

N° d'ordre : 328

50376
1983
89

THESE

présentée à

l'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGENIEUR

Mention Spectrochimie et Méthodes d'Analyse

par

Elisabeth NOGA

Ingénieur E.N.S.C.L.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REACTION
DE DEGAGEMENT DE L'HYDROGENE SUR L'ACIER

INOXYDABLE Z-06 CN 18-09



Soutenu le 23 Septembre 1983 devant la Commission d'Examen

J.C. BAVAY, Président

J.M. LEROY

J. NICOLE

B. OSDOIT

M. WOZNIAK, Examineurs

J.P. BRICOUT

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean Pierre	Gestion des entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. FOURET René	Physique du solide
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
M. BOŚCQ Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre

Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences économiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean Marie	Physique atomique et moléculaire.
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie animale
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétiq ue
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique

M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

A MES PARENTS

A MON FRERE

Le présent travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Analytique et de Physicochimie des Solides de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Monsieur le Professeur BAVAY a dirigé ce travail et a accepté la présidence du jury, nous lui exprimons notre respectueuse reconnaissance.

Messieurs les professeurs LEROY et NICOLE nous ont accueillie dans leur laboratoire et nous ont fait l'honneur de participer à notre jury. Qu'ils veuillent trouver ici l'expression de nos remerciements respectueux.

Messieurs BRICOUT, Maître-Assistant à l'Université de Valenciennes, WOZNIAK, Professeur à l'E.N.S.C.L. et OSDOIT, Ingénieur à Usinor Isbergues ont accepté de faire partie du jury, qu'ils en soient vivement remerciés.

Que Monsieur HENNION, Maître-Assistant à l'Université de Lille 1, soit assuré de notre profonde gratitude pour l'aide qu'il nous a apportée dans l'étude polarographique.

A Madame DEMOERSMAN, tous nos remerciements pour la gentillesse qu'elle a manifestée lors de la frappe de ce mémoire.

Tous nos camarades de laboratoire et le personnel technique trouveront ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

I.1. Acier inoxydable Z 06 CN 18-09	p.3
I.1.1. Composition chimique	p.3
I.1.2. Microstructures	p.3
I.2. Milieux électrolytiques	p.5
I.3. Tracé des courbes intensité-potentiel	p.5

II - ETUDE DE LA REACTION DE DEGAGEMENT DE L'HYDROGENE SUR L'ACIER INOXYDABLE AUSTENITIQUE Z 06 CN 18-09

II.1. Milieux acides	p.11
II.1.1. Milieu H_2SO_4	p.11
II.1.1.1. Sans addition d'arsenic	p.11
II.1.1.1.1. Comportement électrochimique	p.11
II.1.1.1.2. Détermination du mécanisme de la réaction de dégagement de l'hydrogène	p.13
II.1.1.1.3. Etude du domaine cathodique	p.16
II.1.1.2. Avec addition d'arsenic	p.21
II.1.1.2.1. Influence de la concentration en arsenic.....	p.21
II.1.1.2.2. Comportement électrochimique	p.23
II.1.1.2.3. Etude du domaine cathodique	p.26
II.1.2. Milieu HCl	p.33
II.1.2.1. Sans addition d'arsenic	p.33
II.1.2.1.1. Comportement électrochimique	p.33
II.1.2.1.2. Etude du comportement cathodique	p.34
II.1.2.2. Avec addition d'arsenic	p.37
II.1.2.2.1. Influence de la concentration en arsenic	p.37
II.1.2.2.2. Comportement électrochimique	p.38
II.1.2.2.3. Etude du domaine cathodique	p.40

II.2. Etude de la réaction de dégagement de l'hydrogène en milieu basique	p.44
II.2.1. Sans addition d'arsenic	p.45
II.2.2. Avec addition d'arsenic	p.48

III - ETUDE DE LA REACTION DE DEGAGEMENT DE L'HYDROGENE SUR L'ACIER INOXYDABLE MARTENSITIQUE Z 06 CN 18-09

III.1. Milieux acides	p.53
III.1.1. Milieu H_2SO_4	p.53
III.1.1.1. Sans addition d'arsenic	p.53
III.1.1.1.1. Etude de la dissolution libre	p.53
III.1.1.1.2. Etude du domaine cathodique	p.54
III.1.1.2. Avec addition d'arsenic	p.58
III.1.1.2.1. Influence de la concentration en arsenic	p.58
III.1.1.2.2. Comportement électrochimique	p.60
III.1.1.2.3. Etude du domaine cathodique	p.63
III.1.2. Milieu HCl	p.67
III.1.2.1. Sans addition d'arsenic	p.67
III.1.2.2. Avec addition d'arsenic	p.69
III.1.2.2.1. Etude du comportement électrochimique	p.69
III.1.2.2.2. Etude du domaine cathodique	p.71
III.2. Etude de la réaction de dégagement de l'hydrogène en milieu basique	p.75
III.2.1. Sans addition d'arsenic	p.75
III.2.2. Avec addition d'arsenic	p.78

IV - ETUDE DE LA REDUCTION DE L'ARSENIC III DANS LES MILIEUX EXPERIMENTAUX

IV.1. Etude polarographique	p.83
IV.1.1. Méthodologie	p.83
IV.1.2. Milieu HCl	p.83
IV.1.3. Milieu H_2SO_4	p.87
IV.1.4. Milieu NaOH	p.90
IV.2. Caractérisation de l'interface métal-solution	p.91
IV.2.1. Analyse de surface par spectrométrie de décharge lumineuse	p.91
IV.2.2. Analyse de surface par spectroscopie E.S.C.A.	p.93

V - DISCUSSION

V.1. Inhibition de la corrosion par l'arsenic p. 97
V.2. Effet de l'arsenic sur la fragilisation par l'hydrogène de
l'austénite p. 100

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Il est établi depuis longtemps que l'hydrogène est susceptible de pénétrer dans un métal à l'occasion d'un grand nombre d'opérations du stade de l'élaboration à celui des traitements de surface (décapage, dépôts électrolytique ou de l'utilisation (soudage, corrosion). Cette introduction d'hydrogène peut provoquer dans certains matériaux, comme les alliages ferritiques de structure cubique centrée, une diminution importante des caractéristiques mécaniques. Les alliages inoxydables austénitiques, de structure γ cubique à faces centrées ont été longtemps considérés comme peu sensibles à la fragilisation par l'hydrogène. Ils ne font cependant pas exception et peuvent se fragiliser, tout au moins superficiellement (1).

La fragilisation des aciers inoxydables de structure cubique à faces centrées est réputée difficile au voisinage de la température ambiante, en raison de la faible valeur du coefficient de diffusion apparent D_γ de l'hydrogène ($\approx 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Toutefois, dans le cas des aciers inoxydables austénitiques instables, la formation de martensite dite α' , de structure cubique centrée, obtenue notamment par écrouissage, rend possible la fragilisation de l'acier à la température ambiante (2). La phase martensitique α' est à la fois plus sensible à la fragilisation par l'hydrogène et plus apte à l'absorption rapide de cet élément ($D_{\alpha'} \approx 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

L'étude des conditions aboutissant à une fragilisation significative des aciers inoxydables austénitiques présente un grand intérêt technologique car ces alliages sont en effet utilisés de façon intensive dans les industries chimiques et métallurgiques, notamment dans les techniques à "haut risque" et les milieux générateurs d'hydrogène. Il convient donc de parfaire la connaissance du phénomène de fragilisation des aciers inoxydables austénitiques afin de mieux évaluer les risques engendrés par l'hydrogène issu des processus électrochimiques de corrosion humide ou produit par les dispositifs d'électrolyse.

L'étude du phénomène de fragilisation par l'hydrogène des structures austénitiques a fait l'objet de nombreux travaux qui se sont surtout intéressés aux transformations de phases induites par l'hydrogène, à la diminution des propriétés mécaniques après chargement cathodique et à la fragilisation "dynamique" de l'austénite sous chargement cathodique et contrainte croissante. Les

études de l'influence de l'état microstructural, des conditions d'hydrogénation et de sollicitations mécaniques ont permis de proposer des mécanismes de fragilisation par l'hydrogène. Ces travaux ont davantage porté sur les phénomènes de piégeage et de transport de l'hydrogène dans le métal et leurs conséquences plutôt que sur les phénomènes d'introduction d'hydrogène à partir de la réaction de réduction des protons.

La réaction de dégagement de l'hydrogène (R.D.H.) sur les métaux en milieu acide comprend généralement deux étapes : la décharge du proton est suivie de la désorption de l'atome H adsorbé soit par voie électrochimique, soit par recombinaison de deux atomes H adsorbés. La pénétration de l'hydrogène dans le métal ayant lieu par l'intermédiaire de l'hydrogène adsorbé, la connaissance du mécanisme de la R.D.H. est d'une importance fondamentale pour la compréhension du phénomène d'hydrogénation du matériau et, par suite, l'évaluation du risque de fragilisation par l'hydrogène. D'autre part, le contrôle fréquent en milieu acide de la vitesse de corrosion d'un alliage actif par la R.D.H. accroît l'intérêt présenté par l'étude de sa cinétique, notamment en présence d'un promoteur d'hydrogénation tel que As_2O_3 . En effet, les composés à base d'arsenic favorisent l'absorption d'hydrogène et ont, de ce fait, été très utilisés pour l'étude des différents aspects du phénomène de fragilisation des métaux par l'hydrogène (3).

Etant donné la rareté des études relatives à la réaction de dégagement de l'hydrogène sur l'acier inoxydable (4-6), le présent travail s'est fixé comme objectif la mise en évidence de l'influence de la microstructure, austénitique γ ou martensitique α' , de l'acier inoxydable du type Z 06 CN 18-09 sur le mécanisme de cette réaction en milieu acide (H_2SO_4 ou HCl) et basique, exempt ou contenant de l'arsenic. Dans les solutions sulfuriques et chlorhydriques, la détermination de l'étape lente qui impose sa vitesse à la réaction globale de dégagement de l'hydrogène sera précédée d'une comparaison de la vitesse de corrosion de l'alliage en présence et en l'absence d'arsenic. Le double rôle de catalyseur d'hydrogénation et d'inhibiteur de la corrosion des alliages ferreux joué par As_2O_3 est en effet bien connu. En conséquence il nous est apparu intéressant d'examiner l'action de l'arsenic dans les domaines du diagramme potentiel - pH correspondant respectivement à des circonstances d'immunité, de corrosion et de passivation. Enfin, les phénomènes de fissuration superficielle mis en évidence dans certaines conditions seront interprétés en prenant en considération le mécanisme de la R.D.H. et l'effet de l'arsenic.

C H A P I T R E I

CONDITIONS EXPERIMENTALES

I.1. ACIER INOXYDABLE Z 06 CN 18-09

I.1.1. COMPOSITION CHIMIQUE

La cinétique de la réaction de dégagement de l'hydrogène a été étudiée sur un acier inoxydable du type Z 06 CN 18-09 dont la composition chimique (exprimée en pourcentage pondéral) est précisée dans le tableau I. Les échantillons sont prélevés dans une tôle de 1 mm d'épaisseur.

C	Si	S	P	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Co
0,063	0,455	0,007	0,002	1,69	17,88	8,58	0,117	0,107	0,230

TABLEAU I - Analyse chimique de l'acier inoxydable Z 06 CN 18-09

I.1.2. MICROSTRUCTURES

Les deux états structuraux austénitique γ et martensitique α' ont été considérés.

La microstructure austénitique est obtenue par un traitement thermique d'hypertrempe : maintien à 1150°C pendant une demi-heure suivi d'un refroidissement à l'eau.

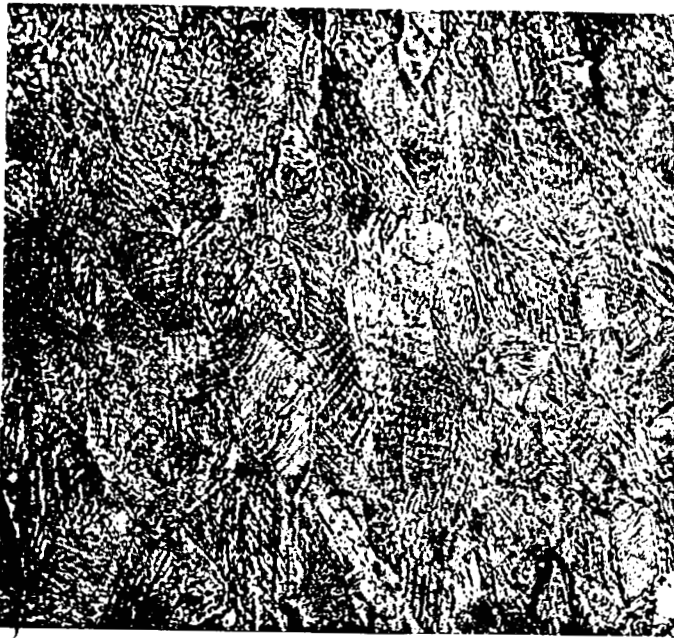
Un écrouissage de 50 % par passes successives de laminage (réduction de 0,1 mm) à la température de - 196°C provoque la transformation de 93 % (\pm 2 %) de l'austénite en martensite α' (2).

La figure I.1 représente les microstructures austénitique et martensitique de l'acier inoxydable Z 06 CN 18-09.



100 μm

Austénite



100 μm

Martensite



FIGURE I.1. *Microstructure de l'acier inoxydable Z 06 CN 18-09*

I.2. MILIEUX ELECTROLYTIQUES

Les réactifs utilisés sont des produits RP Prolabo.

Les solutions acides sont préparées en ajoutant à de l'acide sulfurique ou chlorhydrique de normalité 1,2 N des pastilles d'hydroxyde de sodium jusqu'à obtention du pH désiré.

Les solutions basiques sont obtenues à partir d'hydroxyde de sodium N additionné de quantités adéquates d'acide.

L'arsenic est introduit sous forme d'hémitrioxyde d'arsenic dissous dans une solution de soude N. La concentration en As_2O_3 des solutions acides ou basiques est, dans le cas général, de 13 mg.l^{-1} , ce qui correspond à 10 mg.l^{-1} d'arsenic.

Les mesures électrochimiques sont généralement effectuées à 25°C , la solution étant désaérée par barbotage d'azote de haute pureté avant et au cours de l'essai. Une surpression d'azote est maintenue au-dessus de la solution.

I.3. TRACE DES COURBES INTENSITE - POTENTIEL

Les échantillons sont prépolis sur papier abrasif 600, puis polis électrolytiquement dans les conditions suivantes :

- acide perchlorique concentré : 10 % (en volume)
- éther monobutylique de l'éthylèneglycol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$: 90 %
- cathode en acier inoxydable
- tension 27 volts
- faible agitation

Ils sont ensuite lavés à l'eau distillée, rincés à l'alcool absolu et séchés.

La cellule électrochimique à jaquette thermostatique a une contenance de 500 ml (fig. I.2.). Les échantillons ont une surface utile de 1 cm^2 , délimité par un joint en Téflon.

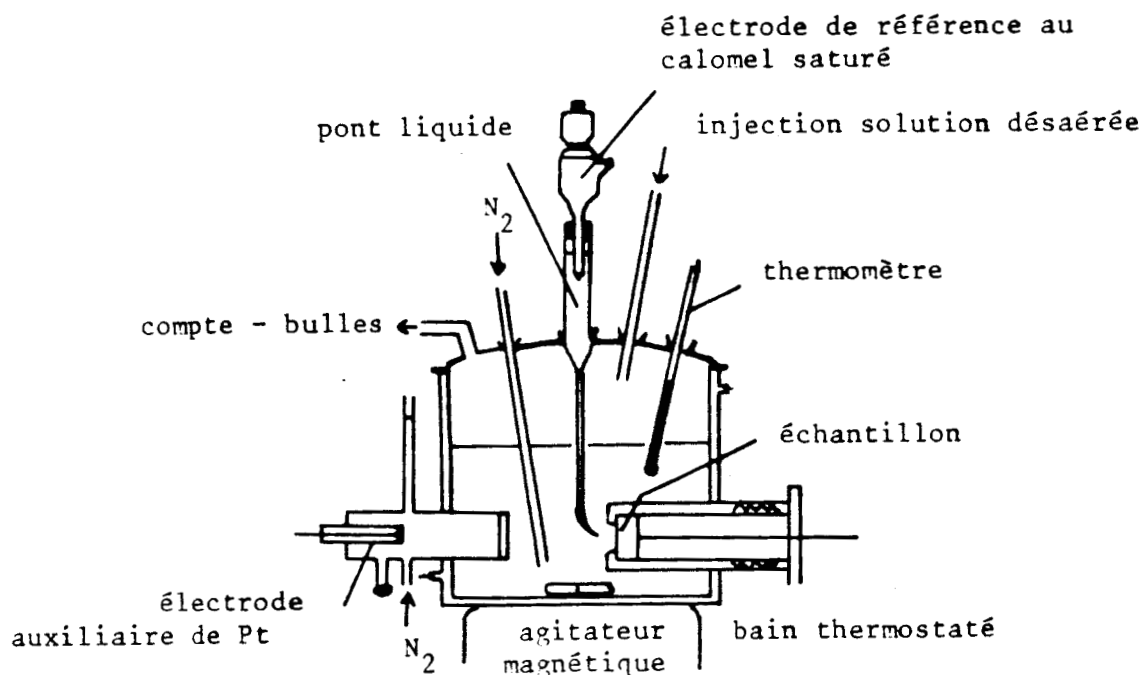


FIGURE I.2. Cellule électrochimique

Le tracé potentiodynamique des courbes de polarisation est réalisé à l'aide d'un montage classique à trois électrodes. Les valeurs de potentiel sont repérées par rapport à l'électrode de référence au calomel à jonction liquide saturée en KCl. L'extrémité du pont de jonction entre l'électrode de référence, disposée dans un compartiment annexe, et la solution est située près de l'échantillon (1 mm) afin de minimiser la chute ohmique. L'électrode auxiliaire en platine est isolée du compartiment de travail par l'intermédiaire d'une paroi de verre fritté pour éviter la contamination du milieu corrosif par les espèces générées à sa surface (Cl_2 , O_2).

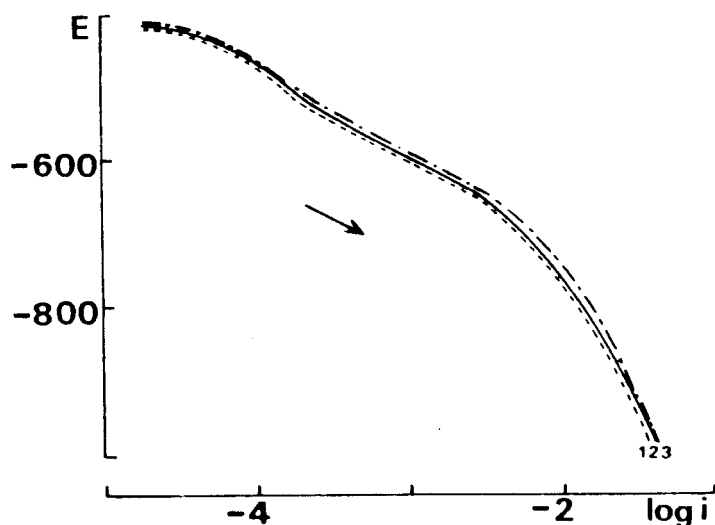
Un barreau aimanté favorise le renouvellement régulier de la solution au voisinage de l'échantillon.

Deux procédures ont été mises en oeuvre en milieu acide :

- abandon de l'échantillon pendant deux heures en corrosion libre, suivi du tracé de la courbe de polarisation à partir du potentiel de corrosion $E_{corr.}$ vers les valeurs plus négatives du potentiel ($E_{corr.} \rightarrow K$) ou vers les valeurs plus positives ($E_{corr.} \rightarrow A$).

- maintien au potentiel de -1000 mV/E.C.S. jusqu'à stabilisation du courant (environ 1 heure) et tracé de la courbe cathodique dans le sens des potentiels croissants ($K \rightarrow A$).

La vitesse de balayage en potentiel est fixée à 450 mV h⁻¹ quel que soit le sens du tracé de la courbe de polarisation. Les paramètres électrochimiques caractérisant la réaction de dégagement de l'hydrogène ne sont pas modifiés par la vitesse de polarisation quand celle-ci est suffisamment lente (fig. I.3.)



1. 225 mV h⁻¹

2. 450 mV h⁻¹

3. 900 mV h⁻¹

FIGURE I.3. Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique ($E_{corr.} \rightarrow K$) dans une solution sulfurique de pH 1,20 (sans addition d'arsenic)

La résistance de polarisation R_p a été mesurée en déterminant graphiquement, au potentiel de corrosion, la pente de la courbe courant-surtension obtenue par balayage cyclique en potentiel avec des signaux triangulaires d'amplitude maximale ± 5 mV (un cycle en 100 secondes).

Toutes les valeurs de potentiel seront exprimées en mV/E.C.S. et les valeurs de densité de courant en A cm⁻².

C H A P I T R E I I

ETUDE DE LA REACTION DE DEGAGEMENT DE L'HYDROGENE
SUR L'ACIER INOXYDABLE AUSTENITIQUE Z 06 CN 18-09

II.1. MILIEUX ACIDES

II.1.1. MILIEU H_2SO_4

II.1.1.1. Sans addition d'arsenic

II.1.1.1.1. *Comportement électrochimique*

La courbe de polarisation anodique présente une transition active-passive (fig. II.1). La vitesse de dissolution de l'alliage est maximale au potentiel critique E_{crit} .

