

Interpretation des diagrammes E -pH du système Fe-H₂O en relation avec la fragilisation caustique des aciers

HUY HA LE, E. GHALI

Département de mines et métallurgie, Université Laval, Québec, G1K 7P4 Canada

Received 22 November 1991; revised 15 May 1992

Les diagrammes E -pH du système Fe-H₂O ont été tracés pour 60, 100 et 150°C en utilisant de nouvelles valeurs thermodynamiques. La zone de formation de Fe(OH)₂ solide déterminée à 25°C par Silverman se rétrécit avec une augmentation de la température pour disparaître aux températures au-delà de 65°C. Ce changement est relié à la susceptibilité de l'acier à la fragilisation caustique, observée en pratique et au laboratoire. La relation entre la nature de la couche passive et la corrosion sous tension des aciers dans les solutions de NaOH est discutée. La formation de Fe(OH)₂ à basses températures et son oxydation subséquente en FeOOH contribuent à la réparation du film passif. Toutefois, à hautes températures la formation de Fe₃O₄ au pic II entraîne la susceptibilité à la corrosion sous tension des aciers.

E -pH diagrams for the Fe-H₂O system are presented at temperatures of 60, 100 and 150°C, employing new thermodynamic data. At 25°C, the formation of a solid Fe(OH)₂ zone, determined by Silverman, was found to reduce with increasing temperature and at temperatures above 65°C the zone disappeared. Previous work has related this change in the electrochemical behavior of steel in NaOH solutions at +65°C to caustic embrittlement, observed in practice and in the laboratory. The relation between the nature of the passive film and stress corrosion cracking of steel in NaOH solutions is discussed. The formation of Fe(OH)₂ at low temperatures and its oxidation to FeOOH allow the repair of the passive film. However, at high temperatures, the formation of the oxide film (Fe₃O₄) at peak II leads to the susceptibility of steels to stress corrosion cracking (SCC).

1. Introduction

Les diagrammes E -pH, appelés aussi diagrammes de Pourbaix, sont d'une grande utilité pour l'étude de la corrosion. Ils permettent de déterminer les zones d'immunité, de passivation et de corrosion des métaux en fonction du potentiel et du pH. La passivation de l'acier dans les solutions caustiques joue un rôle déterminant dans l'étude des mécanismes de corrosion sous tension [1, 2] ainsi que pour la détermination des paramètres de protection anodique [3].

Les diagrammes E -pH du système Fe-H₂O ont été originalement tracés à 25°C par Pourbaix [4], puis ceux à hautes températures ont été étudiés par de nombreux autres travaux [5-7]. Les valeurs thermodynamiques utilisées par Pourbaix incluent des approximations, notamment pour les valeurs d'énergie libre de formation des ions. De nouvelles données thermodynamiques plus précises ont été proposées par Baes et Mesmer [8] et Maumov *et al.* [9]. À l'aide de ces valeurs thermodynamiques, Silverman [10] a construit un nouveau diagramme E -pH du fer à 25°C où une étroite région de Fe(OH)₂ solide a été mise en évidence pour la première fois entre les régions de stabilité de Fe et de Fe₃O₄.

Par la présente étude, en tenant compte des nouvel-

les données thermodynamiques utilisées par Silverman, des diagrammes E -pH du système Fe-H₂O seront établis à des températures élevées jusqu'à 150°C. La susceptibilité des aciers A516 à la fragilisation caustique déterminée auparavant par les études électrochimiques et par les essais de corrosion à taux de déformation constant [11-13] sera interprétée en relation avec les diagrammes E -pH révisés.

