, (Ed A. J. Bard) Vol. IV, p. 276, M. Dekker, New York (1975).
- [3] S. Besnard, Ch. Messenger and J. Talbot, *C.R. Acad. Sci. Paris* **248** (1959) 1516.
- [4] F. Frenzel, *Werkst. u. Korr.* **25** (1974) 646.
- [5] Z. A. Iofa and N. A. Makhbuba, *Zaschita Metallov* **3** (1967) 387.
- [6] H. Fischer, G. Thorensen and O. Volk, *9e réunion du C.I.T.C.E. Paris* (1957) C.R. p. 253.
- [7] J. O'M. Bockris and B. E. Conway, *Trans Faraday Soc.* **45** (1949) 989.
- [8] M. Smialowski, *Bull. Acad. Pol. Sci. Cl. III (IV)* **1** (1956) 43.
- [9] Ya M. Kolotyркиn, *9e réunion du C.I.T.C.E. Paris* (1957) C.R. p. 406.
- [10] J. Amosse and M. J. Barbier, *Electrochim. Acta* **11** (1966) 1045.
- [11] L. V. Tamm, Yu. K. Tamm and V. E. Past, *Elektrokhimiya* **9** (1973) 1382.
- [12] H. Gerischer and W. Mehl, *Z. Elektrochem.* **59** (1955) 1049.
- [13] F. Matsuda and T. C. Franklin, *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 167.
- [14] G. Wedler and D. Borgmann, *Ber. Buns. Ges.* **78** (1974) 67.
- [15] O. Bloch and R. Vaucher, *C.R. Acad. Sci. Paris* **258** (1964) 6159.
- [16] S. Schuldiner and T. B. Warner, *Electrochim. Acta* **11** (1966) 307.
- [17] A. Ya. Gokhstein, *Elektrokhimiya* **9** (1973) 275.
- [18] M. E. Belyaeva, J. V. Kalish and R. Kh. Burstein, *ibid.* **9** (1973) 546.
- [19] F. Dus and F. C. Tompkins, *Faraday Trans I* **71** (1975) 930.
- [20] G. Charlot, *L'analyse qualitative minérale*, Masson et Cie, Paris (1969).
- [21] J. P. Hoare, *The Electrochemistry of Oxygen*, Interscience, New York (1968).
- [22] V. G. Levich, *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice Hall, New York (1962).
- [23] D. A. Franck-Kamenetskii, *Diffusion and heat exchange in chemical kinetics*, Princeton Univ. Press (1955).
- [24] J. P. Masson, *Analysis* **2** (1973) 608.
- [25] G. Bianchi and T. Mussini, *Electrochim. Acta* **10** (1965) 445.
- [26] *Encyclopedia of Electrochemistry of the elements*, (Ed. A. J. Bard) Vol. II, p. 305, M. Dekker, New York (1974).
- [27] L. P. Reiss and T. J. Hanratty, *A.I. Ch. E. J.* **8** (1962) p. 245.
- [28] F. Scheller, R. Landsberg and S. Muller, *J. Electroanal. Chem.* **19** (1968) 187.
- [29] F. Nagy, G. Y. Horyanyi and G. Y. Vertes, *Acta Chem. Hung.* **34** (1962) 35.
- [30] A. Caprani, *J. Chim. Phys.* **72** (1975) 171.
- [31] F. Ludwig and E. Yeager, *19e Reunion du C.I.T.C.E. Detroit* (1968) E.A. p. 121.
- [32] S. C. Srivastava and S. N. Shukla, *Electrochim. Acta* **15** (1970) 2021.
- [33] A. B. Kilimnik, *Elektrokhimiya* **10** (1974) 977.
- [34] S. Gentry, J. G. Firth and H. Jones, *Trans Faraday Soc.* **70** (1974) 600.
- [35] P. Ruetschi and P. Delahay, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 195.
- [36] B. E. Conway and J. O'M. Bockris, *Naturwissenschaften* **43** (1956) 446.
- [37] *Idem Nature*, **178** (1956) 488.
- [38] R. Parsons, *Trans. Farad. Soc.* **54** (1958) 1053.
- [39] A. S. Goralnik, *Elektrokhimiya* **2** (1966) 1193.
- [40] V. A. Lavrenko, L. N. Jagupolskaya and V. L. Tikush, *Elektrokhimiya* **6** (1970) 887.
- [41] S. Trasatti, *Trans. Farad. Soc.* **68** (1972) 229; *J. Electroanal. Chem.* **39** (1972) 163.
- [42] K. J. Vetter and G. Klein, *Z. Elektrochem.* **66** (1962) 760.
- [43] M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski, *J. Electrochem. Soc.* **111** (1964) 619.
- [44] J. O'M. Bockris and A. M. Azzam, *Trans. Farad. Soc.* **48** (1952) 145.
- [45] Ph. Morel, *Traitements de surface A.I.T.E.* **89** (1969) 9.
- [46] I. Epelboin, Ph. Morel and H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 1282.

-
- [47] A. Caprani, I. Epelboin, Ph. Morel and H. Takenouti, 4e Symp. Eur. Sur les Inhib. de Corr. Ferrare 1975, Ann. Univ. Ferrara Sez V Supp. no 6, p. 517.
- [48] M. Bodenstein, *Z. Elektrochem.* **28** (1922) 517.
- [49] T. P. Rhadakrishnan and L. L. Shreir, *Electrochim. Acta* **11** (1966) 1007; **12** (1967) 889.
- [50] A. Gourmelon, M. Cornet and Mme S. Talbot-Besnard, *J. Physique*, Colloque C4 Supplément au No 10, tome 36, octobre 1975, p. C4 395.
- [51] J. S. L. Leach and S. R. J. Saunders, *J. E.C.S.* **113** (1966) 681.
- [52] M. Smialowski, Colloque sur la corrosion sous tension et la fragilité par l'hydrogène des alliages à base de fer, Firminy 1973.