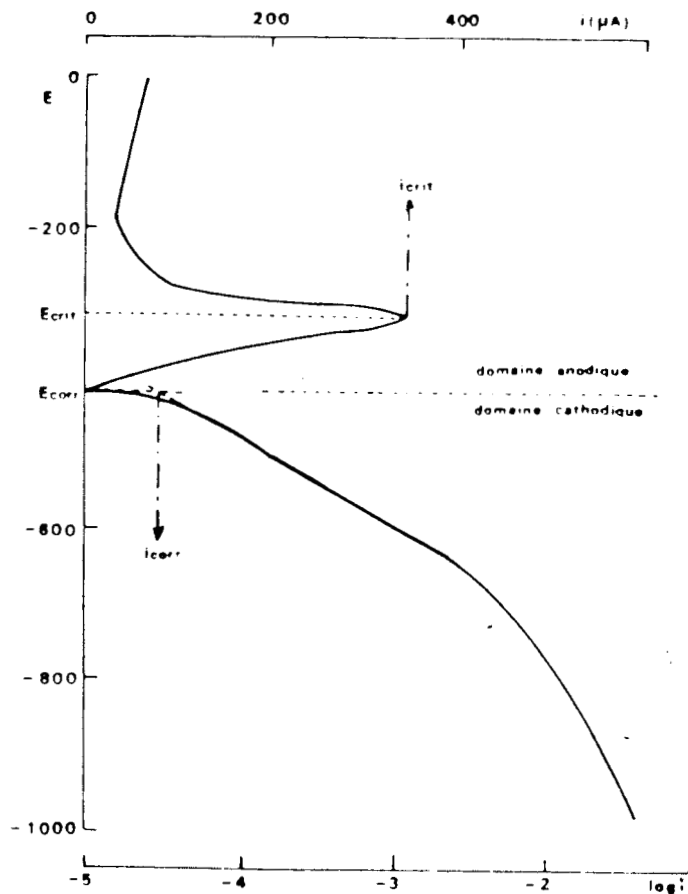


FIGURE II.1 - Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : courbe globale de polarisation dans une solution sulfurique de $pH = 1,20$.



Une partie linéaire caractérisée par une loi de Tafel se distingue sur la courbe cathodique : elle correspond au contrôle de la réaction de dégagement de l'hydrogène par un régime d'activation. En l'absence de polarisation, l'établissement du potentiel de corrosion libre E_{corr} traduit une cinétique mixte de dégagement de l'hydrogène et de dissolution de l'alliage.

La valeur de la densité du courant de corrosion i_{corr} est déterminée par une extrapolation de la droite de Tafel cathodique au potentiel de corrosion. Le manque de linéarité de la courbe cathodique au voisinage du potentiel de corrosion libre résulte vraisemblablement de la superposition à la réaction de dégagement de l'hydrogène de réactions de réduction des produits d'oxydation de l'alliage (7).

Le logarithme de la densité du courant de corrosion varie linéairement avec le pH (fig. II.2), selon la loi suivante :

$$\log i_{corr} = - 3,7 - 0,9 \text{ pH} \quad (\text{II.1})$$

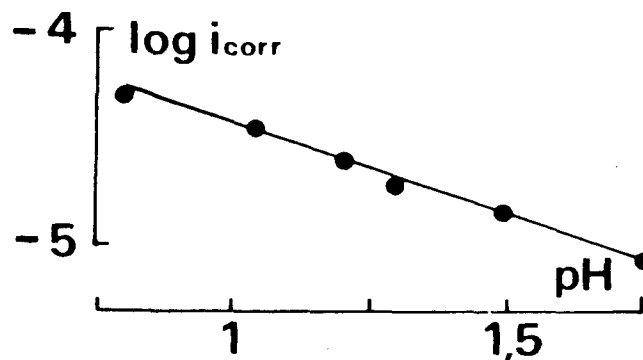
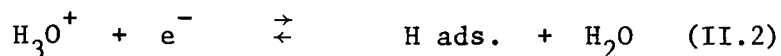


FIGURE II.2 - Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation du logarithme de la densité du courant de corrosion en fonction du pH (solutions sulfuriques sans addition d'arsenic).

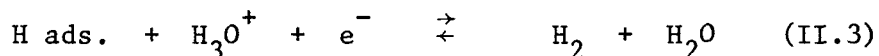
II.1.1.1.2. Détermination du mécanisme de la réaction de dégagement de l'hydrogène.

Le mécanisme de la réaction de dégagement de l'hydrogène sur les métaux en milieu acide comprend généralement deux étapes (8 - 9 - 10) :

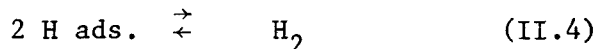
- décharge réversible d'un proton et adsorption de l'atome d'hydrogène formé sur la surface du métal (réaction de VOLMER)



- désorption de l'atome d'hydrogène adsorbé
 . soit par voie électrochimique (réaction de HEYROVSKI)



. soit par une recombinaison des atomes adsorbés (réaction de TAFEL).



La seconde étape qui est supposée la plus lente, est l'étape déterminante de la vitesse globale de la réaction.

L'existence d'un intermédiaire adsorbé conduit à la notion de partage de surface. La décharge du proton ne peut se poursuivre que sur la fraction de la surface restée libre. θ_{H} désigne alors le taux de recouvrement de la surface par l'espèce adsorbée.

Le mécanisme de dégagement de l'hydrogène est par conséquent assimilé à un processus d'adsorption - désorption pouvant obéir :

- soit au modèle de LANGMUIR ($\theta_{\text{H}} < 0,2$ ou $\theta_{\text{H}} > 0,8$) qui implique que les énergies d'activation des réactions d'adsorption et de désorption ne dépendent pas du taux de recouvrement θ_{H} .

- soit au modèle de TEMKIN qui fait dépendre l'énergie d'activation de la réaction d'adsorption du taux de recouvrement θ_{H} ($0,2 < \theta_{\text{H}} < 0,8$) tandis que la réaction de désorption a lieu avec ou sans énergie d'activation.

Pour la réaction monoélectronique



l'expression du courant cathodique est de la forme :

$$i_K = k (\text{H}_3\text{O}^+)^n \exp. \left(- \frac{\alpha F E}{RT} \right) \quad (\text{II.6})$$

F : constante de Faraday

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

E : potentiel de l'électrode

n : ordre de la réaction par rapport aux protons

Le coefficient de transfert de charge α détermine, dans une réaction à plusieurs étapes, la fraction de l'énergie électrique résultant du déplacement du potentiel d'équilibre qui affecte la vitesse de la réaction électrochimique .

α prend en général des valeurs simples : 0,5 - 1 - 1,5 et 2.

La pente β_K de la partie linéaire de la courbe cathodique $\log i = f(E)$ appelée pente (de la droite) de Tafel, est égale à $\frac{2,3 RT}{\alpha F}$.

Pour déduire le mécanisme cinétique mis en jeu lors de la réaction de dégagement de l'hydrogène, il est indispensable de comparer les valeurs expérimentales de la pente de Tafel et de l'ordre de la réaction aux valeurs prévues par la théorie.

Les valeurs théoriques de la pente de Tafel et de l'ordre de la réaction électrochimique en fonction de la nature de l'étape lente du processus de dégagement de l'hydrogène en milieu acide sont indiquées dans le tableau II.

Ces valeurs sont calculées en tenant compte de la valeur du degré de recouvrement θ_H de la surface par l'hydrogène atomique.

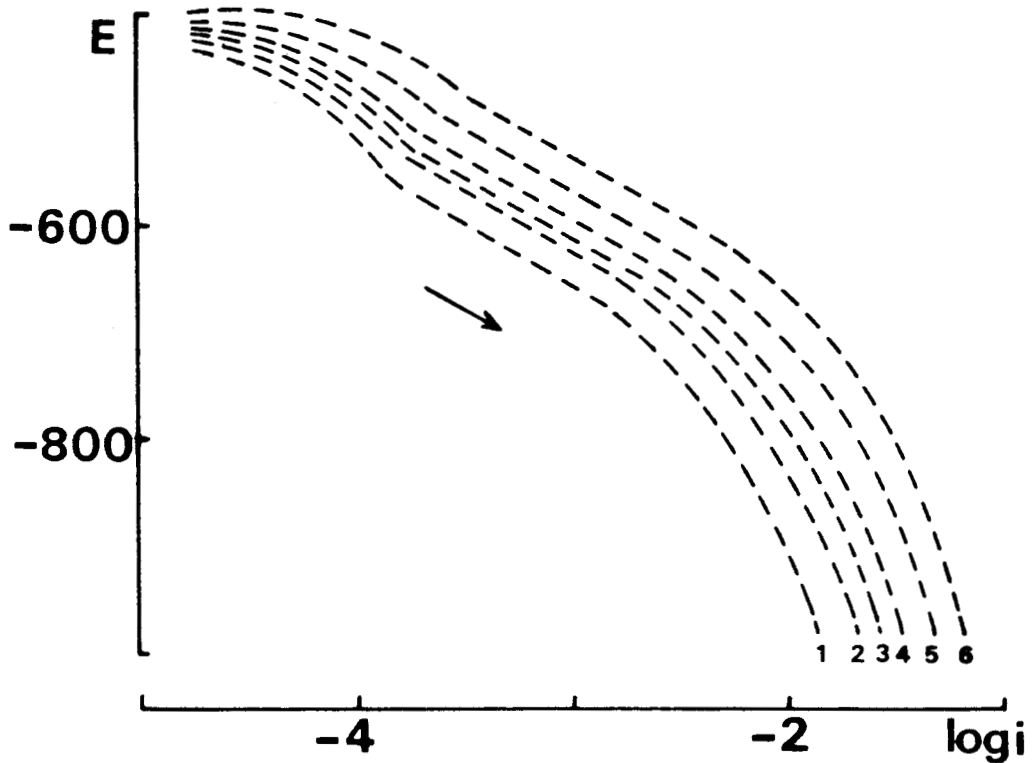
ETAPE CINETIQUEMENT DETERMINANTE	PENTE DE TAFEL				ORDRE REACTIONNEL			
	ISOTHERME				ISOTHERME			
	LANGMUIR		TEMKIN		LANGMUIR		TEMKIN	
$\theta_H \rightarrow 0$	$\theta_H \rightarrow 1$	Act.	Non act.	$\theta_H \rightarrow 0$	$\theta_H \rightarrow 1$	Act.	Non act.	
VOLMER	$\frac{2,3 RT}{0,5 F}$ $\approx 120 \text{ mV}$	-	-	-	1	-	-	-
HEYROVSKI	$\frac{2,3 RT}{1,5 F}$ $\approx 40 \text{ mV}$	$\frac{2,3 RT}{0,5 F}$ $\approx 120 \text{ mV}$	$\frac{2,3 RT}{F}$ $\approx 60 \text{ mV}$	$\frac{2,3 RT}{1,5 F}$ $\approx 40 \text{ mV}$	2	1	1,5	2
TAFEL	$\frac{2,3 RT}{2F}$ $\approx 30 \text{ mV}$	∞	$\frac{2,3 RT}{F}$ $\approx 60 \text{ mV}$	$\frac{2,3 RT}{2F}$ $\approx 30 \text{ mV}$	2	0	1	2

TABLEAU II . Valeurs théoriques en milieu acide et à la température de 25°C de la pente de Tafel et de l'ordre de la réaction électrochimique lorsque l'étape lente du processus est respectivement la réaction de Volmer, de Heyrovski ou de Tafel. (5).



II.1.1.1.3. Etude du domaine cathodique

Le dégagement de l'hydrogène est caractérisé par une droite de Tafel entre - 500 et - 650 mV. La pente de cette droite, égale à 120 ± 5 mV/décade, ne dépend pas du pH (fig. II.3).



- | | | |
|--------------|--------------|--------------|
| 1. pH = 1,75 | 2. pH = 1,50 | 3. pH = 1,35 |
| 4. pH = 1,20 | 5. pH = 1,05 | 6. pH = 0,80 |

FIGURE II.3. Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique $E_{corr.} \rightarrow K$ (solutions sulfuriques sans addition d'arsenic)

De l'expression du courant cathodique qui varie avec le pH (II.6), il est possible de déduire, à potentiel constant, l'ordre de la réaction :

$$n = - \left(\frac{d \log i}{d \text{pH}} \right)_E \quad (\text{II.7})$$

Le calcul de la variation du logarithme de la densité de courant en fonction du pH de la solution doit s'effectuer non seulement à potentiel d'électrode constant, mais aussi avec une différence de potentiel constante dans la double couche de Helmholtz. C'est la raison pour laquelle les solutions utilisées sont de force ionique élevée et constante (5).

La pente expérimentale de la droite $(\log i)_E = f(\text{pH})$ donne un ordre de la réaction n égal à 0,98 (fig. II.4).

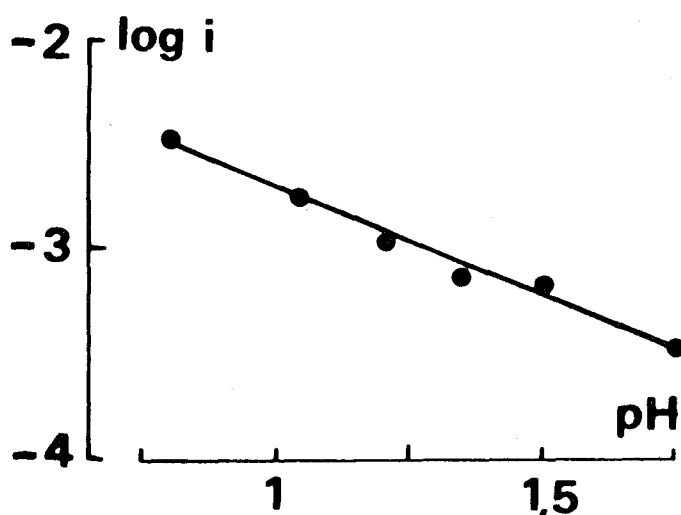


FIGURE II.4 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation à - 600 mV du logarithme de la densité du courant cathodique en fonction du pH (solutions sulfuriques sans addition d'arsenic)

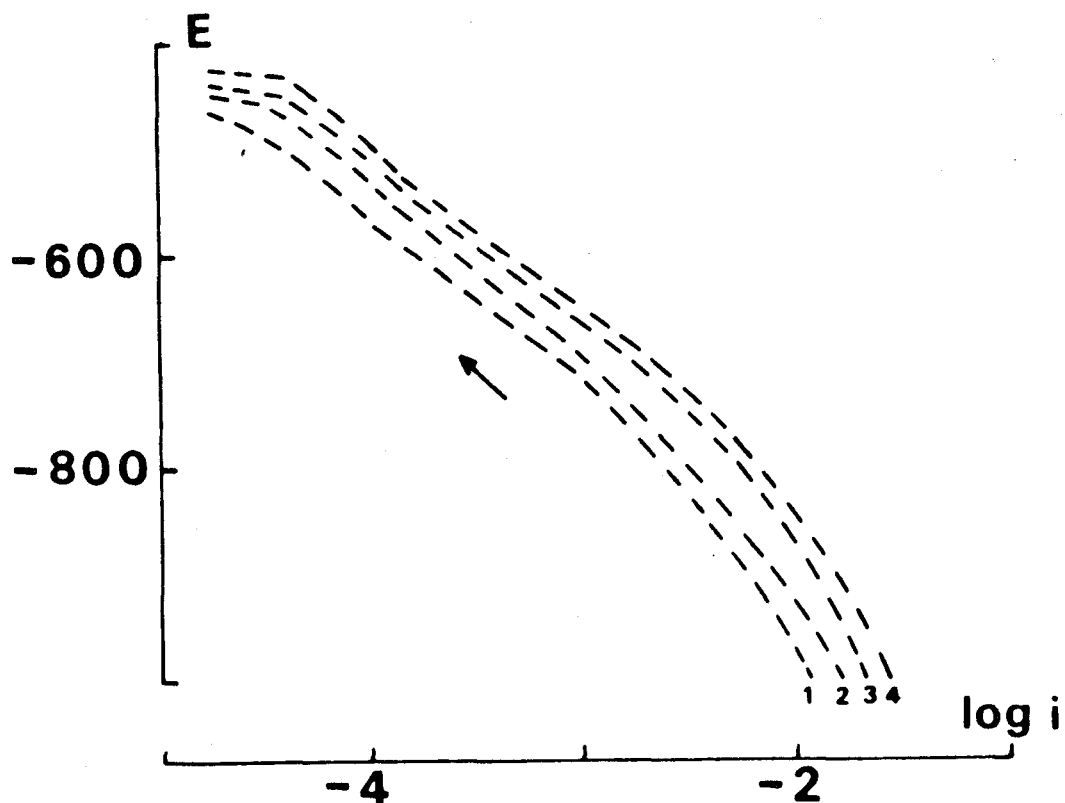
Un mécanisme de dégagement de l'hydrogène selon les conditions de l'isotherme de LANGMUIR (pour un taux de recouvrement de la surface θ_H voisin de 1) avec :

- . transfert de charge rapide et adsorption (étape de VOLMER)
- . désorption électrochimique lente (étape de HEYROVSKI)

est le seul qui conduise aux valeurs théoriques $n = 1$ et $\beta_K = 120$ mV/décade voisines de nos résultats expérimentaux. On considère en effet que l'étape cinétiquement déterminante pour les métaux de transition est l'élimination lente de l'hydrogène adsorbé.

Cette conclusion s'avère identique à celle proposée par (5) à l'issue d'une étude de la réaction de dégagement de l'hydrogène sur l'alliage inoxydable austénitique (0,01 % C - 15 % Cr - 15 % Ni) dans des solutions $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ ($0,3 < \text{pH} < 2$) à 25°C . Dans ces conditions, l'ordre réactionnel par rapport aux ions H_3O^+ et la pente de Tafel avaient respectivement pour valeurs 0,85 et 130 mV.

Les courbes intensité - potentiel tracées dans le sens des potentiels croissants présentent également une zone linéaire entre - 500 et - 700 mV, mais dont la pente est plus élevée : 150 mV/décade (fig. II.5).



1. pH = 1,60

2. pH = 1,45

3. pH = 1,25

4. pH = 0,95

FIGURE II.5. Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique K → A (solutions sulfuriques sans addition d'arsenic)

Les résultats sont très dispersés. L'ordre réactionnel obtenu (0,5 - fig. II.6) est incompatible avec les valeurs théoriques répertoriées dans le tableau II. Il est donc impossible de proposer un mécanisme pour la réaction de dégagement de l'hydrogène.

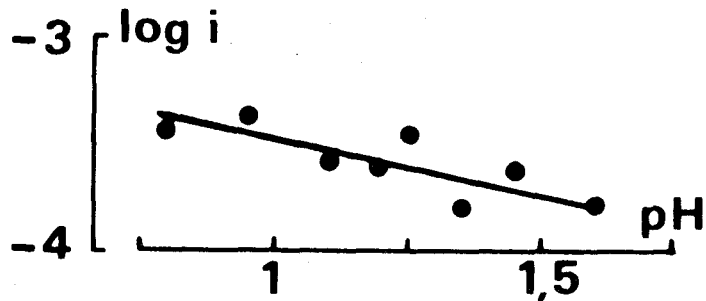


FIGURE II.6 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation à - 600 mV du logarithme de la densité de courant cathodique en fonction du pH (solutions sulfuriques sans addition d'arsenic).

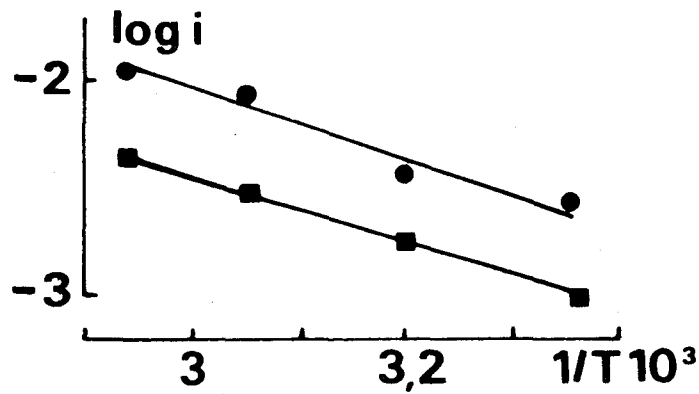
Le courant cathodique suit une loi d'Arrhénius du type :

$$i_K = i_o e^{-Q/RT} \quad (\text{II.8})$$

L'énergie d'activation apparente Q de la réaction de dégagement de l'hydrogène est déterminée à partir de la pente de la droite :

$$\log i_K = f(1/T)_{E, \text{pH}}$$

La valeur de Q ainsi obtenue - 32 kJ mole⁻¹ - est indépendante du sens de tracé des courbes de polarisation (fig. II.7).



● E corr. → K

■ K → A

FIGURE II.7 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation du logarithme de la densité de courant cathodique en fonction de l'inverse de la température absolue ($1/T$ en K^{-1}) à potentiel (- 600 mV) et pH (1,20) constants.



II.1.1.2. Avec addition d'arsenic

II.1.1.2.1. *Influence de la concentration en arsenic*

Des additions successives de As_2O_3 ont été réalisées toutes les trente minutes dans le but de déterminer l'influence de la concentration en As_2O_3 sur le potentiel de corrosion E_{corr} et la résistance de polarisation R_p . La figure II.8 montre que, à partir d'une concentration en As_2O_3 de 2 mg.l^{-1} , les valeurs de E_{corr} se déplacent vers les potentiels plus positifs et tendent vers une limite. Simultanément, les valeurs de $1/R_p$, d'abord décroissantes, deviennent constantes.