2. Construction des diagrammes E -pH à hautes températures

Les diagrammes E -pH du système Fe-H₂O ont d'abord été tracés pour des températures allant jusqu'à 300°C par Biernat et Robins [5] et par Townsend Jr. [6]. On observe, en comparant les diagrammes établis par ces deux travaux, des dissimilitudes qui sont dues principalement aux faits suivants: d'une part, par l'utilisation des données thermodynamiques différentes comme l'énergie libre à 25°C de Fe²⁺ et de Fe³⁺ et l'entropie standard de HFeO₂⁻; et d'autre part, par la considération ou non de la correction du potentiel de l'électrode standard d'hydrogène aux températures élevées. En effet, les potentiels d'équilibre rapportés par Biernat et Robins [5] ont été référés au potentiel de

l'électrode d'hydrogène à 25° C quelle que soit la température calculée, c'est-à-dire que le potentiel de l'électrode de référence H⁺/H₂ est égal à 0 V seulement à 25° C. Townsend Jr. [6] a par contre tenu compte de la variation de l'électrode d'hydrogène avec la température, et les potentiels des réactions d'équilibre ont été référés au potentiel de l'électrode d'hydrogène se trouvant à la même température que celle calculée. Autrement dit, le potentiel H⁺/H₂ se trouve égal à 0 V à n'importe quelle température considérée.

Afin de tenir compte des nouvelles données thermodynamiques utilisées par Silverman [10] et d'étudier l'influence de la température sur l'étendue du domaine de formation de Fe(OH)₂ solide, de nouveaux diagrammes E -pH du système Fe-H₂O sont établis à diverses températures: 25, 60, 100 et 150° C. Le potentiel de l'électrode d'hydrogène est considéré zéro à chaque température suivant l'approche de Townsend Jr.

Pour la construction des diagrammes, les réactions présentées au Tableau 1 sont considérées. Les réactions d'équilibre sont établies à partir de l'énergie libre de réaction, ΔG_T° (réaction).

A une température différente de 25° C, la variation de l'énergie libre est définie par la relation de Gibbs:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \quad (1)$$

où ΔH_T° est l'enthalpie de la réaction à la température T , et ΔS_T° est l'entropie de la réaction à la température T . L'entropie et la chaleur spécifique des solides et des gaz sont pour la plupart bien connues. Pour les ions, l'entropie absolue est calculée et la chaleur spécifique est obtenue par la méthode de correspondance de Criss et Cobble [14].

Par les valeurs thermodynamiques issues de différentes sources [5, 10, 14] les valeurs ΔG_T° (réaction) ont été déduites en tenant compte de la correction du potentiel de l'électrode standard d'hydrogène à la température calculée. Ces valeurs sont présentées au Tableau 2.

Les diagrammes E -pH sont tracés dans les limites suivantes:

- pH de -2 à 16;
- activité des ions égale à 10⁻⁶, 10⁻⁴ et 10⁻² M;
- activités de Fe(OH)₃ et de Fe(OH)₂ dissous égales à 10⁻⁶, 10⁻⁴ et 10⁻² M; et
- toutes les autres activités égales à 1.

Les Figs 1 et 2 montrent les diagrammes E -pH obtenus à 60 et 100° C. Le diagramme E -pH- T du système Fe-H₂O est présenté à la Fig. 3 pour une activité des ions égale à 10⁻⁶ M. La validation de ces diagrammes a été effectuée, par la suite, à l'aide du logiciel 'FACT' développé par l'école Polytechnique de Montréal au Canada [15].

3. Discussions

Les mécanismes de corrosion sous tension, notamment le mécanisme de rupture du film, de dissolution et de repassivation, indiquent le rôle important de la couche passive dans la fragilisation caustique des

Tableau 1. Réactions d'équilibre du système Fe-H₂O

| No | Réactions |
|-----|--|
| 1 | 2H ⁺ + 2e → H ₂ |
| 2 | O ₂ + 4H ⁺ + 4e → 2H ₂ O |
| 3 | Fe(OH) ₂ + 2H ⁺ + 2e → Fe + 2H ₂ O |
| 4 | Fe ₃ O ₄ + 8H ⁺ + 8e → 3Fe + 4H ₂ O |
| 5 | Fe ²⁺ + 2e → Fe |
| 6 | Fe(OH) ₃ ⁻ + 3H ⁺ + 2e → Fe + 3H ₂ O |
| 7a | 3Fe ₂ O ₃ + 2H ⁺ + 2e → 2Fe ₃ O ₄ + 2H ₂ O |
| 7b | 3FeOOH + H ⁺ + e → Fe ₃ O ₄ + H ₂ O |
| 8 | Fe ₃ O ₄ + 2H ₂ O + 2H ⁺ + 2e → 3Fe(OH) ₂ |
| 9 | Fe ₃ O ₄ + 8H ⁺ + 2e → 3Fe ²⁺ + 4H ₂ O |
| 10a | Fe ₂ O ₃ + 6H ⁺ + 2e → 2Fe ²⁺ + 3H ₂ O |
| 10b | FeOOH + 3H ⁺ + e → Fe ²⁺ + 2H ₂ O |
| 11a | 2Fe(OH) ₄ ⁻ + 2H ⁺ → Fe ₂ O ₃ + 5H ₂ O |
| 11b | Fe(OH) ₄ ⁻ + H ⁺ → FeOOH + 2H ₂ O |
| 12 | 3Fe(OH) ₄ ⁻ + 4H ⁺ + e → Fe ₃ O ₄ + 8H ₂ O |
| 13 | Fe ₃ O ₄ + 5H ₂ O + 2e → 3Fe(OH) ₃ ⁻ + H ⁺ |
| 14 | Fe(OH) ₃ ⁻ + H ⁺ → Fe(OH) ₂ + H ₂ O |
| 15a | 2Fe ³⁺ + 3H ₂ O → Fe ₂ O ₃ + 6H ⁺ |
| 15b | Fe ³⁺ + 2H ₂ O → FeOOH + 3H ⁺ |
| 16a | 2FeO ₄ ²⁻ + 10H ⁺ + 6e → Fe ₂ O ₃ + 5H ₂ O |
| 16b | FeO ₄ ²⁻ + 5H ⁺ + 3e → FeOOH + 2H ₂ O |
| 17 | Fe ²⁺ + 2H ₂ O → Fe(OH) ₂ + H ⁺ |
| 18 | Fe ³⁺ + e → Fe ²⁺ |
| 19 | Fe(OH) ₄ ⁻ + H ⁺ + e → Fe(OH) ₃ ⁻ + H ₂ O |
| 20 | FeO ₄ ²⁻ + 8H ⁺ + 3e → Fe ³⁺ + 4H ₂ O |
| 21 | FeO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 3e → Fe(OH) ₄ ⁻ |
| 22 | Fe ²⁺ + H ₂ O → FeOH ⁺ + H ⁺ |
| 23 | FeOH ⁺ + H ₂ O → Fe(OH) ₂ dis + H ⁺ |
| 24 | Fe(OH) ₂ dis + H ₂ O → Fe(OH) ₃ ⁻ + H ⁺ |
| 25 | Fe ³⁺ + H ₂ O → FeOH ²⁺ + H ⁺ |
| 26 | FeOH ²⁺ + H ₂ O → Fe(OH) ₂ ⁺ + H ⁺ |
| 27 | Fe(OH) ₂ ⁺ + H ₂ O → Fe(OH) ₃ dis + H ⁺ |
| 28 | Fe(OH) ₃ dis + H ₂ O → Fe(OH) ₄ ⁻ + H ⁺ |
| 29 | FeOH ²⁺ + H ⁺ + e → Fe ²⁺ + H ₂ O |
| 30 | Fe(OH) ₂ ⁺ + 2H ⁺ + e → Fe ²⁺ + 2H ₂ O |
| 31 | Fe(OH) ₃ dis + H ⁺ + e → Fe(OH) ₂ dis + H ₂ O |
| 32 | Fe(OH) ₃ dis + 2H ⁺ + e → FeOH ⁺ + 2H ₂ O |
| 33 | Fe(OH) ₃ dis + 3H ⁺ + e → Fe ²⁺ + 3H ₂ O |
| 34 | Fe(OH) ₄ ⁻ + 2H ⁺ + e → Fe(OH) ₂ dis + 2H ₂ O |
| 35 | Fe(OH) ₄ ⁻ + 3H ⁺ + e → FeOH ⁺ + 3H ₂ O |
| 36 | Fe(OH) ₄ ⁻ + 4H ⁺ + e → Fe ²⁺ + 4H ₂ O |
| 37 | FeO ₄ ²⁻ + 5H ⁺ + 3e → Fe(OH) ₃ dis + H ₂ O |
| 38 | FeO ₄ ²⁻ + 6H ⁺ + 3e → Fe(OH) ₂ ⁺ + 2H ₂ O |
| 39 | FeO ₄ ²⁻ + 7H ⁺ + 3e → FeOH ²⁺ + 3H ₂ O |