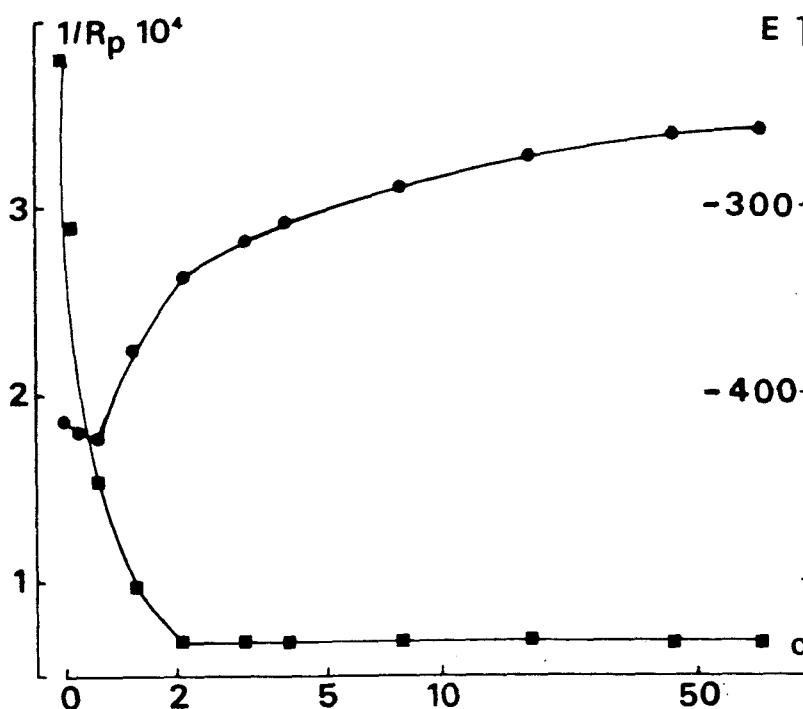


FIGURE II.8 Acier inoxydable austénitique 2 06 CN 18-09 : influence de la concentration C en As_2O_3 (mg.l^{-1}) sur le potentiel de corrosion (●) et sur l'inverse de la résistance de polarisation (■) en milieu sulfurique.

Lorsque la courbe de polarisation cathodique est tracée dans le sens des potentiels décroissants après deux heures d'immersion, la pente de Tafel β_K devient constante et égale à 30 mV/décade pour une concentration en As_2O_3 supérieure à 4 mg.l^{-1} (fig. II.9). L'évolution de $1/R_p$ en fonction de la concentration en As_2O_3 semble donc traduire une modification des propriétés à l'interface.

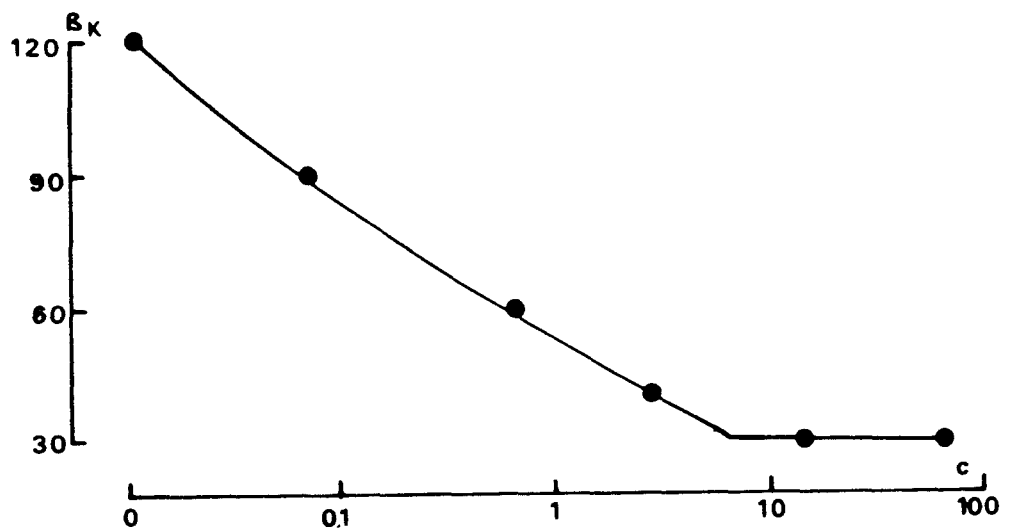


FIGURE II.9 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : influence de la concentration C en As_2O_3 (mg.l^{-1}) sur la pente de Tafel cathodique en milieu sulfurique.

Pour nos essais ultérieurs, la concentration de 13 mg.l^{-1} en As_2O_3 , soit 10 mg.l^{-1} d'arsenic, a été adoptée.

II.1.1.2.2. Comportement électrochimique

La figure II.10 met en évidence le changement d'aspect de la courbe de polarisation cathodique lorsque le milieu sulfurique contient 13 mg.l^{-1} en As_2O_3 . En présence d'arsenic, la réduction des protons n'est plus le phénomène prédominant au voisinage immédiat du potentiel de corrosion qui devient plus positif. (tableau III).

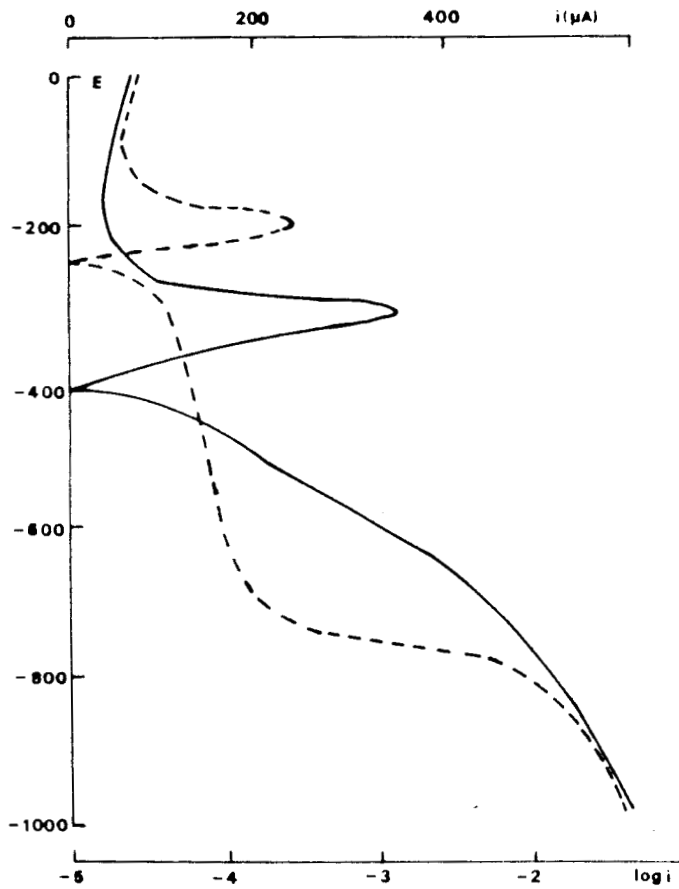


FIGURE II.10 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : courbes globales de polarisation dans une solution sulfurique de pH = 1,20.

- sans addition d'arsenic
- - - contenant 13 mg. l^{-1} en As_2O_3

pH	1,00	1,20	1,40	1,60
E corr. sans As_2O_3	- 400	- 415	- 420	- 425
E corr. avec As_2O_3	- 245	- 270	- 275	- 275

TABLEAU III. Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation du potentiel de corrosion E corr. en fonction du pH (solutions sulfuriques sans addition d'arsenic et contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3)

Dans ces conditions, il est impossible de déterminer le courant de corrosion par extrapolation de la droite de Tafel caractéristique de la réduction des protons puisque, au potentiel de corrosion, le processus cathodique prédominant n'est plus régi par une polarisation d'activation. Ce sont donc les valeurs de l'inverse de la résistance de polarisation en fonction du pH qui ont été comparées, en milieu sulfurique sans addition d'arsenic et en milieu sulfurique contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3 .

Ces variations de $1/R_p$ avec le pH sont reportées sur la figure II.11

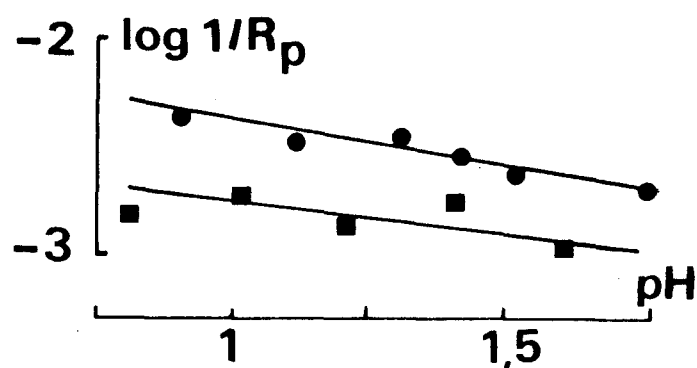


FIGURE II.11 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation en fonction du pH du logarithme de l'inverse de la résistance de polarisation ($1/R_p$ en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)

- sans addition d'arsenic
- contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3

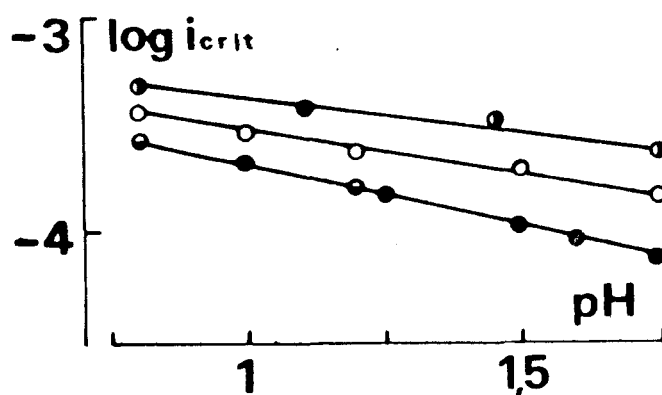
En présence de As_2O_3 , les valeurs moins élevées de $1/R_p$ peuvent traduire une diminution de la corrosion de l'acier Z 06 CN 18-09. Ce pouvoir inhibiteur de As_2O_3 a déjà été signalé, qu'il s'agisse :

- du décapage acide d'un acier au carbone (11).

- de la corrosion d'un acier inoxydable austénitique du type AISI 316 contenant 0,04 % C - 17 % Cr - 10 % Ni - 2,7 % Mo (12).

Dans le cas de l'acier au carbone, des quantités inférieures à 4 mg l^{-1} en As_2O_3 entraînent une accélération de la corrosion. L'effet inhibiteur apparaît progressivement pour les concentrations supérieures. Pour l'acier AISI 316, une inhibition partielle est obtenue dès les plus faibles additions.

Le courant critique de passivation i_{crit} a également, en présence d'arsenic, des valeurs plus faibles que celles relevées dans les solutions acides sans addition de As_2O_3 (fig. II.12). Ce résultat, valable quel que soit le sens du tracé des courbes intensité - potentiel, confirme l'effet inhibiteur de l'arsenic.



Sans addition de As_2O_3 :

○ E corr. → A

● K → A

Avec addition de As_2O_3 :

● E corr. → A

● K → A

FIGURE II.12 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation du logarithme de la densité du courant critique en fonction du pH dans les solutions sulfuriques.

En outre, l'arsenic a pour effet de rendre plus positives les valeurs du potentiel critique $E_{crit.}$ (tableau IV)

pH	1,00	1,20	1,40	1,60
$E_{crit.}$ sans As_2O_3	- 340	- 345	- 350	- 355
$E_{crit.}$ avec As_2O_3	- 215	- 225	- 235	- 250

TABLEAU IV. Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation du potentiel critique $E_{crit.}$ en fonction du pH (solutions sulfuriques sans addition d'arsenic et contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3).

II.1.1.2.3. Etude du domaine cathodique

L'inhibition de la réaction de dégagement de l'hydrogène au voisinage du potentiel de corrosion a été attribuée à l'adsorption d'une espèce chimique sur l'électrode, vraisemblablement AsO_2^- (13). Au vu du diagramme potentiel - p le dépôt d'arsenic est thermodynamiquement possible, pour un pH et un potentiel correspondant respectivement au pH de la solution et au potentiel de corrosion (fig. II.13).

L'adsorption de AsO_2^- et l'électrodéposition de l'arsenic ont lieu dans le domaine de potentiels correspondant au courant limite. L'augmentation rapide du courant cathodique aux surtensions supérieures à 300 mV est caractéristique de l'accélération de la réaction de dégagement d'hydrogène. Quand le potentiel devient très négatif, inférieur à -800 mV, le dégagement d'hydrogène devient limité par la diffusion des protons vers l'interface.

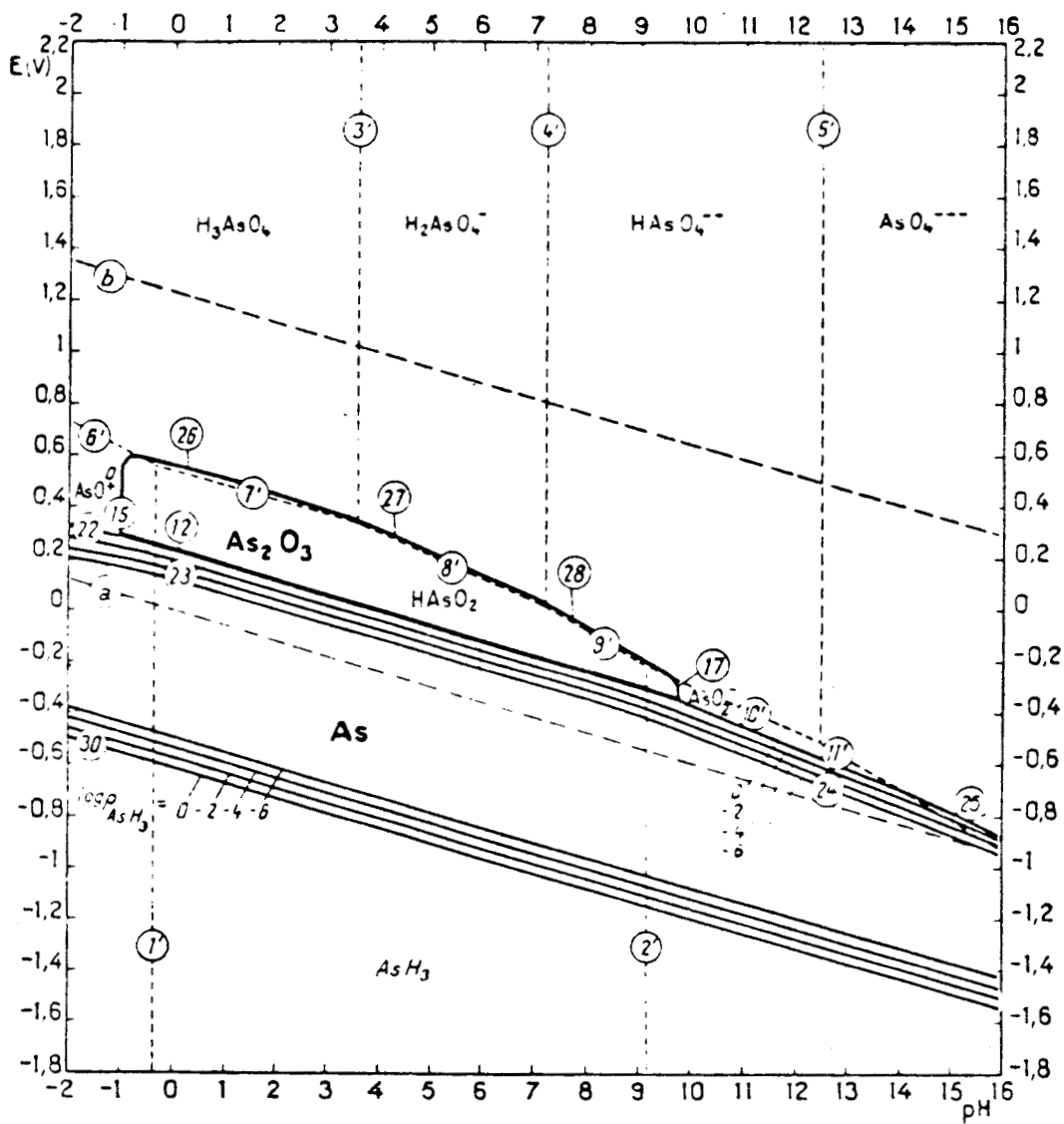
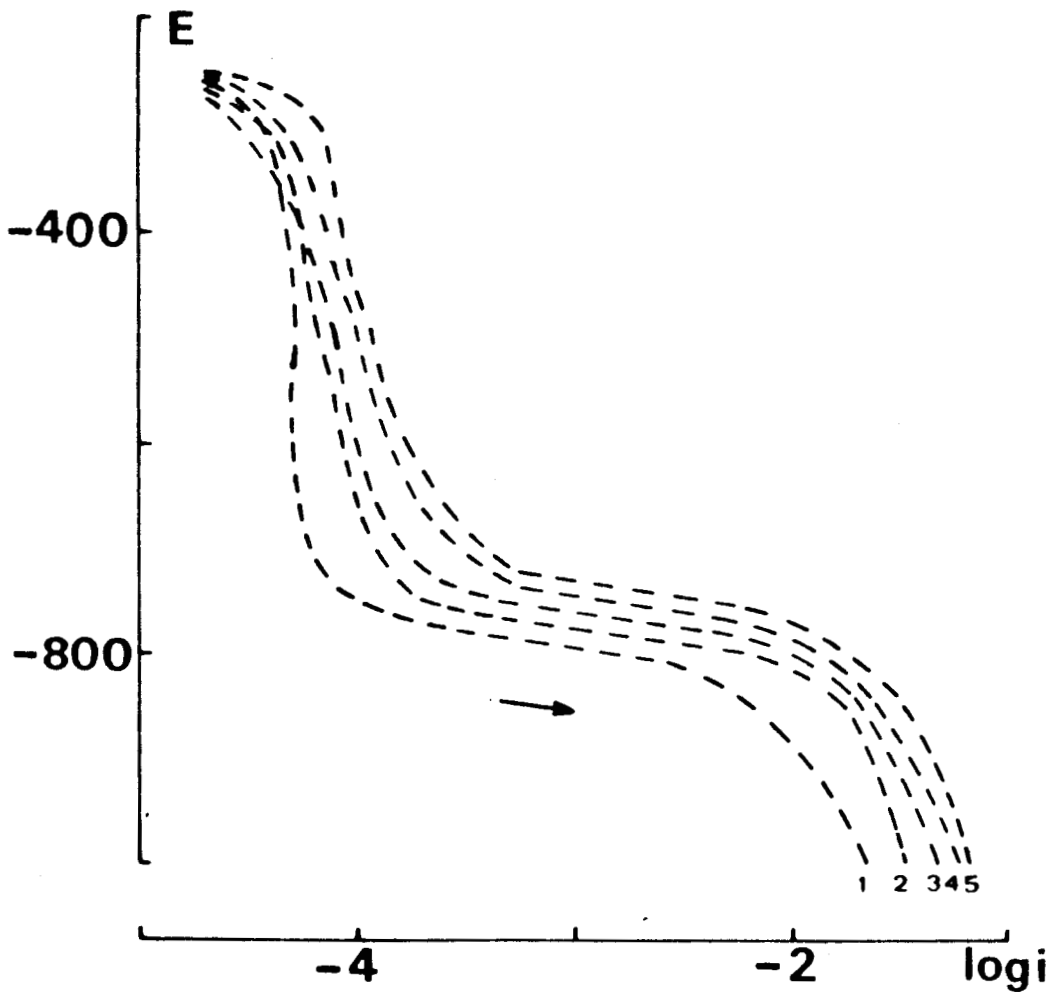


FIGURE II.13. Diagramme d'équilibre potentiel - pH du système As - H₂O à 25°C (14)



Les courbes cathodiques de polarisation présentent une zone linéaire entre - 700 et - 800 mV (fig. II.14). La pente de Tafel a une valeur de 30 mV/décade. De la courbe $[\log i]_E = f(\text{pH})$, on déduit un ordre de réaction égal à 1,99 (fig. II.15).



1. pH = 1,60 2. pH = 1,40 3. pH = 1,20 4. pH = 1,00 5. pH = 0,80

FIGURE II.14 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique $E_{\text{corr.}} \rightarrow K$ (solutions sulfuriques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3)



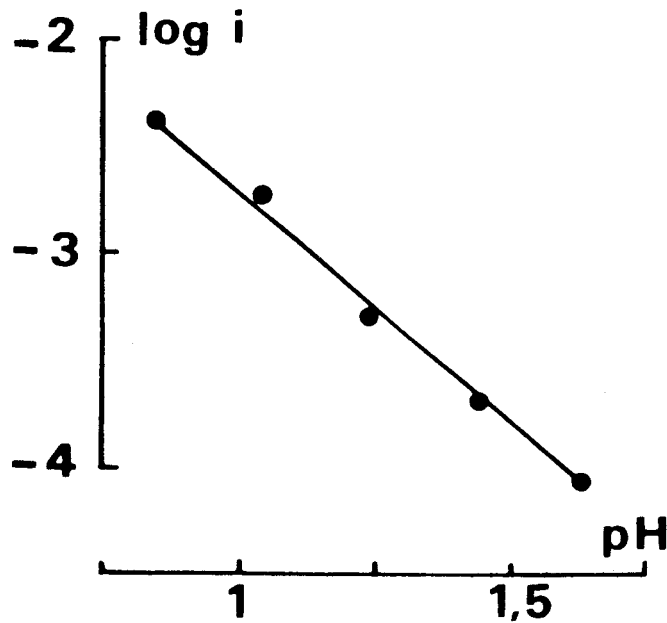


FIGURE II.15 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation à - 750 mV du logarithme de la densité du courant cathodique en fonction du pH (solutions sulfuriques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3)

La comparaison des valeurs expérimentales de β_K et de n avec les valeurs théoriques du tableau II montre que deux mécanismes du dégagement de l'hydrogène sont envisageables :

- soit le mécanisme de VOLMER-TAFEL (décharge rapide - recombinaison atomique lente) avec application de l'isotherme de LANGMUIR, θ_H tendant vers 0.
- soit le mécanisme de VOLMER-TAFEL selon les conditions de l'isotherme de TEMKIN, la désorption étant alors non activée.

L'énergie d'activation apparente - 50 kJ.mole^{-1} - a été déterminée comme précédemment à partir de l'évolution à potentiel constant du courant cathodique en fonction de la température (fig. II.16).