aciers. Ceci nous amène à examiner attentivement les diagrammes E -pH du fer en fonction de la température.

Lors des études électrochimiques précédentes de l'acier A516 dans les solutions de 2.25 M NaOH à 25° C [11, 12], les courbes de cyclovoltammétrie cyclique présentent six pics dont quatre anodiques et deux cathodiques (Fig. 4). Parmi les pics, les pics anodiques II et III sont particulièrement intéressants. Le pic II est associé à la susceptibilité des aciers à la fragilisation alors que le pic III est attribué à un mécanisme de réparation du film passif qui contribue à la résistance des aciers à la corrosion sous tension. Aux températures supérieures à 65° C, le pic anodique II devient le pic dominant alors que le pic III apparaît à peine perceptible et disparaît avec l'augmentation de la température. Ceci coïncide avec la susceptibilité des

Tableau 2. Energie libre des réactions à 25, 60, 100 et 150° C

| Réaction no | ΔG_{298}^0 $J mol^{-1}$ | ΔG_{333}^0 $J mol^{-1}$ | ΔG_{373}^0 $J mol^{-1}$ | ΔG_{423}^0 $J mol^{-1}$ |
|----------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 2 | -4.74×10^5 | -4.63×10^5 | -4.50×10^5 | -4.35×10^5 |
| 3 | 1.90×10^5 | 2.09×10^5 | 2.28×10^5 | 2.48×10^5 |
| 4 | 7.20×10^4 | 8.26×10^4 | 9.42×10^4 | 1.08×10^5 |
| 5 | 9.22×10^4 | 9.21×10^4 | 9.21×10^4 | 9.17×10^4 |
| 6 | -9.00×10^4 | -9.31×10^4 | -9.84×10^4 | -1.08×10^5 |
| 7a | -5.10×10^4 | -4.90×10^4 | -4.80×10^4 | -4.69×10^4 |
| 7b | -2.40×10^4 | -2.46×10^4 | -2.58×10^4 | -2.75×10^4 |
| 8 | 1.50×10^4 | 2.00×10^4 | 2.59×10^4 | 3.38×10^4 |
| 9 | -2.05×10^5 | -1.94×10^5 | -1.83×10^5 | -1.68×10^5 |
| 10a | -1.53×10^5 | -1.45×10^5 | -1.37×10^5 | -1.27×10^5 |
| 10b | -7.62×10^4 | -7.28×10^4 | -6.93×10^4 | -6.51×10^4 |
| 11a | -2.41×10^5 | -2.57×10^5 | -2.79×10^5 | -3.14×10^5 |
| 11b | -1.21×10^5 | -1.28×10^5 | -1.39×10^5 | -1.56×10^5 |
| 12 | -3.87×10^5 | -4.10×10^5 | -4.43×10^5 | -4.95×10^5 |
| 13 | 3.42×10^5 | 3.62×10^5 | 3.89×10^5 | 4.33×10^5 |
| 14 | -1.09×10^5 | -1.14×10^5 | -1.21×10^5 | -1.33×10^5 |
| 15a | 4.60×10^3 | -1.04×10^4 | -2.72×10^4 | -4.81×10^4 |
| 15b | 1.80×10^3 | -5.29×10^3 | -1.32×10^4 | -2.29×10^4 |
| 16a | -9.93×10^5 | -9.93×10^5 | -9.97×10^5 | -1.00×10^6 |
| 16b | -4.97×10^5 | -4.95×10^5 | -4.95×10^5 | -4.95×10^5 |
| 17 | 7.32×10^4 | 7.13×10^4 | 6.94×10^4 | 6.72×10^4 |
| 18 | -7.44×10^4 | -7.81×10^4 | -8.25×10^4 | -8.70×10^4 |
| 19 | -1.50×10^4 | -1.60×10^4 | -1.77×10^4 | -2.06×10^4 |
| 20 | -4.99×10^5 | -4.92×10^5 | -4.85×10^5 | -4.78×10^5 |
| 21 | -3.76×10^5 | -3.68×10^5 | -3.59×10^5 | -3.45×10^5 |
| 22 | 5.52×10^4 | 5.50×10^4 | 5.47×10^4 | 5.40×10^4 |
| 23 | 6.20×10^4 | 6.21×10^4 | 6.21×10^4 | 6.22×10^4 |
| 24 | 6.50×10^4 | 6.81×10^4 | 7.37×10^4 | 8.39×10^4 |
| 25 | 1.28×10^4 | 9.27×10^3 | 5.46×10^3 | 1.01×10^3 |
| 26 | 2.00×10^4 | 1.98×10^4 | 1.96×10^4 | 1.92×10^4 |
| 27 | 3.50×10^4 | 3.39×10^4 | 3.25×10^4 | 3.09×10^4 |
| 28 | 5.50×10^4 | 6.01×10^4 | 6.82×10^4 | 8.16×10^4 |
| 29 | -8.72×10^4 | -8.74×10^4 | -8.79×10^4 | -8.79×10^4 |
| 30 | -1.07×10^5 | -1.07×10^5 | -1.07×10^5 | -1.08×10^5 |
| 31 | 2.50×10^4 | 2.41×10^4 | 2.33×10^4 | 2.28×10^4 |
| 32 | -8.70×10^4 | -8.61×10^4 | -8.54×10^4 | -8.53×10^4 |
| 33 | -1.42×10^5 | -1.41×10^5 | -1.40×10^5 | -1.39×10^5 |
| 34 | -8.41×10^4 | -8.00×10^4 | -9.14×10^4 | -1.05×10^5 |
| 35 | -1.42×10^5 | -1.46×10^5 | -1.54×10^5 | -1.67×10^5 |
| 36 | -1.97×10^5 | -2.01×10^5 | -2.08×10^5 | -2.20×10^5 |
| 37 | -4.31×10^5 | -4.29×10^5 | -4.27×10^5 | -4.26×10^5 |
| 38 | -4.66×10^5 | -4.62×10^5 | -4.53×10^5 | -4.40×10^5 |
| 39 | -4.86×10^5 | -4.82×10^5 | -4.79×10^5 | -4.76×10^5 |

aciers à la fragilisation caustique constatée en laboratoire et en pratique pour des températures au-delà de 65° C.

La principale différence entre le diagramme E -pH tracé par Pourbaix à 25° C [4] et celui tracé par Silverman [10] est l'existence de la formation de $Fe(OH)_2$ solide. Elle forme une étroite région située entre celles de Fe et de Fe_3O_4 , et limitée entre pH 9 et pH 13 lorsque l'activité des espèces ioniques est considérée égale à 10^{-6} . Une activité plus grande de ces espèces ioniques provoque un élargissement de cette région de $Fe(OH)_2$ à des pH plus acides et des pH plus basiques.