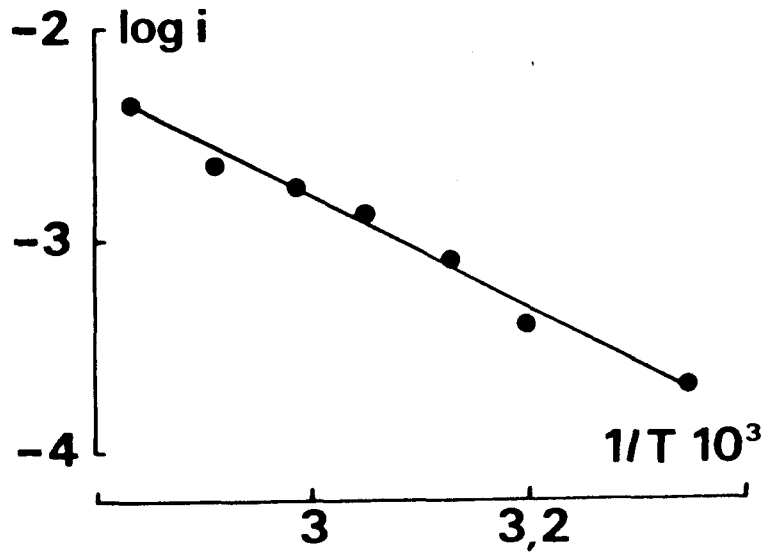
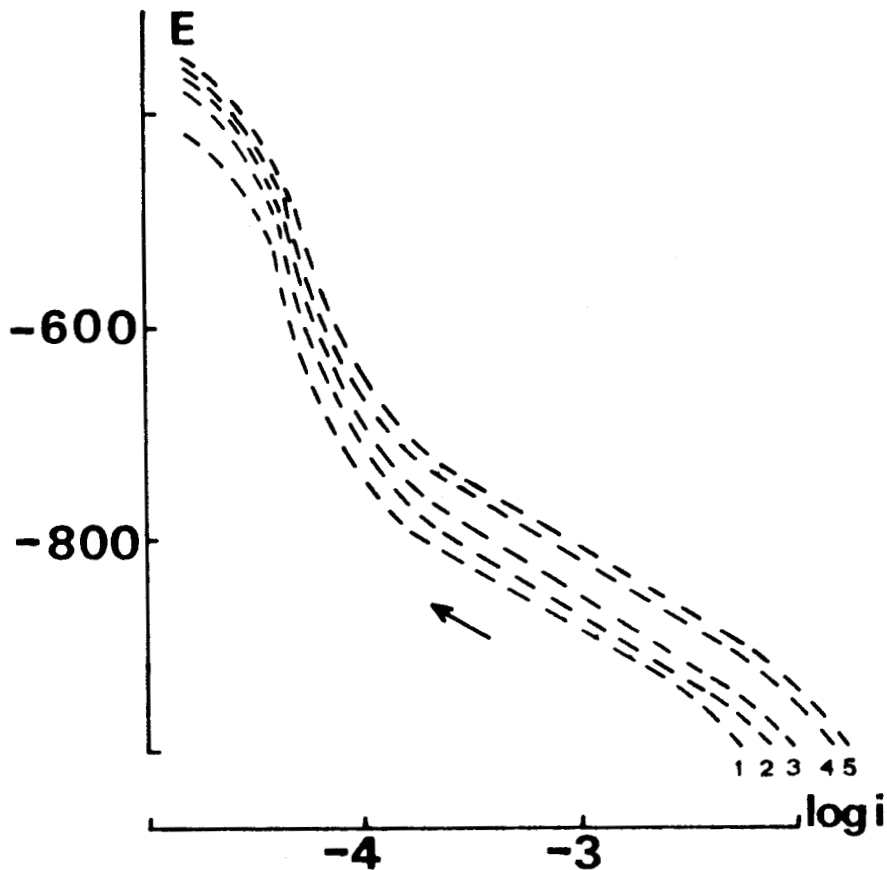


FIGURE II.16. Acier austénitique Z 06 CN 18-09 : variation à - 725 mV du logarithme de la densité de courant cathodique en fonction de l'inverse de la température absolue (solution sulfurique contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3).

Les courbes intensité - potentiel tracées dans le sens des potentiels croissants sont par contre caractérisées par une droite de Tafel de pente 120 mV (fig. II.17). La non superposition des courbes cathodiques aller (K \rightarrow A) et retour (E corr. \rightarrow K) résulte vraisemblablement de l'existence d'un état de surface de l'électrode différent suivant les conditions expérimentales.



1.pH = 1,75 2.pH = 1,50 3.pH = 1,25 4.pH = 1,00 5.pH = 0,80

FIGURE II.17 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique K → A (solutions sulfuriques contenant 13 mg.l^{-1} de As_2O_3)



L'ordre de la réaction électrochimique par rapport aux ions hydrogène est de 0,92 (fig. II.18).

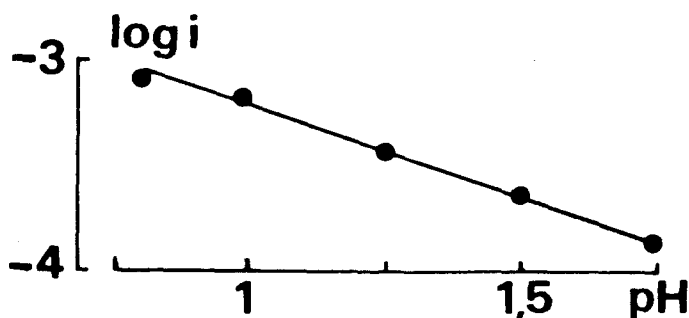


FIGURE II.18 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation à - 800 mV du logarithme de la densité de courant cathodique en fonction du pH (solutions sulfuriques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3)

Les valeurs expérimentales de β_K et n permettent de proposer un mécanisme de VOLMER-HEYROVSKY selon les conditions de l'isotherme de LANGMUIR, le taux de recouvrement θ_H tendant vers 1.

L'énergie d'activation apparente de cette réaction de dégagement de l'hydrogène est de $45 \text{ k Joules.mole}^{-1}$.

Dans les solutions H_2SO_4 , l'effet d'une addition de As_2O_3 se manifeste par un changement du mécanisme de la réaction de dégagement de l'hydrogène qui passe de celui de VOLMER-HEYROVSKI à celui de VOLMER-TAFEL quand la courbe de polarisation est tracée vers les potentiels décroissants après une période de corrosion libre. Par contre, le mécanisme n'est pas modifié quand la courbe de polarisation est tracée dans le sens des potentiels croissants depuis le domaine cathodique. Indépendamment des conditions de polarisation, la présence d'arsenic déposé à l'électrode se traduit par une augmentation de la surtension de dégagement de l'hydrogène et une diminution de la densité du courant d'échange.

II.1.2. MILIEU HCl

II.1.2.1. Sans addition d'arsenic

II.1.2.1.1. *Comportement électrochimique*

Une démarche analogue à celle adoptée en milieu sulfurique a été suivie en milieu chlorhydrique.

Le logarithme de la densité du courant de corrosion, déterminé par extrapolation de la droite de Tafel (courbes E corr. \rightarrow K) varie linéairement en fonction du pH avec une pente de $-0,5$, valeur plus faible que celle obtenue en milieu sulfurique (fig. II.19). Cette évolution est exprimée par la relation :

$$\log i_{\text{corr.}} = -3,8 - 0,5 \text{ pH} \quad (\text{II.9})$$

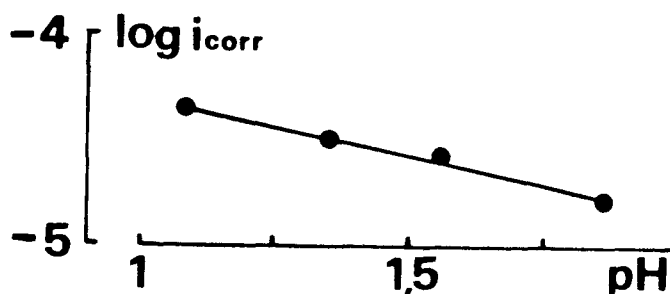
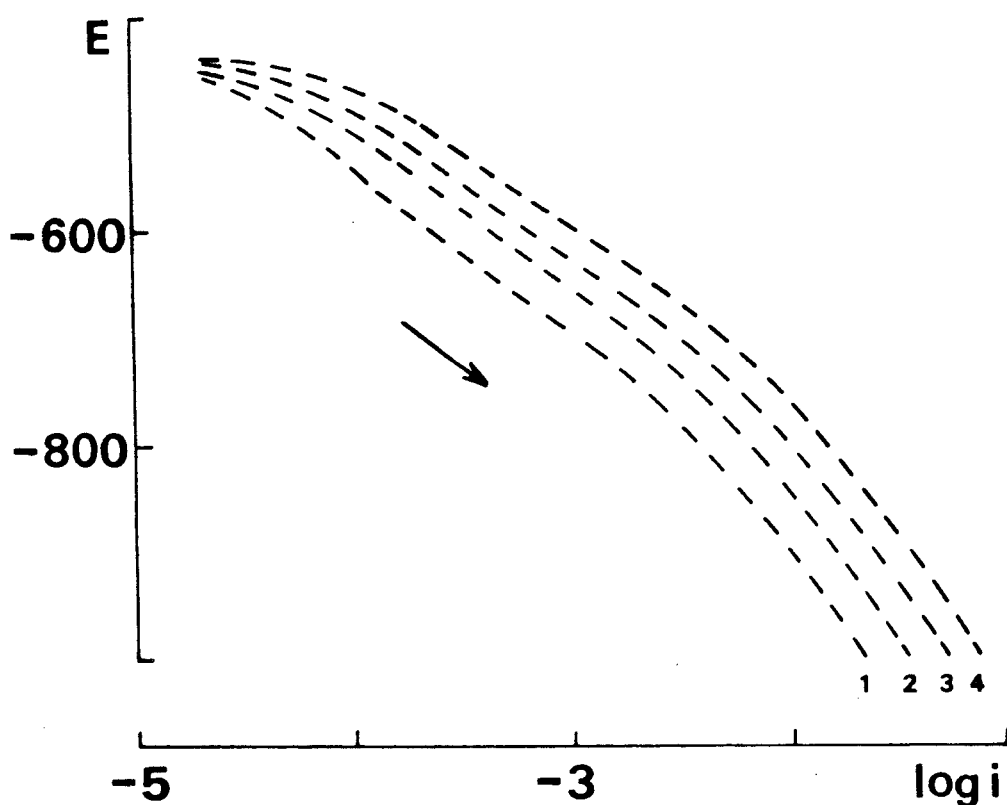


FIGURE II.19 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation du logarithme de la densité du courant de corrosion en fonction du pH (solutions chlorhydriques sans addition d'arsenic)

En milieu HCl, les valeurs du courant de corrosion sont donc légèrement supérieures à celles obtenues en milieu sulfurique, en accord avec le rôle bien connu d'activateur de la corrosion joué par les ions chlorure vis-à-vis de l'acier inoxydable.

II.1.2.1.2. Etude du domaine cathodique

En milieu chlorhydrique, et après une période de corrosion libre, la cinétique de la réaction de dégagement de l'hydrogène sur l'acier inoxydable austénitique est comparable à celle déterminée en milieu sulfurique, et ce pour des solutions sans addition d'arsenic. En effet, les courbes de polarisation cathodique tracées après deux heures de corrosion libre présentent une partie linéaire de pente 120 mV/décade (fig. II.20).



1. pH = 1,75 2. pH = 1,50 3. pH = 1,20 4. pH = 1,00

FIGURE II. 20 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique $E_{corr.} \rightarrow K$ (solutions chlorhydriques sans addition d'arsenic)

L'ordre réactionnel de la réaction de dégagement de l'hydrogène est de 0,94 (fig. II.21)

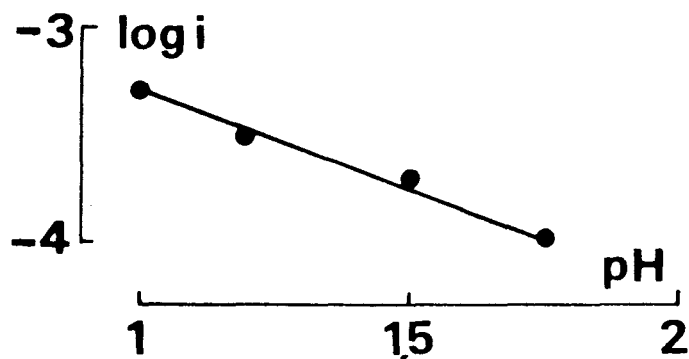
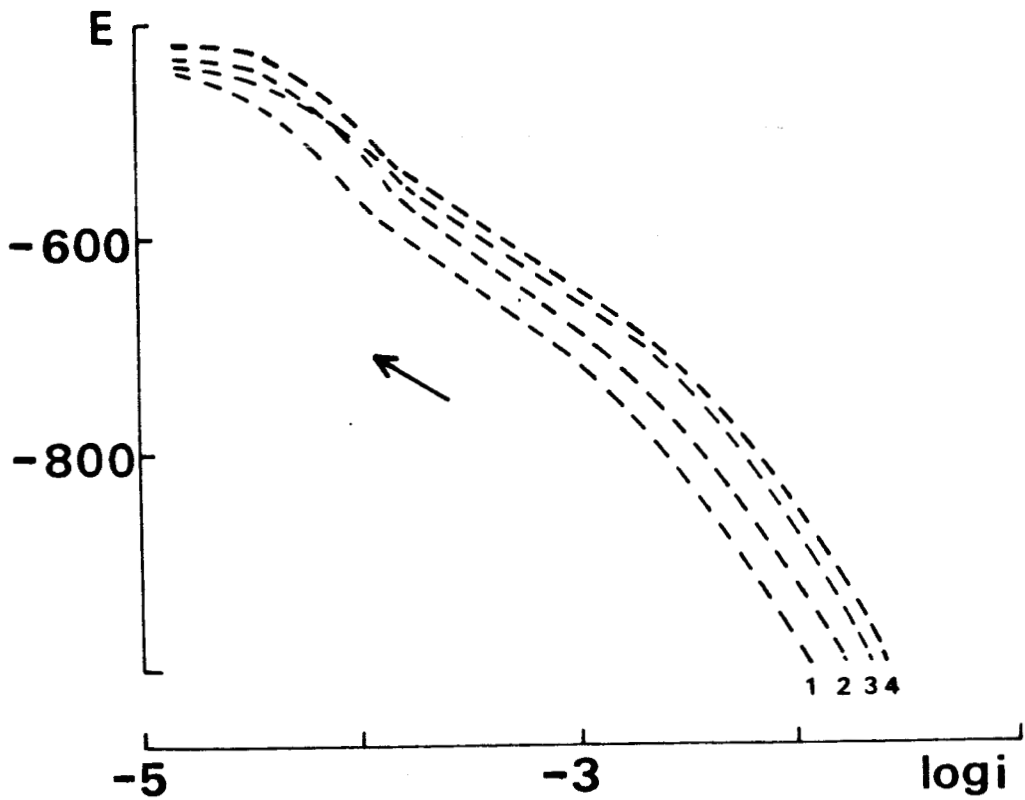


FIGURE II.21 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation à - 550 mV du logarithme de la densité de courant cathodique en fonction du pH (solutions chlorhydriques sans addition d'arsenic).

A ces valeurs, correspond un mécanisme de VOLMER-HEYROVSKI dans les conditions de l'isotherme de LANGMUIR avec un taux de recouvrement θ_H de la surface voisin de 1, si l'on considère que l'étape cinétiquement déterminante est la désorption.

Dans le cas où la polarisation cathodique de l'échantillon est effectuée vers les potentiels croissants, aucune conclusion n'est possible quant au mécanisme mis en jeu : la pente de Tafel est de l'ordre de 150 mV/décade (fig. II.22) et l'ordre réactionnel voisin de 0,5 (fig. II.23). On note une très grande dispersion des résultats qui existait aussi dans les mêmes conditions de balayage en potentiel en milieu sulfurique (fig. II.6).



1. pH = 1,60 2. pH = 1,45 3. pH = 1,25 4. pH = 0,95

FIGURE II.22 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique $K \rightarrow A$ (solutions chlorhydriques sans addition d'arsenic)

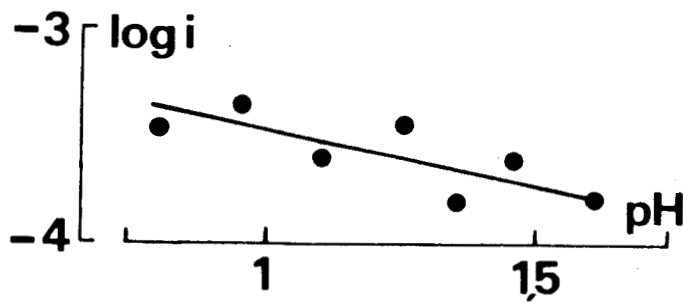


FIGURE II.23 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation à - 600 mV du logarithme de la densité de courant cathodique en fonction du pH (solutions chlorhydriques sans addition d'arsenic)

II.1.2.2. Avec addition d'arsenic

II.1.2.2.1. *Influence de la concentration en arsenic*

La figure II.24 représente les variations de l'inverse de la résistance de polarisation et du potentiel de corrosion en fonction de la concentration en As_2O_3 . La valeur de $1/R_p$ diminue et devient constante à partir d'une concentration de $7,5 \text{ mg.l}^{-1}$ en As_2O_3 (contre 2 mg.l^{-1} en milieu sulfurique). L'évolution du potentiel de corrosion vers les potentiels plus positifs est en outre beaucoup plus lente. Nous avons adopté pour nos essais ultérieurs une concentration en As_2O_3 identique à celle retenue pour l'étude en milieu H_2SO_4 , soit 13 mg.l^{-1} .

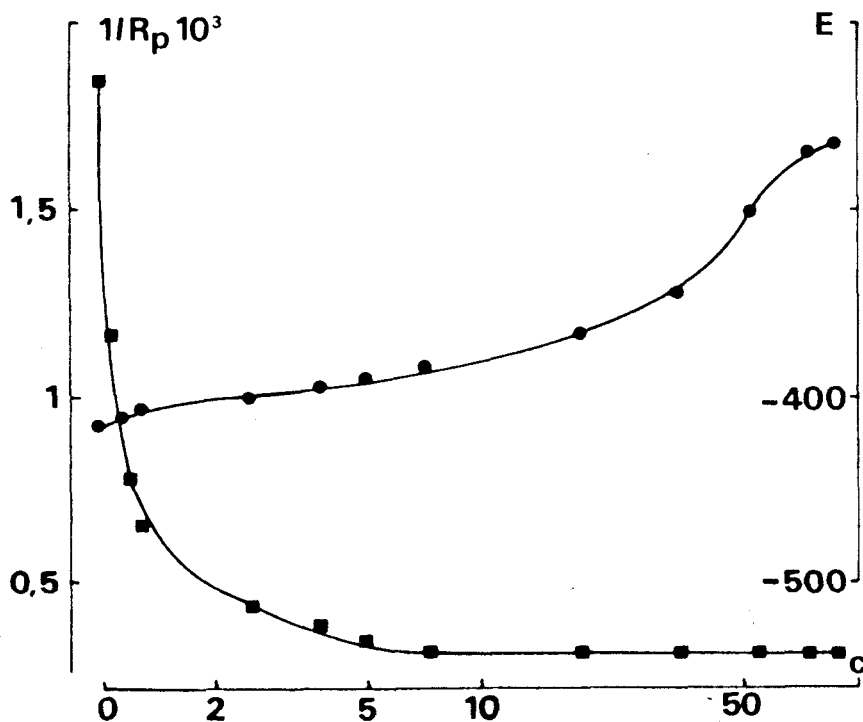


FIGURE II.24 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : influence de la concentration C en As_2O_3 (mg.l^{-1}) sur le potentiel de corrosion (●) et sur l'inverse de la résistance de polarisation (■).

II.1.2.2.2. Comportement électrochimique

En milieu chlorhydrique, l'inverse de la résistance de polarisation présente en fonction du pH la même évolution qu'en milieu sulfurique, que la solution contienne ou non de l'arsenic (fig. II.25).

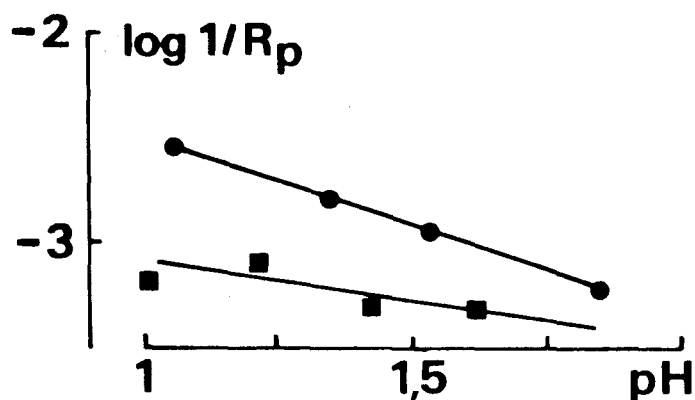


FIGURE II.25 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation du logarithme de l'inverse de la résistance de polarisation en fonction du pH en milieu chlorhydrique

- sans addition d'arsenic
- contenant 13 mg.l⁻¹ en As₂O₃

L'arsenic semble exercer, au potentiel de corrosion, un effet inhibiteur de la corrosion, comme en milieu H₂SO₄.

Mais, contrairement à ce qui avait été constaté en milieu sulfurique, le courant critique de passivation possède en présence de As₂O₃ des valeurs plus élevées que celles relevées dans les solutions HCl de même pH mais exemptes de As₂O₃ (fig. II.26).

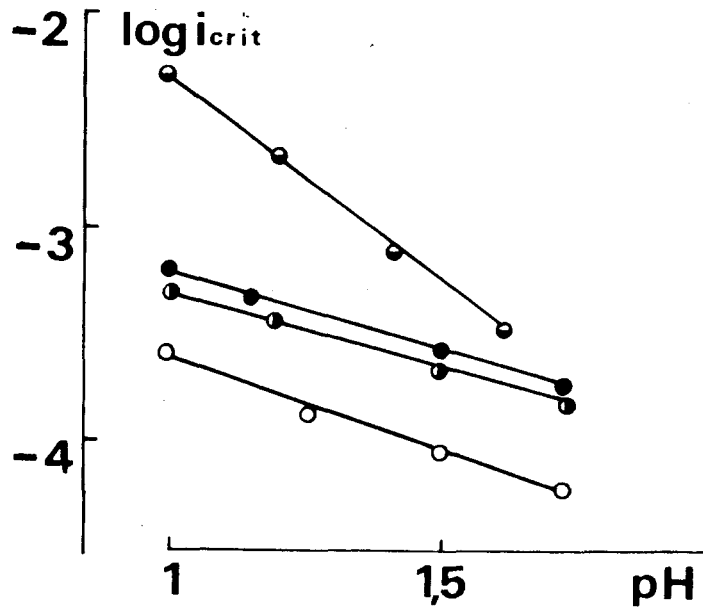


FIGURE II.26 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation du logarithme de la densité de courant critique de passivation en fonction du pH dans les solutions chlorhydriques :

Sans addition de As_2O_3 ○ E corr. → A ● K → A
 Avec addition de As_2O_3 ● E corr. → A ● K → A

En milieu chlorhydrique, l'arsenic diminue donc l'aptitude à la passivation. Le potentiel critique de passivation n'est que peu modifié par la présence d'arsenic, contrairement au milieu sulfurique (tableau V).

pH	1,00	1,20	1,40	1,60
E crit. sans As_2O_3 E corr. → A	- 335	- 330	- 340	- 360
E crit. avec As_2O_3 E corr. → A	- 325	- 320	- 330	- 350
E crit. sans As_2O_3 K → A	- 350	- 360	- 370	- 360
E crit. avec As_2O_3 K → A	- 340	- 350	- 360	- 355

TABLEAU V. Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation du potentiel critique E crit. en fonction du pH (solutions chlorhydriques sans addition d'arsenic et contenant 13 mg. l^{-1} en As_2O_3)

En milieu chlorhydrique, et pour une même concentration en As_2O_3 , le courant critique de passivation apparaît plus important qu'en milieu sulfurique et le potentiel critique $E_{\text{crit.}}$ est plus négatif (fig. II.27).

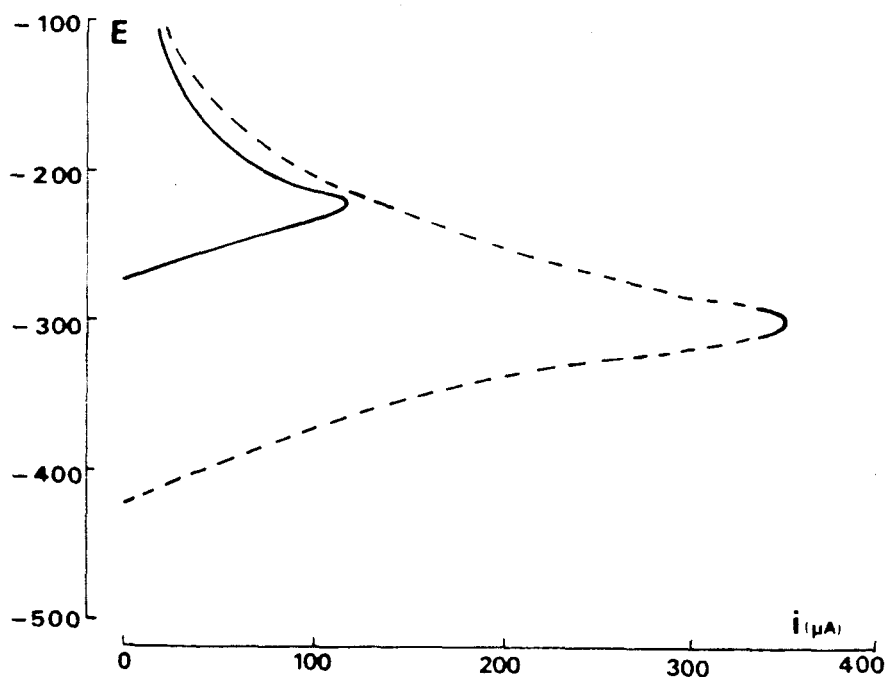


FIGURE II.27 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation anodique $E_{\text{corr.}} \rightarrow A$ dans des solutions de $\text{pH} = 1,20$ contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3
— milieu sulfurique
- - - milieu chlorhydrique

II.1.2.2.3. Etude du domaine cathodique

Les conclusions relatives au mécanisme de la réaction de dégagement de l'hydrogène en milieu chlorhydrique et en présence d'arsenic s'avèrent néanmoins identiques à celles relevées en milieu sulfurique.

Les courbes intensité - potentiel tracées après corrosion libre présentent une zone linéaire de pente 30 mV/décade . L'ordre de la réaction apparaît égal à $1,99$. La figure II.28 indique en outre que les courants cathodiques ont des valeurs très voisines dans les deux milieux et que la seule différence concerne le potentiel de corrosion : il est plus négatif en milieu chlorhydrique.

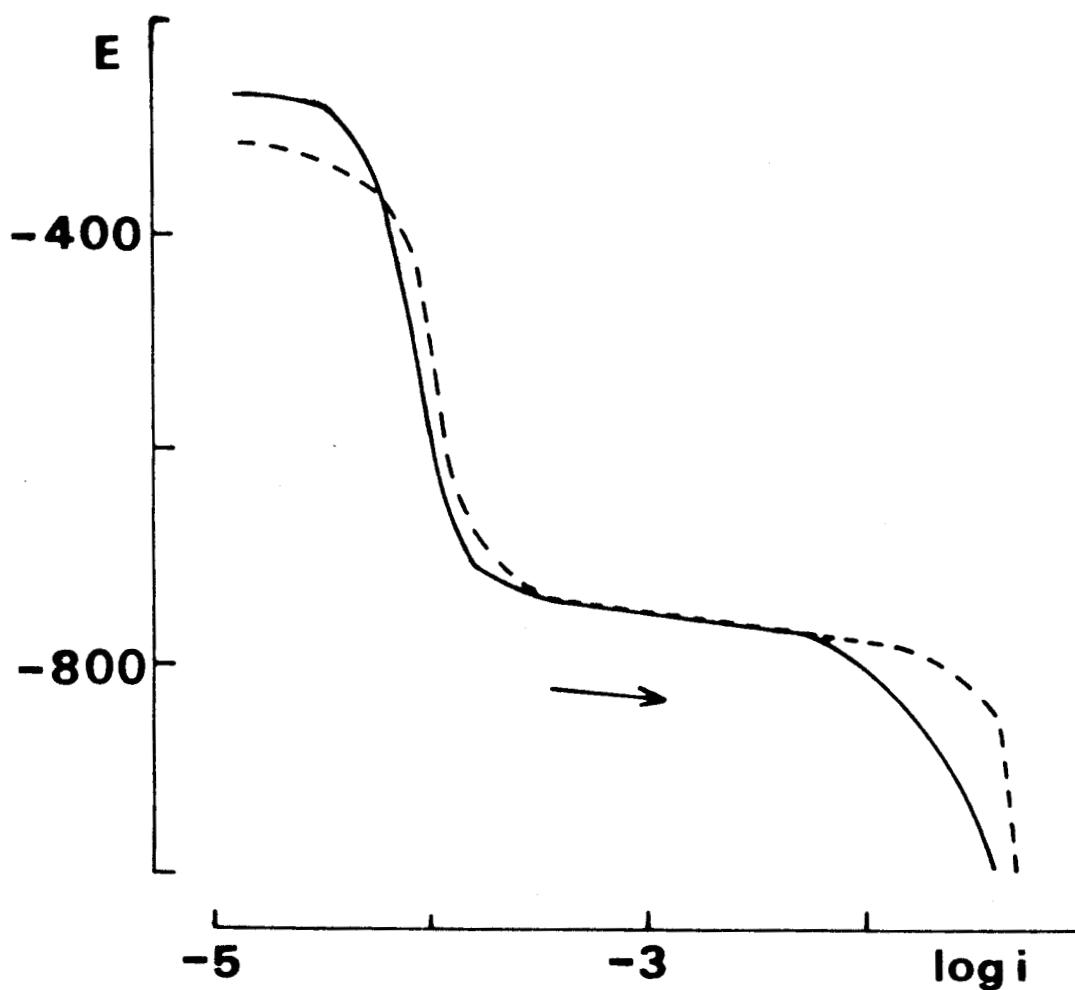


FIGURE II.28 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique $E_{corr} \rightarrow K$ dans des solutions de $pH = 1,20$ contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3

- milieu sulfurique
- - - milieu chlorhydrique

L'énergie d'activation, calculée à partir de l'expression à potentiel constant, du courant cathodique en fonction de la température est toujours de 50 kJ.mole^{-1} .

Deux mécanismes de dégagement de l'hydrogène sont possibles :

- mécanisme VOLMER - TAFEL, selon les conditions de l'isotherme de TEMKIN, la désorption étant non activée
- mécanisme de VOLMER - TAFEL avec application de l'isotherme de LANGMUIR, pour un taux de recouvrement θ_H tendant vers 0.

Quant aux courbes intensité - potentiel tracées dans le sens K → A, elles sont caractérisées par une droite de Tafel de pente 120 mV/décade. L'ordre apparent de la réaction est égal à 1,03. Le mécanisme de VOLMER-HEYROVSKI (décharge rapide et désorption électrochimique lente) selon les conditions de l'isotherme de LANGMUIR, $\theta_H \rightarrow 1$, est celui qui correspond à de telles valeurs expérimentales.

La figure II.29 montre que les courants cathodiques sont légèrement p élevés en milieu HCl.

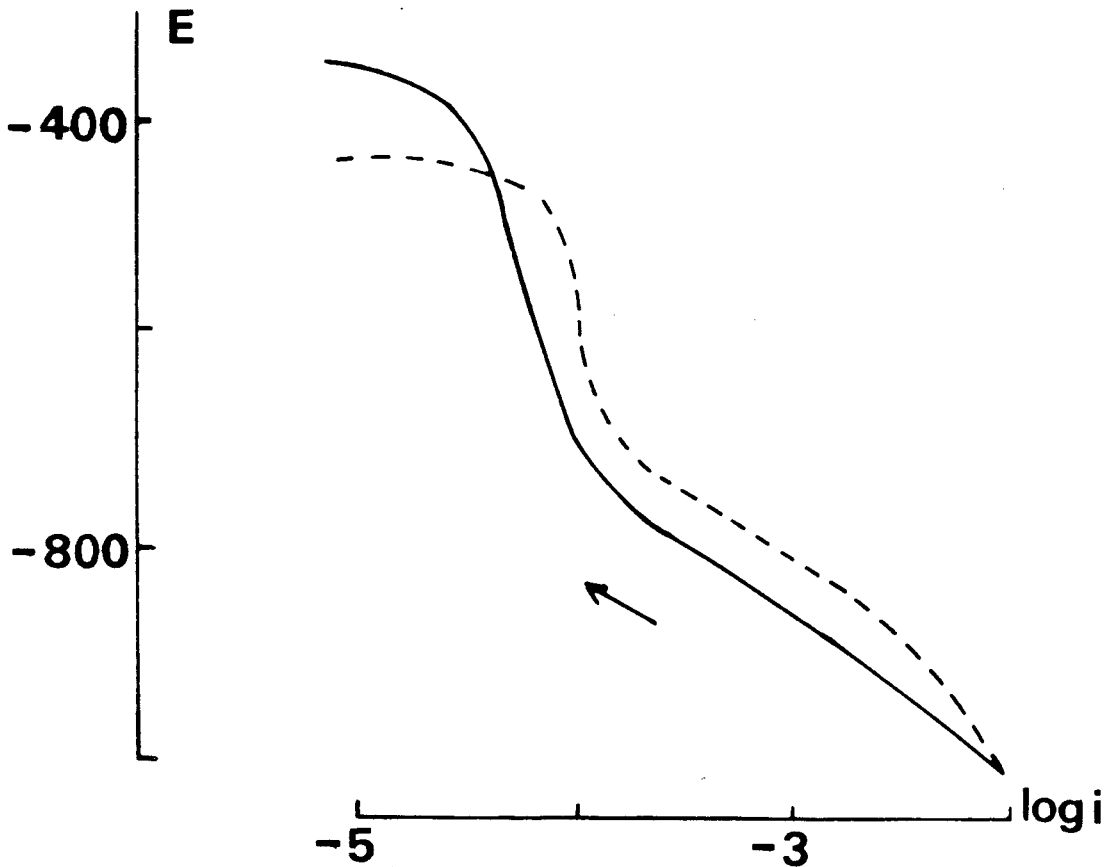


FIGURE II.29 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique K → A dans des solutions de pH = 1,20 contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3

— milieu sulfurique
- - - milieu chlorhydrique

Le tableau VI récapitule les divers mécanismes de dégagement de l'hydrogène sur l'acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 en milieu sulfurique et en milieu chlorhydrique, avec et sans addition d'arsenic.

MILIEU		β_K mV / décade	n
H ₂ SO ₄ sans As	Ec → K	120	0,98
	K → A	150	0,50
H ₂ SO ₄ 13 mg.l ⁻¹ en As ₂ O ₃	Ec → K	30	1,99
	K → A	120	0,92
HCl sans As	Ec → K	120	0,94
	K → A	150	0,50
HCl 13 mg.l ⁻¹ en As ₂ O ₃	Ec → K	30	1,99
	K → A	120	1,03

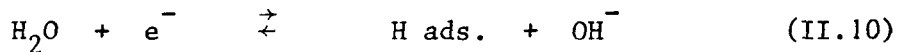
TABLEAU VI. Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variations de la pente de Tafel et de l'ordre réactionnel selon les conditions expérimentales.

Au vu de ces résultats, il apparaît que :

- pour des conditions expérimentales identiques, le mécanisme de la réaction de dégagement de l'hydrogène ne dépend pas du milieu, HCl ou H₂SO₄.
- la présence d'arsenic permet d'obtenir un couple (β_K -n) coïncidant avec les valeurs théoriques pour une courbe de polarisation tracée dans le sens des potentiels croissants.

II.2. ETUDE DE LA REACTION DE DEGAGEMENT DE L'HYDROGENE EN MILIEU BASIQUE

Dans le cas d'une solution basique, les réactions de VOLMER et de HEYROVSKI prennent respectivement les formes suivantes :



et



La réaction de TAFEL reste inchangée :



Le tableau VII précise les valeurs théoriques de la pente de Tafel et de l'ordre de réaction dans le cas où l'étape cinétiquement déterminante est soit la réaction de Volmer, soit la réaction de Heyrovski, soit la réaction de Tafel.

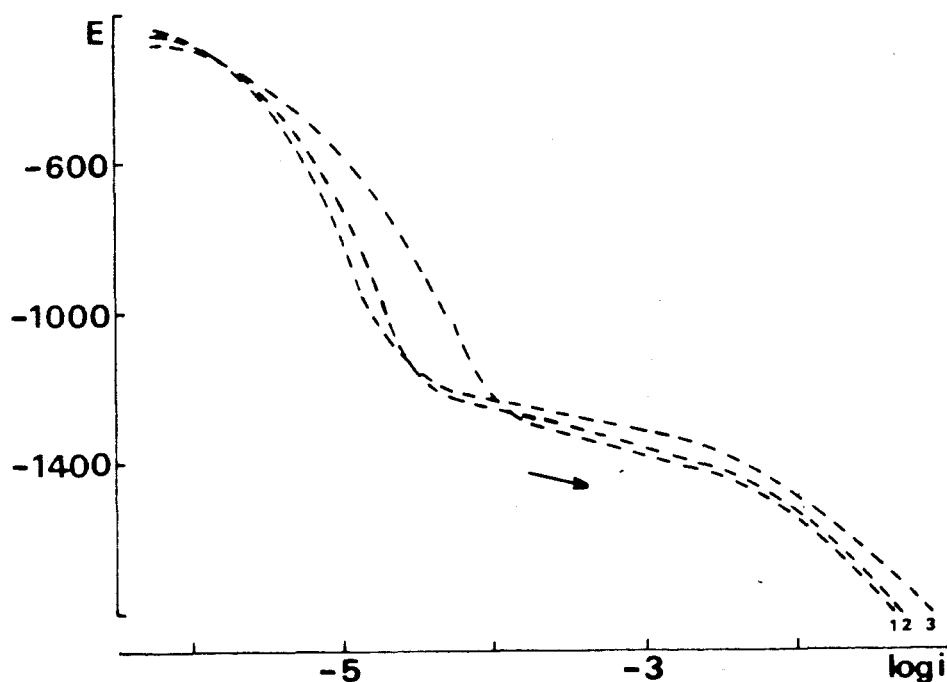
ETAPE CINETIQUEMENT DETERMINANTE	PENDE DE TAFEL				ORDRE REACTIONNEL			
	LANGMUIR		TEMKIN		LANGMUIR		TEMKIN	
	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1$	Act.	Non act.	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1$	Act.	Non act.
VOLMER	$\frac{2,3 RT}{0,5 F}$ $\approx 120 \text{ mV}$	/	/	/	0	/	/	/
HEYROVSKI	$\frac{2,3 RT}{1,5 F}$ $\approx 40 \text{ mV}$	$\frac{2,3 RT}{0,5 F}$ $\approx 120 \text{ mV}$	$\frac{2,3 RT}{F}$ $\approx 60 \text{ mV}$	$\frac{2,3 RT}{1,5 F}$ $\approx 40 \text{ mV}$	1	0	0,5	1
TAFEL	$\frac{2,3 RT}{2 F}$ $\approx 30 \text{ mV}$	∞	$\frac{2,3 RT}{F}$ $\approx 60 \text{ mV}$	$\frac{2,3 RT}{2 F}$ $\approx 30 \text{ mV}$	2	0	1	2

TABLEAU VII - Valeurs théoriques, en milieu basique et à la température de 25°C, de la pente de Tafel et de l'ordre de la réaction électrochimique lorsque l'étape lente du processus est respectivement la réaction de Volmer, de Heyrovski ou de Tafel (5).

Un traitement préliminaire d'activation de l'électrode (application durant 5 mn d'un courant cathodique de 1 mA) est effectué afin d'éliminer le film d'oxyde formé à l'air. Le potentiel de corrosion libre étant plus long à se stabiliser qu'en milieu acide, les échantillons ont été laissés 16 heures en dissolution libre avant le tracé des courbes de polarisation dans le sens des potentiels négatifs. Les courbes tracées dans le sens des potentiels croissants l'ont été après maintien à -1800 mV/E.C.S. pendant deux heures.

II.2.1. SANS ADDITION D'ARSENIC

Sur la figure II.30 sont reportées les courbes potentiel - logarithme de la densité de courant tracées à partir du potentiel de corrosion libre vers les potentiels plus négatifs. La pente de la partie linéaire de ces courbes est de 100 mV/décade.



1. pH = 13

2. pH = 12

3. pH = 11

FIGURE II.30 - Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique $E_{corr.} \rightarrow K$ (solutions basiques sans addition d'arsenic)

L'ordre de la réaction déduit de la pente de la droite $(\log i)_E = f(\text{pH})$ est égal à 0,35 (fig. II. 31).

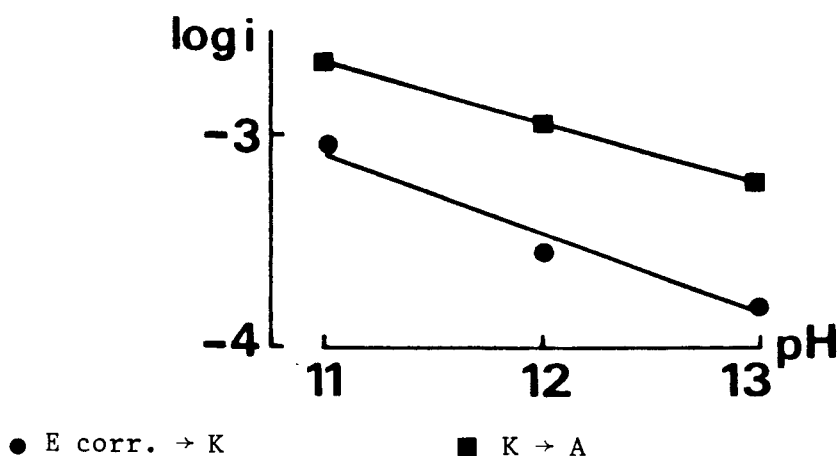


FIGURE II.31 Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation à - 1300 mV du logarithme de la densité du courant cathodique en fonction du pH (solutions basiques sans addition d'arsenic)

Ces valeurs expérimentales de la pente de Tafel et de l'ordre de la réaction ne coïncident avec aucun couple de valeurs théoriques (β_K, n) du tableau VII. Le mécanisme de la réaction de dégagement ne peut donc être précisé.

L'énergie d'activation de la réaction de dégagement de l'hydrogène, déterminée à partir de la courbe $(\log i)_E = f(1/T)$ est de 42 kJ. mole⁻¹ (fig. II.32)

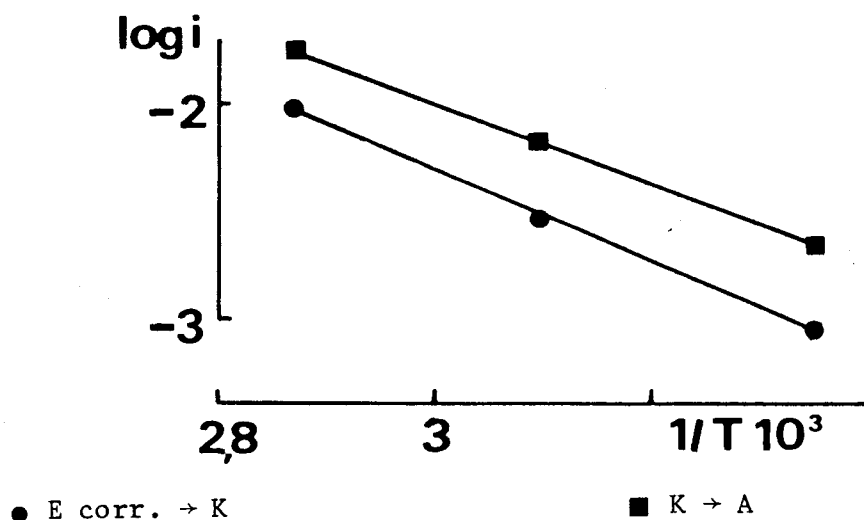


FIGURE 32 - Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation à - 1300 mV du logarithme de la densité de courant cathodique en fonction de l'inverse de la température absolue (solutions basiques sans addition d'arsenic)

L'exploitation des courbes intensité - potentiel tracées dans le sens de potentiels croissants après polarisation à - 1800 mV (fig. II.33) ne permet pas non plus d'obtenir un accord avec l'un des mécanismes réactionnels possibles. En effet, la pente de Tafel est de 150 mV/décade.