Avec une augmentation de la température, la zone de stabilité de $Fe(OH)_2$ solide devient plus étroite. Elle se réduit à une ligne à 60° C et elle est limitée entre pH 8.5 et 12, c'est-à-dire à des pH moins basiques. A des températures plus élevées, elle tend à disparaître complètement comme le montrent les diagrammes

E -pH à 100 et 150° C. Le diagramme E -pH- T (Fig. 3) illustre la tendance à la disparition de la zone de formation de $Fe(OH)_2$ avec une élévation de la température. En même temps, on remarque que la dissolution du fer augmente aux températures élevées et qu'elle provoque un élargissement des zones de stabilité des ions $Fe(OH)_3^-$ et $Fe(OH)_4^-$, particulièrement vers les pH moins basiques. Un rétrécissement de la région de formation de Fe_3O_4 est surtout observé aux températures situées entre 65 et 100° C.

Sur les présents diagrammes E -pH, il est à noter que les régions de stabilité de Fe_2O_3 et de $FeOOH$ sont presque confondues. Les espèces $Fe(OH)_3$ dissous et $Fe(OH)_2$ dissous sont considérés malgré que la chaleur spécifique de ces produits à haute température reste encore inconnue. Pour les calculs, ils sont considérés comme des cations. Cette supposition s'avère n'avoir que peu d'influence aux températures choisies. En

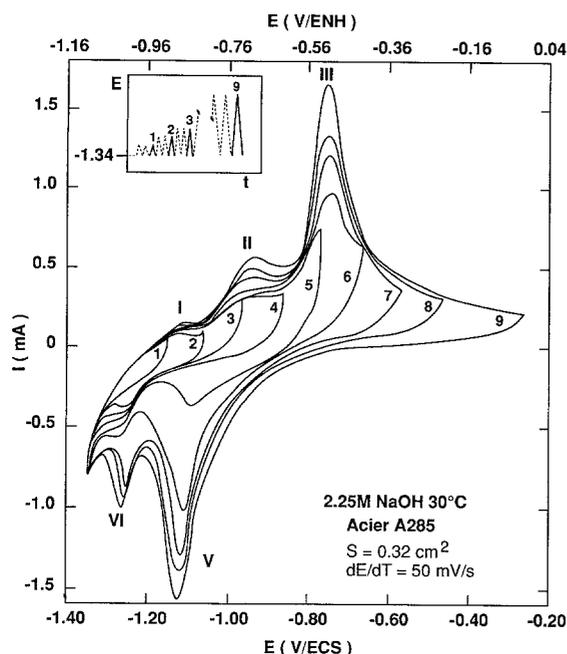


Fig. 4. Cyclovoltammogramme de l'acier A285 dans 2.25 M NaOH à 30°C.

températures inférieures à 65°C permet d'interpréter la composition de la couche passive à chacun des pics du cyclovoltammogramme. Le Tableau 3 présente ces réactions pour les températures supérieures à 65°C et inférieures à 65°C. En résumé, aux basses températures, le pic I correspond surtout aux premières étapes d'oxydation de Fe en $\text{Fe}(\text{OH})_2$. La dissolution de Fe en $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ devient plus importante au début du pic II et une précipitation en $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est prévue lorsque l'électrolyte aux alentours de l'électrode est sursaturé de cet ion. Cette précipitation est suivie d'une oxydation en Fe_3O_4 au pic II. D'autres travaux [16-18] ont également identifié la présence de $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ à ce stade d'oxydation. Le pic III est identifié à l'oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en FeOOH plus protecteur qui contribue à la réparation du film passif. Ce pic III révèle donc une indication à la résistance des aciers à la fragilisation caustique [11, 12]. Au delà du pic III, dans la région passive, la formation d'une couche protectrice de Fe_2O_3 est prévue. Aux températures élevées, seulement les pics II et VI sont observés. Le pic II correspond à la dissolution de Fe en $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ qui s'oxyde ensuite directement en Fe_3O_4 sans entraîner la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ comme à basse température. Aux potentiels situés dans cette région, on note donc une susceptibilité des aciers à la corrosion sous tension. Dans la région passive, c'est la formation de Fe_2O_3 par l'oxydation de Fe_3O_4 qui est prévue.