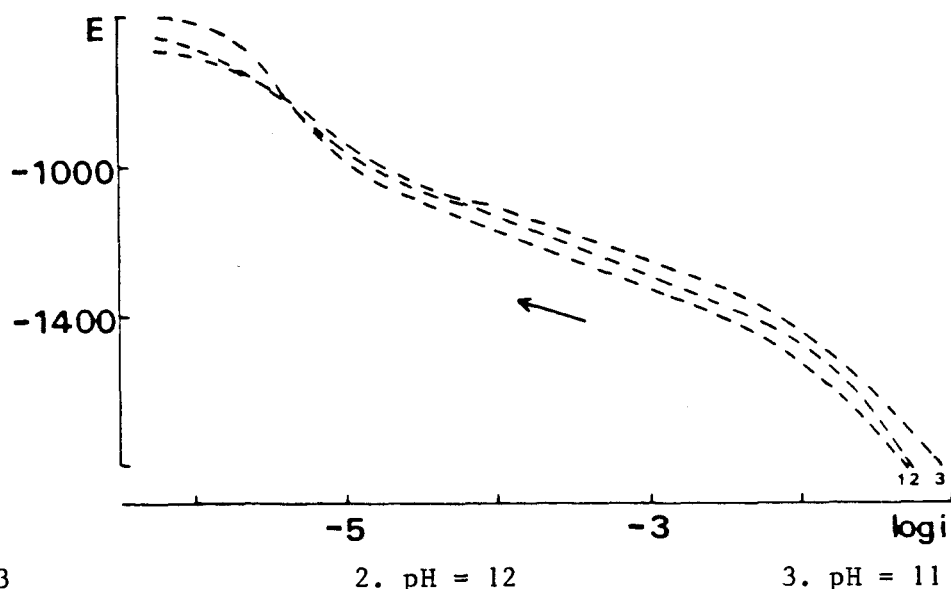


FIGURE II.33 _ Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique K → A (solutions basiques sans addition d'arsenic)

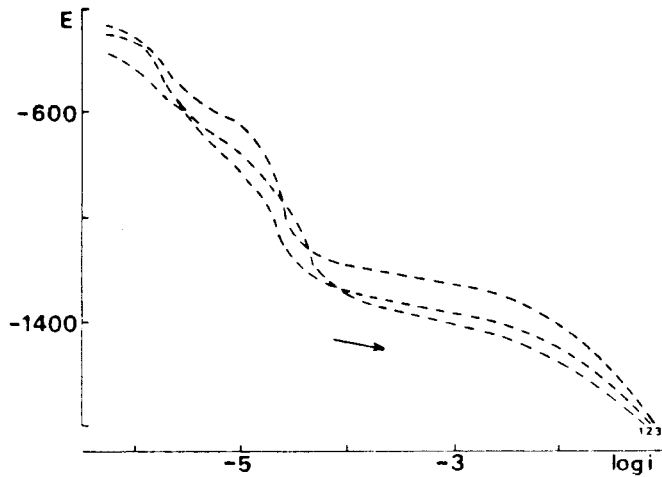
L'ordre de la réaction est égal à 0,25 (fig. II.31)

L'énergie d'activation déterminée selon la procédure habituelle est de 35 kJ.mole⁻¹ (fig. II.32).

D'autres auteurs ont signalé, en milieu alcalin, de tels désaccords entre les résultats expérimentaux et la théorie (5). En corrosion libre, l'acier inoxydable se conduit comme une électrode mixte, même en milieu alcalin. Le processus anodique de dissolution du métal s'accompagne de la formation d'un film passivant d'oxyde. De ce fait, le potentiel de dissolution libre est très largement supérieur au potentiel d'équilibre de la réaction de dégagement d'hydrogène à ces pH alcalins. Le film passif n'est pas totalement réductible lors de la polarisation cathodique à - 1 800 mV/E.C.S. En effet, sur les courbes de polarisation cathodique tracées dans le sens des potentiels croissants, le potentiel de corrosion demeure plus élevé que le potentiel d'équilibre de la réaction de dégagement de l'hydrogène. Il est dès lors évident que la présence de l'oxyde superficiel influence le comportement électrochimique de l'électrode.

II.2.2. AVEC ADDITION D'ARSENIC

Les courbes intensité - potentiel tracées après une période de corrosion libre présentent une partie linéaire de pente 70 ± 10 mV/décade (fig. II:34)



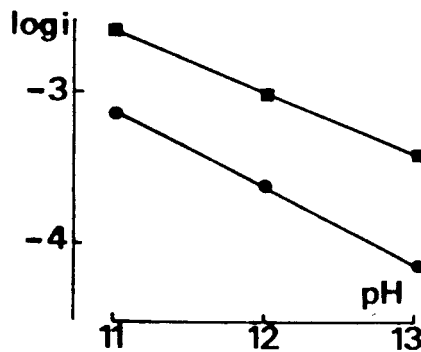
1. pH = 13

2. pH = 12

3. pH = 11

FIGURE II.34 - Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique $E_{corr.} \rightarrow K$ (solutions basiques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3)

L'ordre réactionnel est égal à 0,50 (fig. II.35)



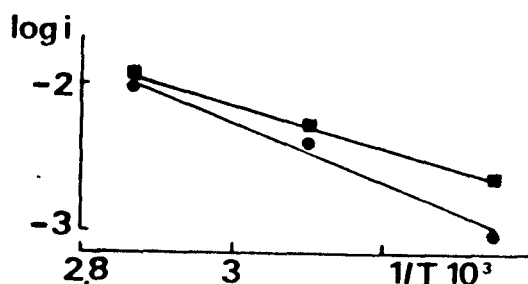
● $E_{corr.} \rightarrow K$

■ $K \rightarrow A$

FIGURE II.35 - Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation à -1300 mV du logarithme de la densité de courant cathodique en fonction du pH (solutions basiques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3)

L'énergie d'activation apparente est de 38 kJ.mole^{-1} (fig. II.36).

La comparaison des valeurs expérimentales (β_K, n) avec les valeurs théoriques du tableau VII permet de formuler l'hypothèse que la réaction de dégagement de l'hydrogène obéit au mécanisme de VOLMER-HEYROVSKI selon les conditions de l'isotherme de TEMKIN, c'est-à-dire une décharge rapide suivie d'une désorption électrochimique lente activée.

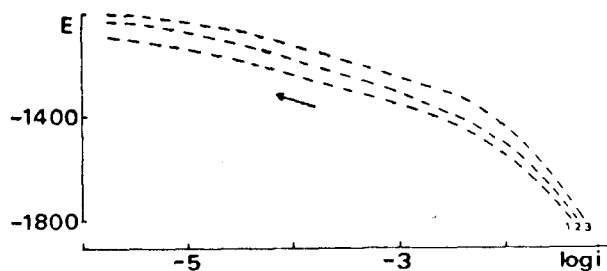


● E corr → K

■ K → A

FIGURE II.36 - Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : variation à $-1\ 300 \text{ mV}$ du logarithme de la densité de courant cathodique en fonction de l'inverse de la température absolue (solutions basiques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3)

Les courbes E - log i tracées à partir du domaine cathodique vers les potentiels croissants sont par contre caractérisées par une zone linéaire de pente $130 \pm 10 \text{ mV/décade}$ (fig. II.37).



1. pH = 13

2. pH = 12

3. pH = 11

FIGURE II.37 - Acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique K → A (solutions basiques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3)

L'ordre de la réaction, dont la valeur est égale à 0,40 (fig. II.35) ne correspond à aucune valeur théorique possible. L'énergie d'activation est de 30 kJ.mole^{-1} (fig. II.36).

Sur la base des résultats déduits des courbes de polarisation tracées dans le sens des potentiels décroissants après une période de dissolution libre, il semble que l'étape cinétiquement déterminante est la même en milieu acide exempt d'arsenic et en milieu alcalin contenant de l'arsenic, à savoir une décharge rapide suivie d'une désorption électrochimique lente. Mais le taux de recouvrement de la surface par l'hydrogène adsorbé est plus faible (validité de l'isotherme de TEMKIN) en milieu alcalin contenant de l'arsenic. Dans ces conditions, la présence d'arsenic est susceptible de modifier les propriétés du film d'oxyde passivant puisque les paramètres de la réaction de dégagement de l'hydrogène ne peuvent être interprétés en l'absence d'une addition d'arsenic à la solution.

Quand la courbe de polarisation est tracée à partir du domaine cathodique vers les potentiels croissants, le potentiel de corrosion est plus négatif que le potentiel d'équilibre de la réaction de dégagement de l'hydrogène (fig. II.37). Le recouvrement de l'électrode par un film homogène d'arsenic pourrait expliquer ce comportement.

C H A P I T R E I I I

ETUDE DE LA REACTION DE DEGAGEMENT DE L'HYDROGENE
SUR L'ACIER INOXYDABLE MARTENSITIQUE Z 06 CN 18 - 09

III.1. MILIEUX ACIDES

III.1.1. MILIEU H₂SO₄

III.1.1.1. Sans addition d'arsenic

III.1.1.1.1. *Etude de la dissolution libre*

Afin d'obtenir une meilleure reproductibilité des résultats, l'échantillon a été maintenu, avant toute manipulation, sous un courant cathodique de 1 mA pendant cinq minutes. Après deux heures d'immersion, les valeurs du potentiel de corrosion libre E corr. de la martensite sont, au-dessus de pH 1,20, plus négatives que celles correspondant à l'austénite. (tableau VIII)

pH	1,20	1,40	1,60	1,80
E corr. austénite	- 415	- 420	- 425	- 420
E corr. martensite	- 415	- 435	- 440	- 450

TABLEAU VIII . *Microstructures austénitique et martensitique : variation du potentiel E corr. en fonction du pH (solutions sulfuriques sans addition d'arsenic)*

Le logarithme de la densité du courant de corrosion, obtenu par extrapolation de la droite de Tafel cathodique (courbe E corr. → K) au potentiel de corrosion, présente en fonction du pH une variation linéaire (fig. III.1). La relation a pour expression :

$$\log i_{\text{corr.}} = - 2,9 - 0,9 \text{ pH} \quad (\text{III.1})$$

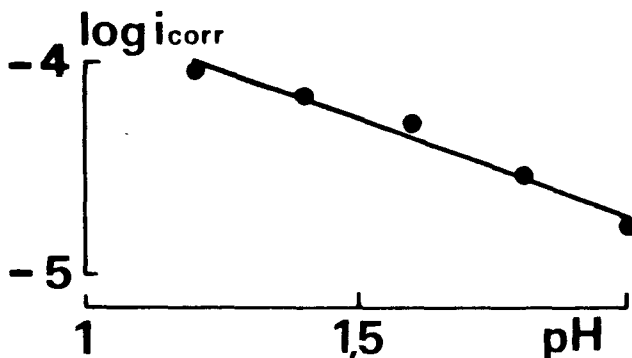
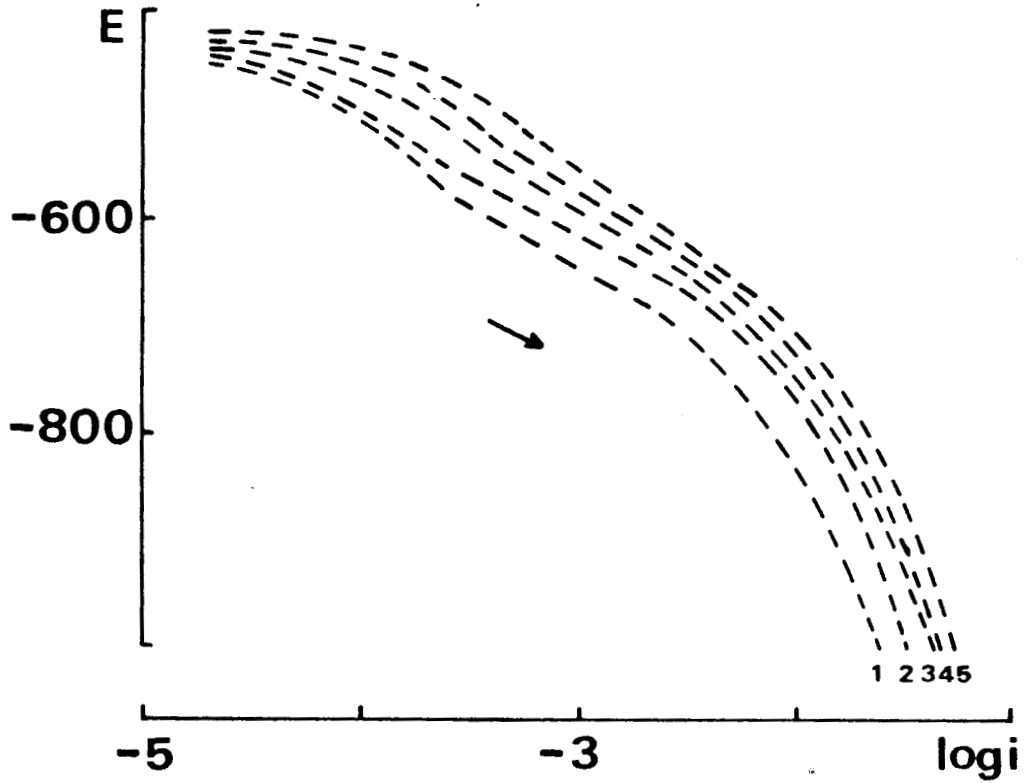


FIGURE III.1. Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : variation du logarithme de la densité du courant de corrosion en fonction du pH (solutions sulfuriques sans addition d'arsenic).

La pente, - 0,9 est la même que celle observée pour la microstructure austénitique. Le courant de corrosion de la martensite est cependant plus important.

III.1.1.1.2. Etude du domaine cathodique

Les courbes intensité - potentiel tracées après corrosion libre se caractérisent entre - 500 et - 650 mV, par une zone linéaire de pente 120 mV/décade (fig. III.2)



1. pH = 2,00 2. pH = 1,80 3. pH = 1,60 4. pH = 1,40 5. pH = 1,20

FIGURE III.2. Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique $E_{corr} \rightarrow K$ (solutions sulfuriques sans addition d'arsenic).

La pente de la droite $(\log i)_E = f(\text{pH})$ donne une valeur de l'ordre réactionnel égale à - 0,95.

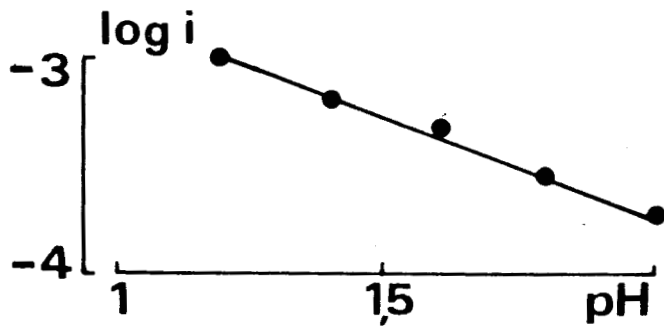


FIGURE III.3. Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : variation à - 550 mV du logarithme de la densité de courant cathodique en fonction du pH (solutions sulfuriques sans addition d'arsenic).

En milieu sulfurique exempt d'arsenic, le mécanisme de réaction de dégagement de l'hydrogène apparaît identique sur les aciers martensitique et austénitique. L'étape lente est la réaction de HEYROVSKI, le degré de recouvrement θ_H étant voisin de 1. Pour des solutions de même pH, la valeur de la densité du courant correspondant à une surtension cathodique donnée est plus élevée pour la martensite que pour l'austénite (fig. III.4)

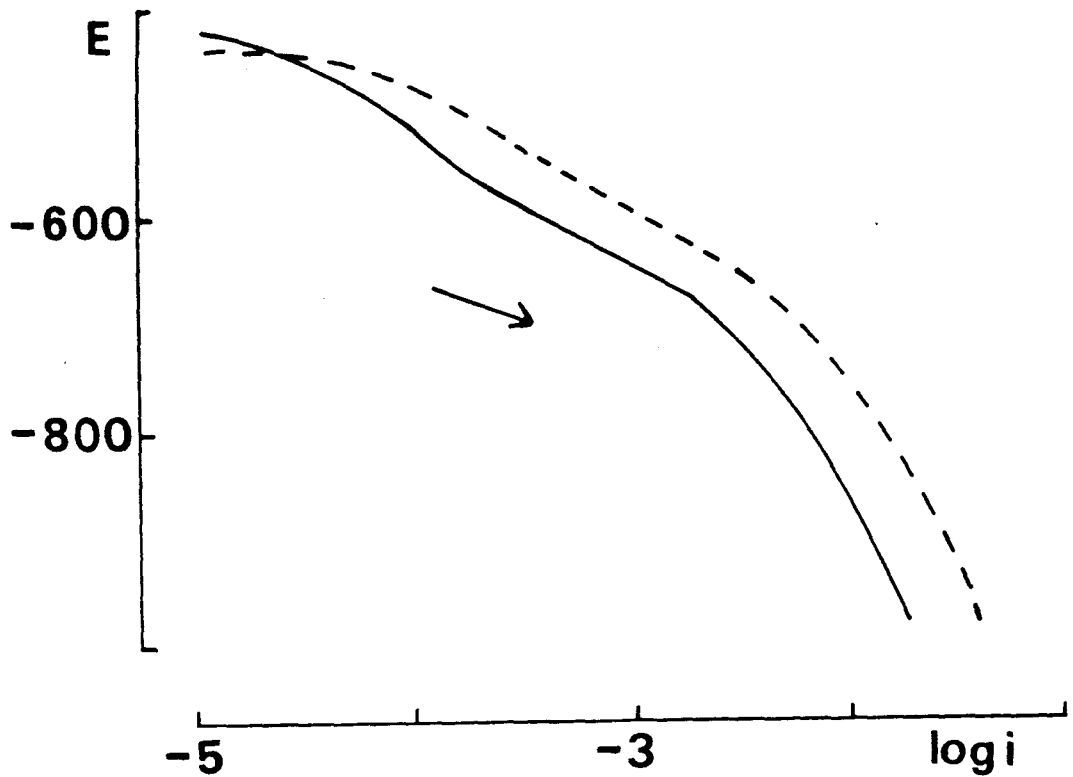
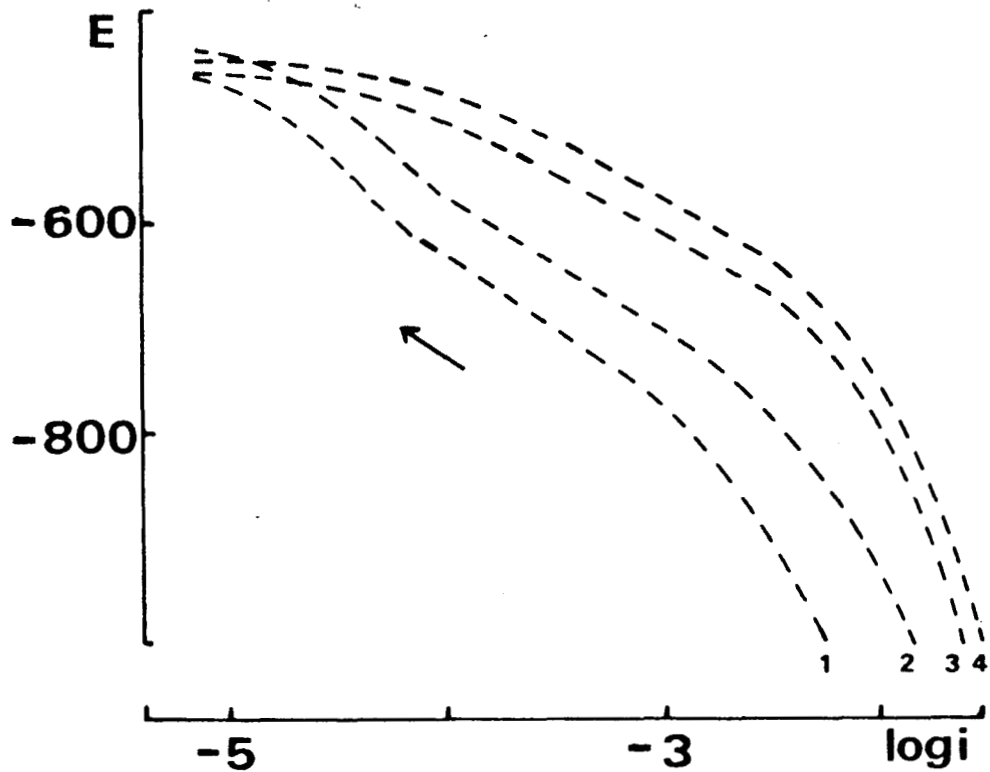


FIGURE III.4 Acier inoxydable Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique $E_{corr.} \rightarrow K$ (solutions sulfuriques de pH = 1,60 sans addition d'arsenic).

— austénite

- - - martensite

La pente de Tafel des courbes de polarisation tracées dans le sens des potentiels croissants à partir de - 1000 mV est également de 120 mV/décade (fig. III.5).



1. pH = 2,50 2. pH = 2,00 3. pH = 1,60 4. pH = 1,20

FIGURE III.5 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique $K \rightarrow A$ (solutions sulfuriques sans addition d'arsenic)

L'ordre réactionnel déterminé à partir de la figure III.6., est aussi voisin de 1 (1,07).