4. Conclusion

Les diagrammes E -pH révisés du système Fe- H_2O aux températures élevées jusqu'à 150°C ont permis d'étudier l'influence de la température sur la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Aux basses températures ($T < 65^\circ\text{C}$), la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est observée

Tableau 3. Réactions correspondantes aux pics voltammétriques

| Pics | Réactions |
|--|--|
| (a) à basses températures ($T < 65^\circ\text{C}$) | |
| I (oxydation) | $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ |
| II (oxydation) | $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ |
| VI (réduction) | $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}$ |
| III (oxydation) | $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{FeOOH}$ |
| V (réduction) | $\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ |
| IV ou oxydation au-delà du pic III | Fe_3O_4 et $\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ |
| Réduction précédant pic V | $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ ou FeOOH |
| (b) à hautes températures ($T > 65^\circ\text{C}$) | |
| II (oxydation) | $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ |
| VI (réduction) | $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ |
| IV ou oxydation au-delà du pic II | $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ |
| Réduction précédant pic VI | $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ |

entre les régions de stabilité de Fe et Fe_3O_4 . L'absence de la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ aux températures élevées confirme la formation directe de Fe_3O_4 à partir de $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ et ceci entraîne une susceptibilité des aciers à la fragilisation caustique. Cette absence coïncide également avec la quasi-disparition du pic anodique III des voltammogrammes. Ce pic III révèle donc une indication de la résistance des aciers à la corrosion sous tension et il est attribué au mécanisme de réparation du film passif. Cette réparation s'effectue par un mécanisme de dissolution et précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et par l'oxydation de ce dernier en FeOOH . La susceptibilité des aciers à la fragilisation caustique se produit en présence de la couche de Fe_3O_4 formé au pic II, alors que la présence d'un film plus protecteur constitué de Fe_2O_3 et FeOOH dans la région passive permet de prévenir cette corrosion.

Remerciements

Nous adressons nos sincères remerciements au CRSNG du Canada pour leur support financier dans ce projet de recherche. Nous exprimons également notre reconnaissance envers Dr. A. D. Pelton et M. Paul Talley de l'école Polytechnique à Montréal pour les vérifications des diagrammes E -pH par leur système informatisé FACT.

References

- [1] R. N. Parkins, *Corros. Sci.* **20** (1980) 147.
- [2] J. C. Scully, *Corros. Sci.* **15** (1975) 207.
- [3] T. P. Hoar and R. W. Jones, *Corros. Sci.* **13** (1975) 725.
- [4] M. Pourbaix, 'Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions', Cebalcor, Nace, Houston, (1974), p. 307.
- [5] R. J. Biernat and R. G. Robins, *Electrochem. Acta* **17** (1972) 1261.
- [6] H. E. Townsend, Jr., *Corros. Sci.* **10** (1970) 343.
- [7] V. P. Belyaev, I. V. Parputs, V. I. Artem'ev and A. M. Sukhotin, *Zashchita Metallov* **20** (1984) 914.
- [8] C. F. Baes and R. E. Mesmer, 'The Hydrolysis of Cations', Wiley, New York (1976).

-
- [11] H. H. Le and E. Ghali, *J. Appl. Electrochem.* **19** (1989) 368.
- [12] H. H. Le and E. Ghali, *Corros. Sci.* **30** (1990) 117.
- [13] H. H. Le and E. Ghali, unpublished.
- [14] C. M. Criss and J. W. Cobble, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5385.
- [15] A. D. Pelton, C. Bale, W. Thomson, Facilities for the Analysis of Chemical Thermodynamics 'FACT', On-line Data base Computing System, Ecole Polytechnique, Montréal, Canada (1988).
- [16] R. D. Armstrong and I. Baurhoo, *J. Electroanal. Chem.* **40** (1972) 325.
- [17] A. J. Calandra, N. R. Detacconi, R. Pereiro and A. J. Arvia, *Electrochem. Acta* **19** (1974) 901.
- [18] R. B. Diegle and D. A. Vermilyea, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 180.