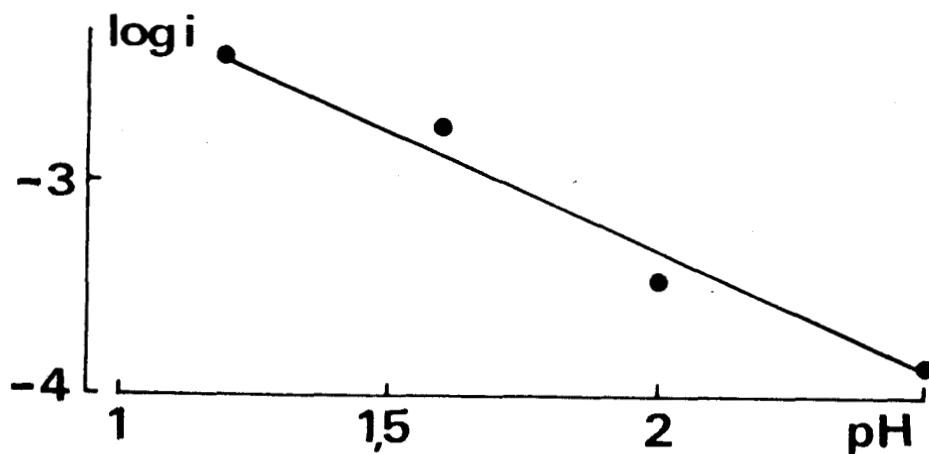


FIGURE III.6. Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : variation à - 650 mV du logarithme de la densité de courant cathodique en fonction du pH (solutions sulfuriques sans addition d'arsenic).



Les conditions de polarisation ne modifient donc pas les paramètres (β_K , n) de la réaction de dégagement de l'hydrogène sur l'acier martensitique. Par contre, dans le cas de l'acier austénitique, l'activation cathodique préalable au tracé de la courbe de polarisation vers les potentiels plus positifs se traduisait par une augmentation de la pente de Tafel et une diminution de l'ordre de la réaction.

III.1.1.2. Avec addition d'arsenic

Afin d'obtenir une meilleure reproductibilité des résultats, l'échantillon martensitique a été maintenu sous un courant cathodique de 1 mA pendant 5 mn avant toute introduction d'arsenic dans la solution.

III.1.1.2.1. *Influence de la concentration en arsenic*

Selon la procédure adoptée pour l'austénite, des additions successives de As_2O_3 ont été réalisées afin de déterminer l'influence de la concentration en As_2O_3 sur le potentiel de corrosion E_{corr} . et sur la résistance de polarisation R_p (fig. III.7).

Les valeurs de $1/R_p$ décroissent rapidement et deviennent constantes à partir d'une concentration de 3 mg.l^{-1} en As_2O_3 . Le potentiel de corrosion E_{corr} . évolue progressivement vers des potentiels plus positifs avant de se stabiliser

Lorsque la courbe de polarisation est tracée dans le sens des potentiels décroissants après deux heures de corrosion libre, la pente de Tafel cathodique β_K devient constante et égale à 60 mV/décade pour une concentration en As_2O_3 égale ou supérieure à $1,3 \text{ mg.l}^{-1}$ (fig. III.8).

Comme pour l'acier austénitique, la concentration de 13 mg.l^{-1} en As_2O_3 a été retenue pour les essais ultérieurs.

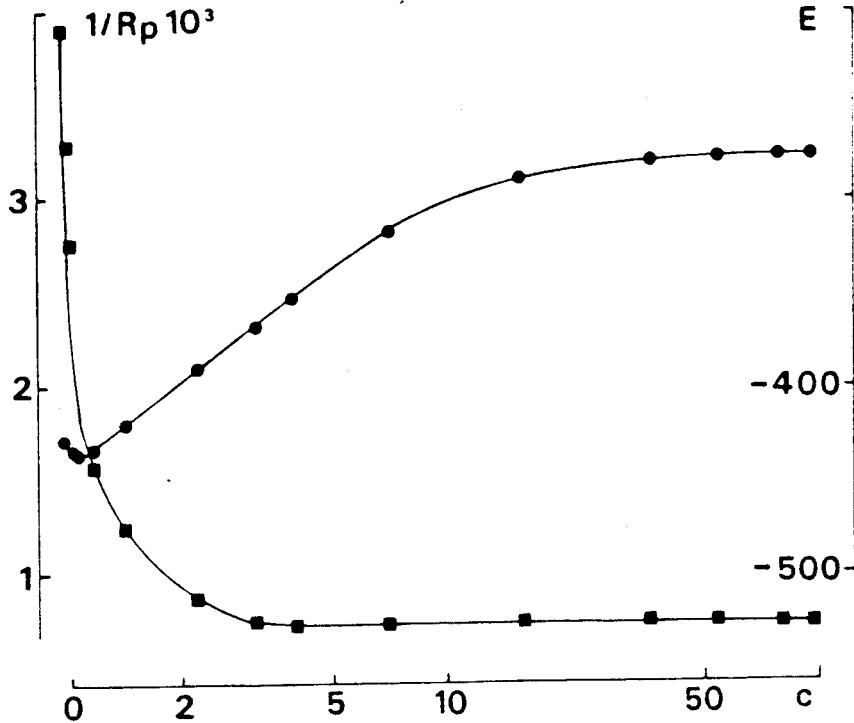


FIGURE III.7 Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : influence de la concentration C en As_2O_3 ($mg \cdot l^{-1}$) sur le potentiel de corrosion (●) et sur l'inverse de la résistance de polarisation (■) en milieu sulfurique.

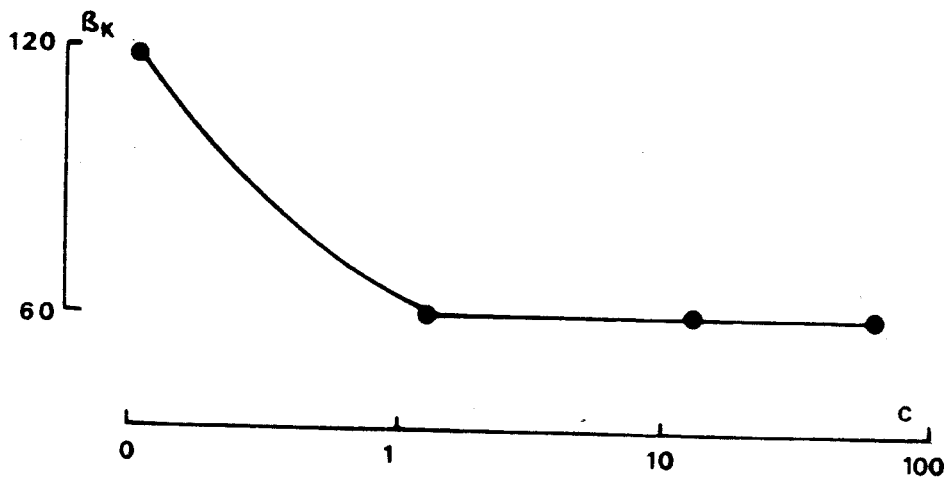


FIGURE III.8 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : influence de la concentration C en As_2O_3 ($mg \cdot l^{-1}$) sur la pente de Tafel cathodique en milieu sulfurique.



III.1.1.2.2. Comportement électrochimique

Les valeurs de la résistance de polarisation sont plus faibles lorsque la solution contient As_2O_3 (fig. III.9). Comme pour l'austénite, l'arsenic semble jouer un rôle d'inhibiteur de la corrosion libre.

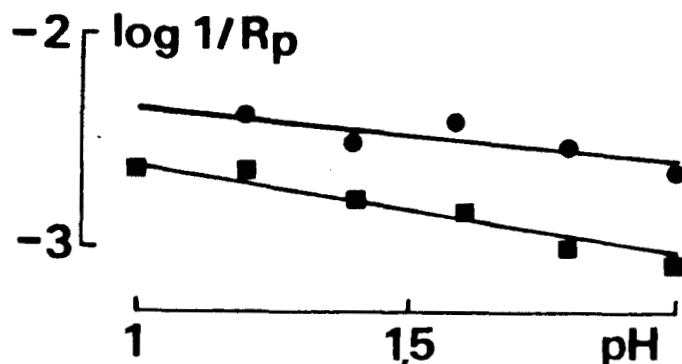


FIGURE III.9 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : variation en fonction du pH de l'inverse de la résistance de polarisation en milieu sulfurique.

- sans addition d'arsenic
- contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3

Le courant critique de passivation suit une variation linéaire en fonction du pH si la solution contient de l'arsenic (fig. III.10)

En présence de As_2O_3 , la région anodique de la courbe de polarisation tracée à partir du domaine cathodique est caractéristique de l'existence d'un état passif (fig. III.11). Le courant de passivation est sensiblement constant dans la zone de pH considérée.



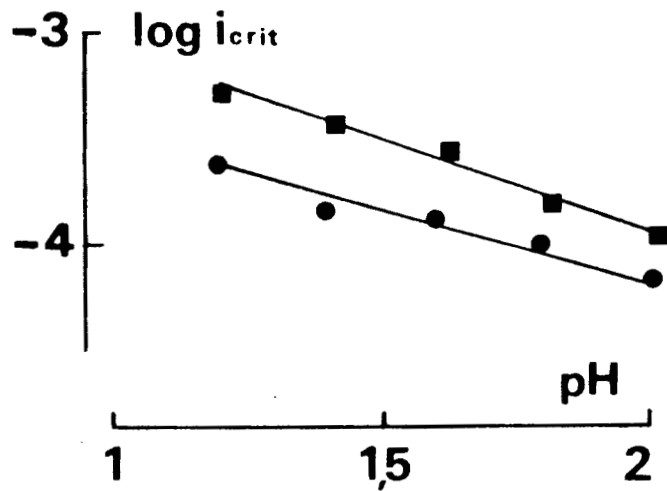


FIGURE III.10 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : variation en fonction du pH du logarithme de la densité de courant critique (solutions sulfuriques sans addition d'arsenic).

● E corr. \rightarrow A ■ K \rightarrow A

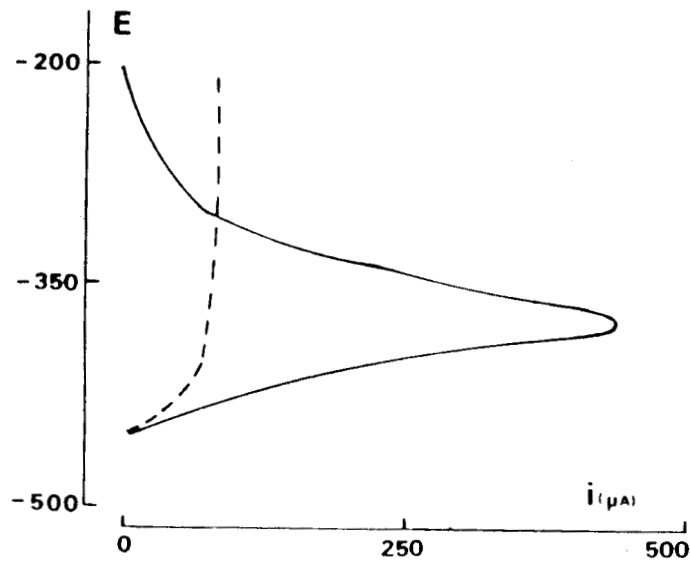


FIGURE III.11 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation anodique K \rightarrow A dans des solutions sulfuriques de pH = 1,20

— sans addition d'arsenic
- - - contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3



Après corrosion libre dans les solutions contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3 , la courbe de polarisation anodique présente deux pics dont les intensités ne suivent aucune variation linéaire en fonction du pH (fig. III.12)

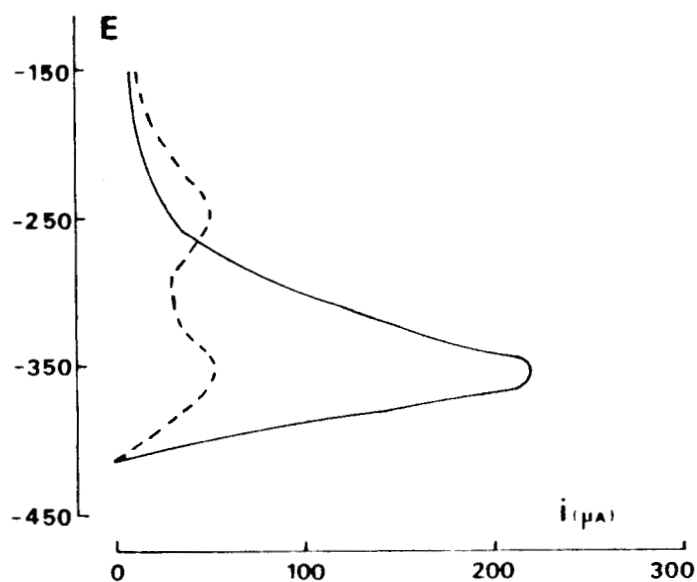
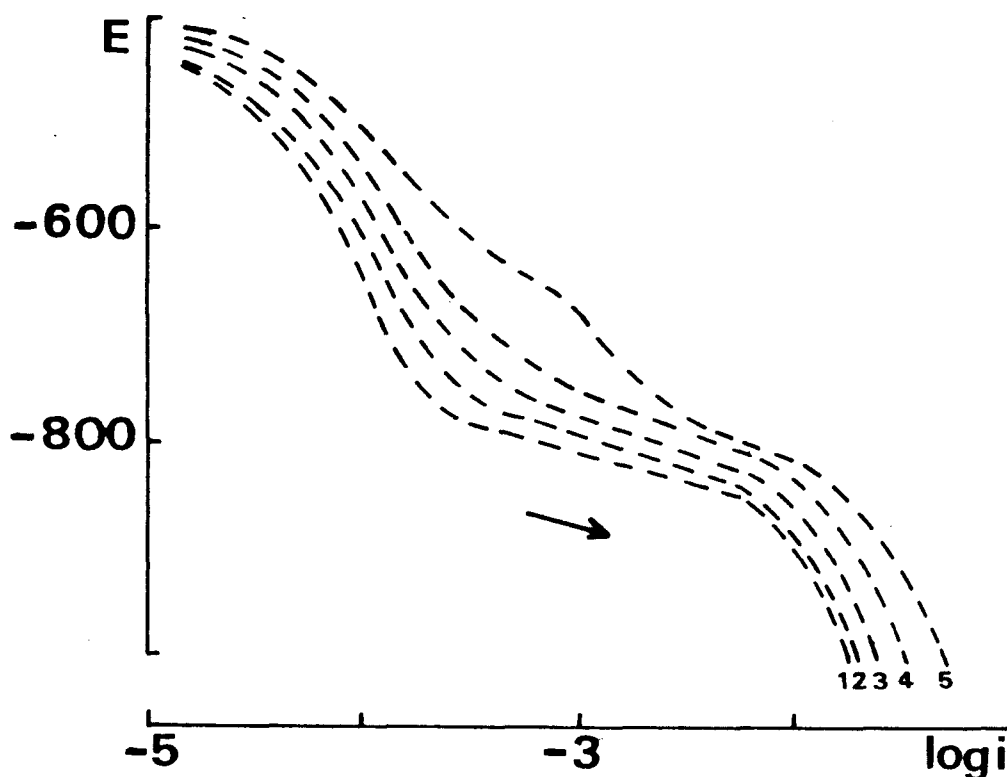


FIGURE III.12 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation anodique E corr. → A dans des solutions sulfuriques de pH = 1,20.

— sans addition d'arsenic
- - - contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3

III.1.1.2.3. Etude du domaine cathodique

Les courbes de polarisation cathodique tracées après deux heures de corrosion libre dans les solutions contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3 sont représentées sur la figure III.13. La pente de la droite de Tafel est de 60 mV/décade . Le domaine de Tafel est pratiquement inexistant pour le pH le plus faible.



1. pH = 2,00 2. pH = 1,80 3. pH = 1,60 4. pH = 1,40 5. pH = 1,20

FIGURE III.13 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique $E \text{ corr.} \rightarrow K$ (solutions sulfuriques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3).

La figure III.14 montre que l'ordre réactionnel est de 0,91

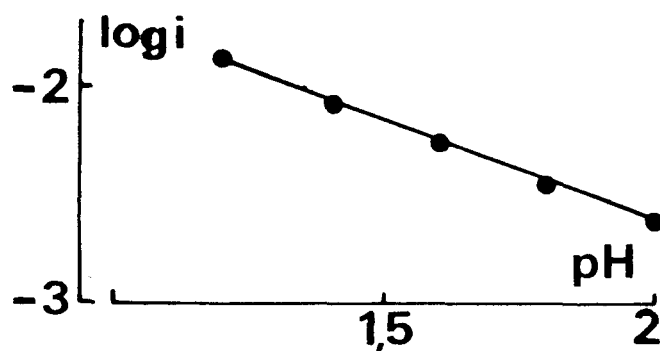


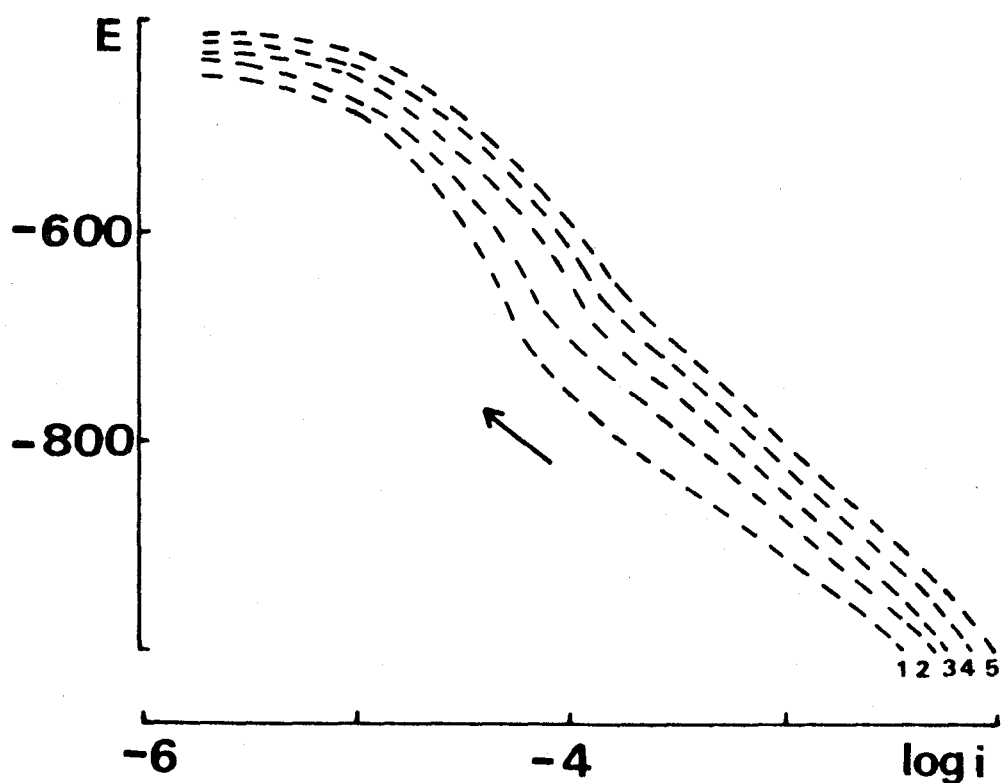
FIGURE III.14 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : variation à - 825 mV du logarithme de la densité de courant cathodique en fonction du pH (solutions sulfuriques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3).

La comparaison de ces valeurs expérimentales avec les valeurs théoriques du tableau II permet de conclure au mécanisme de VOLMER-TAFEL, c'est-à-dire adsorption rapide et recombinaison atomique lente, ce phénomène ayant lieu dans les conditions de l'isotherme de TEMKIN avec une énergie d'activation de 57 kJ.mole^{-1} .

Après une phase de corrosion libre en milieu sulfurique contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3 , la réaction de dégagement de l'hydrogène obéit au même mécanisme (VOLMER-TAFEL) quelle que soit la microstructure de l'acier, austénitique ou martensitique. Toutefois, les valeurs de la pente de Tafel et de l'ordre réactionnel variant selon la microstructure, le degré de recouvrement de la surface et, par suite, le type d'isotherme applicable peuvent être différents.

En effet, l'hypothèse d'une recombinaison atomique lente dans les conditions de l'isotherme de LANGMUIR est peu probable pour l'austénite, puisque le taux de recouvrement serait alors voisin de 0. Il est donc vraisemblable que la recombinaison atomique a lieu suivant l'isotherme de TEMKIN, la désorption étant soit activée (martensite), soit non activée (austénite).

La figure III.15 représente les courbes de polarisation cathodique tracées vers les potentiels croissants après maintien de l'échantillon à - 1000 mV. La pente de Tafel est de 150 mV/décade.



1. pH = 2,00 2. pH = 1,80 3. pH = 1,60 4. pH = 1,40 5. pH = 1,20

FIGURE III.15 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique K \rightarrow A (solutions sulfuriques contenant 13 mg.l⁻¹ en As₂O₃)

L'ordre réactionnel est de 0,87 (fig. III.16).

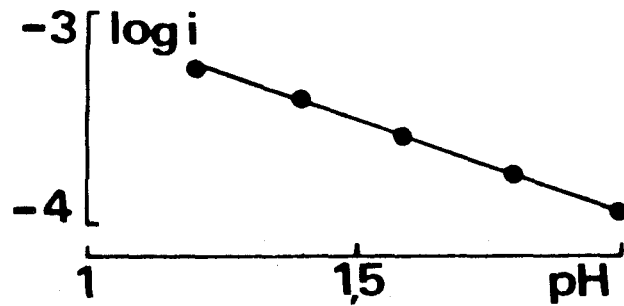


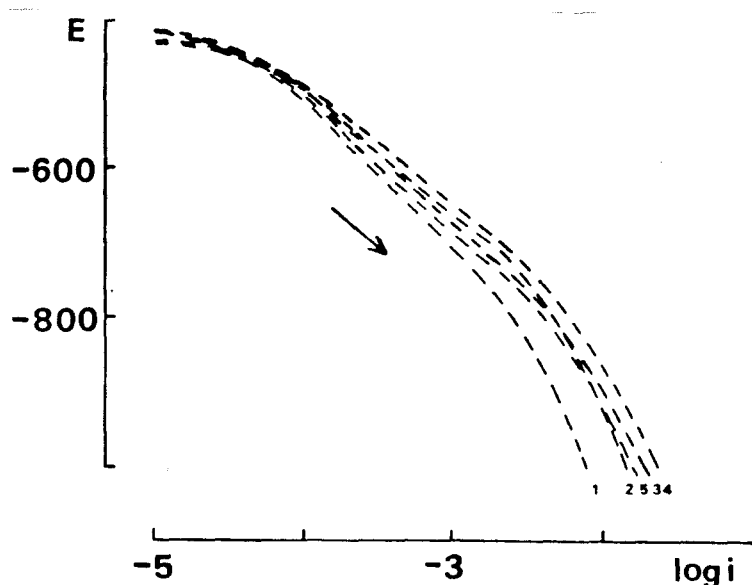
FIGURE III.16 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : variation à - 750 mV du logarithme de la densité de courant cathodique en fonction du pH (solutions sulfuriques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3).

Ces valeurs expérimentales pourraient correspondre au mécanisme de VOLMER-HEYROVSKI selon les conditions de l'isotherme de LANGMUIR (θ_{H} voisin de 1). Comme pour l'échantillon austénitique, le mécanisme de la réaction de dégagement de l'hydrogène sur la martensite semble varier, en milieu H_2SO_4 contenant de l'arsenic, avec le mode de polarisation

III.1.2. MILIEU HCl

III.1.2.1. Sans addition d'arsenic

Aucun mécanisme de dégagement de l'hydrogène sur l'acier inoxydable martensitique ne peut être proposé, en milieu chlorhydrique sans addition d'arsenic, à partir des courbes intensité - potentiel tracées après une période de corrosion libre. En effet, la variation à potentiel constant de l'intensité du courant cathodique en fonction du pH est très irrégulière. L'ordre réactionnel déterminé à partir de ces résultats dispersés est égal à 0,50. La pente de Tafel est de 160 à 170 mV/décade (fig. III.17 et III.18).



1. pH = 2,00 2. pH = 1,80 3. pH = 1,60 4. pH = 1,40 5. pH = 1,20

FIGURE III.17 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique $E_{corr.} \rightarrow K$ (solutions chlorhydriques sans addition d'arsenic)

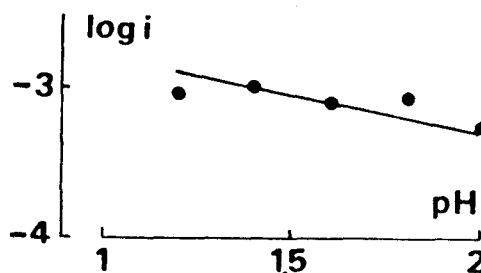
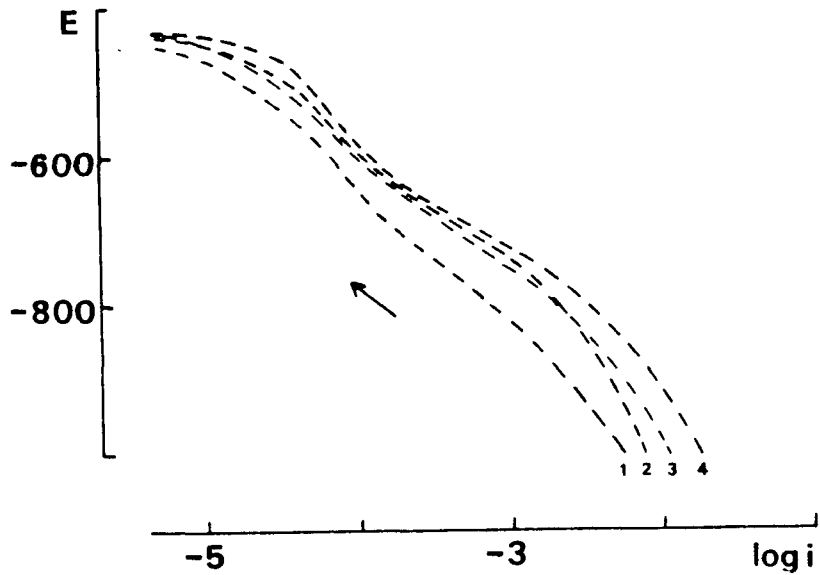


FIGURE III.18 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : variation à - 650 mV du logarithme de la densité de courant cathodique en fonction du pH (solutions chlorhydriques sans addition d'arsenic).

En milieu H_2SO_4 , les valeurs expérimentales ($\beta_{K,n}$) coïncident avec certaines valeurs théoriques, la cinétique de la réaction de dégagement de l'hydrogène n'est donc pas la même dans les solutions H_2SO_4 et HCl .

Quand la polarisation cathodique est opérée depuis - 1000 mV en milieu HCl , les valeurs respectives de la pente de Tafel et de l'ordre réactionnel, 120 - 200 mV/décade et 0,60 sont aussi trop dispersées et éloignées de la théorie pour qu'un mécanisme du dégagement de l'hydrogène soit envisagé avec certitude (fig. III.19 et III.20).



1. pH = 2,00 2. pH = 1,80 3. pH = 1,60 4. pH = 1,40

FIGURE III.19 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique K \rightarrow A (solutions chlorhydriques sans addition d'arsenic)

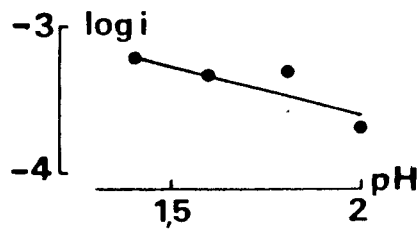


FIGURE III.20 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : variation Δ - 700 mV du logarithme de la densité de courant cathodique en fonction du pH (solutions chlorhydriques sans addition d'arsenic).

III.1.2.2. Avec addition d'arsenic

III.1.2.2.1. *Etude du comportement électrochimique*

Les valeurs de la résistance de polarisation correspondant à des solutions avec ou sans addition de As_2O_3 , ont été comparées à divers pH (figure III.21). Les valeurs plus basses de $1/R_p$ en présence d'arsenic mettent vraisemblablement en évidence le rôle d'inhibiteur de la corrosion joué par l'arsenic. En l'absence d'arsenic l'inverse de la résistance de polarisation évolue peu en fonction du pH.

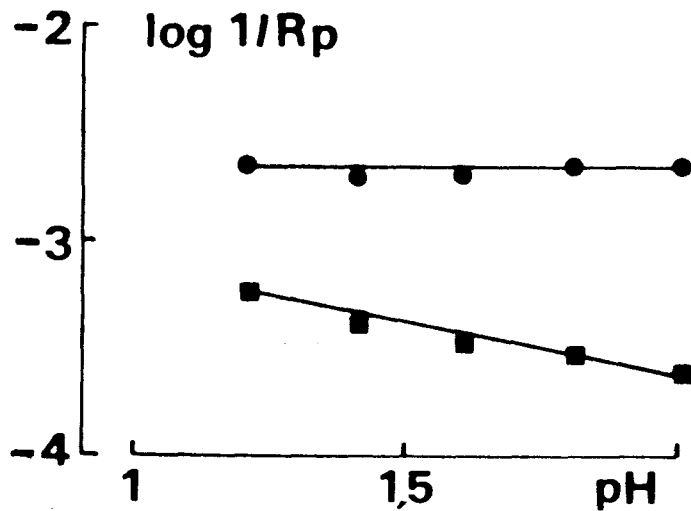


FIGURE III.21 - *Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : variation en fonction du pH de l'inverse de la résistance de polarisation dans les solutions chlorhydriques*

- sans addition d'arsenic
- contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3

En l'absence d'arsenic, la densité du courant critique de passivation décroît linéairement en fonction du pH (fig. III.22).

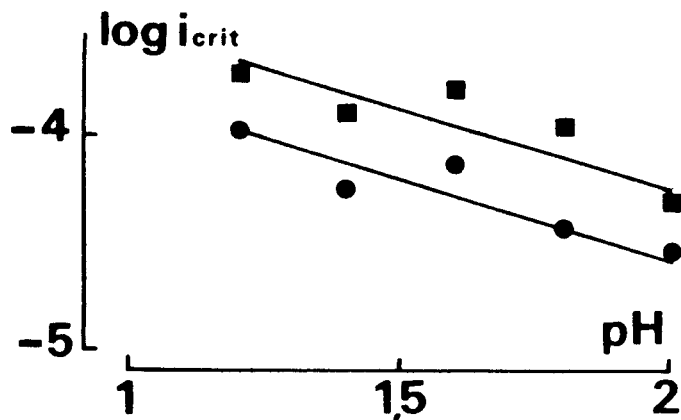


FIGURE III.22 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : variation du logarithme de la densité du courant critique de passivation en fonction du pH (solutions chlorhydriques sans addition d'arsenic)

● E corr. → A

■ K → A

Dans la solution chlorhydrique contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3 , la transition active-passive n'existe plus (fig. III.23). La courbe anodique de polarisation est alors caractéristique de la rupture localisée d'un film passif, c'est-à-dire d'une corrosion par piqûres (fig. III.24).

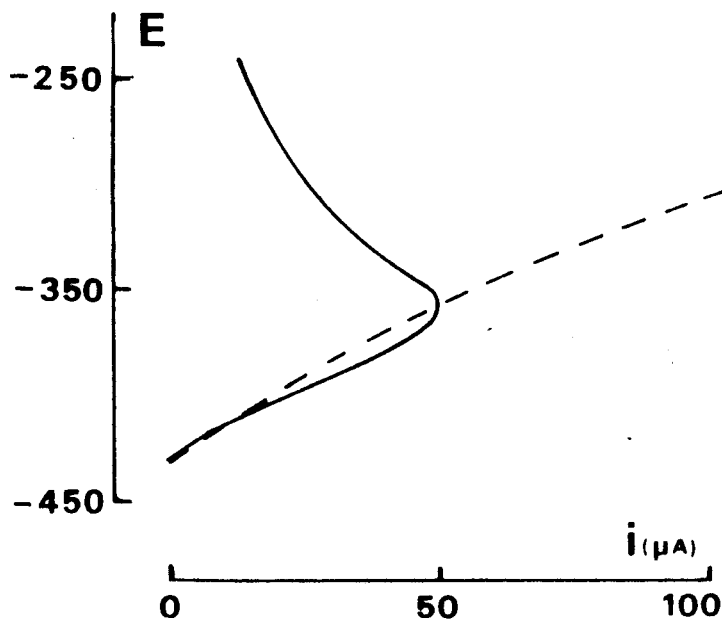


FIGURE III.23 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation anodique K → A dans des solutions chlorhydriques de pH = 2,00.

— sans addition d'arsenic

--- contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3

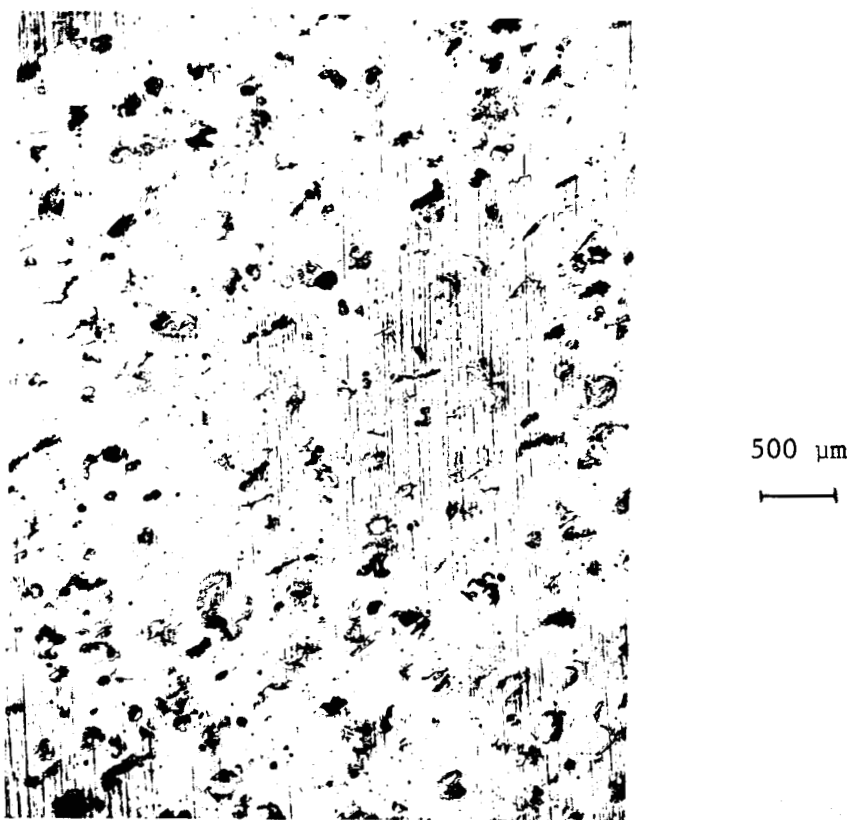
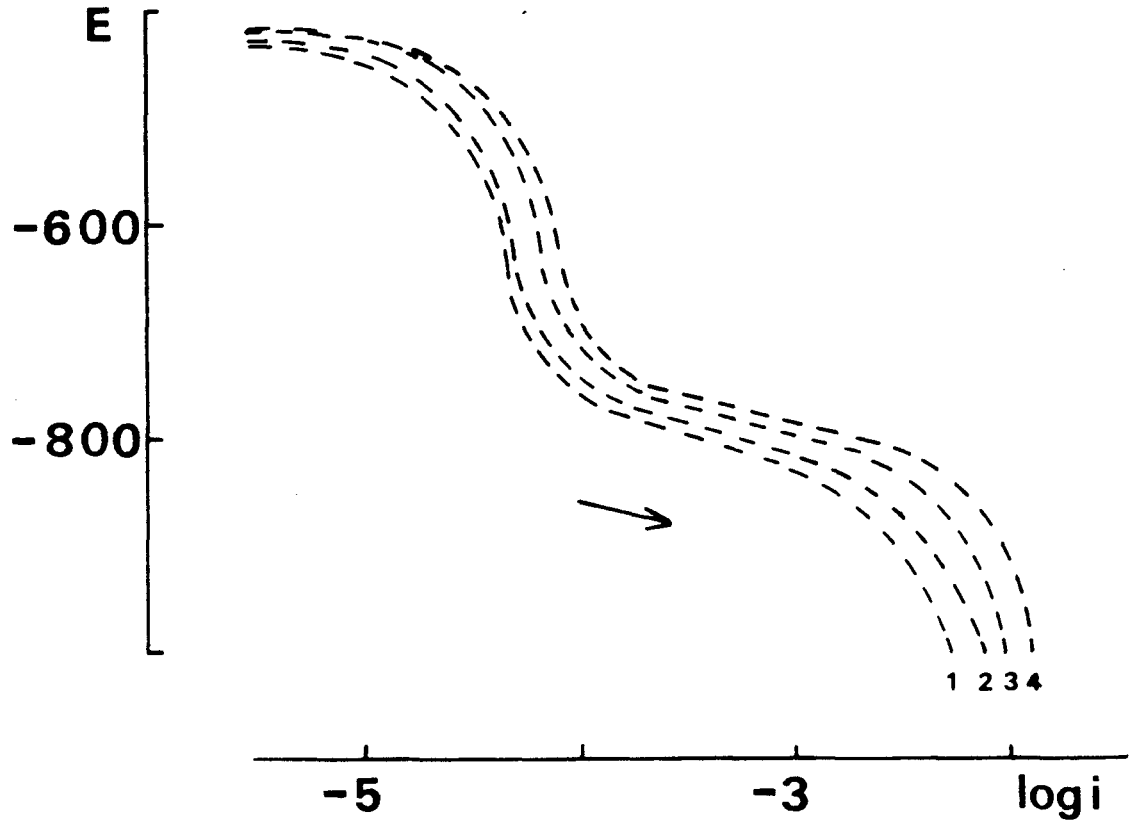


FIGURE III.24 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : état de surface après tracé de la courbe globale de polarisation $K \rightarrow A$ dans une solution chlorhydrique de $\text{pH} = 2,00$ contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3

III.1.2.2.2. Etude du domaine cathodique

Après corrosion libre dans les solutions chlorhydriques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3 , les valeurs expérimentales de la pente de Tafel (50 à 60 mV/décade) et de l'ordre réactionnel ($\approx 0,92$) correspondent au mécanisme VOLMER-TAFEL de la réaction du dégagement de l'hydrogène, avec intervention de l'isotherme de TEMKIN, la désorption de l'hydrogène atomique avec formation d'hydrogène moléculaire étant activée (fig. III.25). L'énergie d'activation apparente de la réaction globale est de 52 kJ. mole^{-1} .



1. pH = 1,80 2. pH = 1,60 3. pH = 1,40 4. pH = 1,20

FIGURE III.25 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique $E_{corr} \rightarrow K$ (solutions chlorhydriques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3)

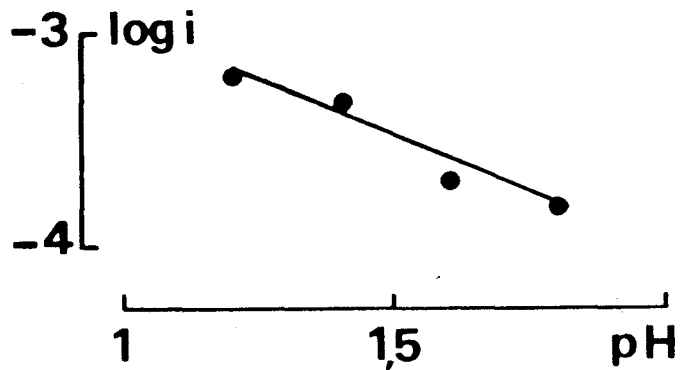
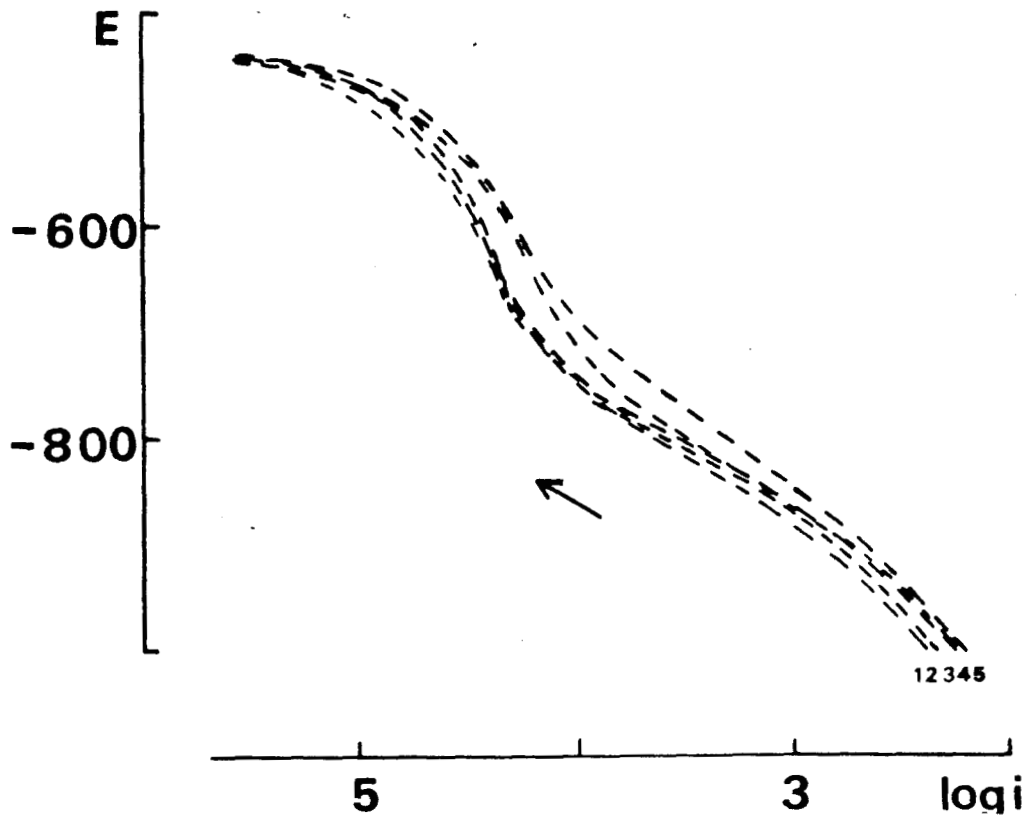


FIGURE III.26 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : variation $\bar{\alpha} - 775 \text{ mV}$ du logarithme de la densité du courant cathodique en fonction du pH (solutions chlorhydriques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3)

Par contre, aucun mécanisme ne peut être précisé quand l'échantillon a été polarisé à -1000 mV . La pente de Tafel est peu reproductible $110\text{-}150 \text{ mV/décade}$ et l'ordre de la réaction est voisin de $0,50$ (fig. III.27 et III.28).



1. pH = 2,00 2. pH = 1,80 3. pH = 1,60 4. pH = 1,40 5. pH = 1,20

FIGURE III.27 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique K → A (solutions chlorhydriques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3)

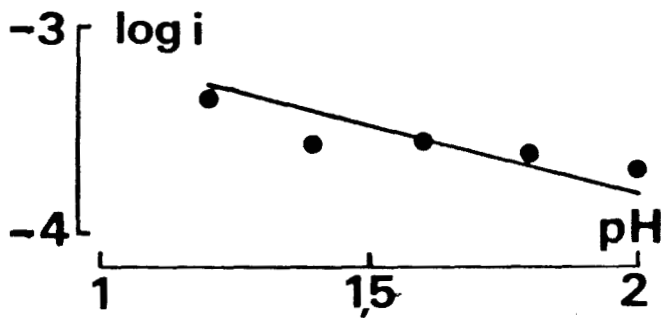


FIGURE III.28 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : variation $\bar{\alpha} - 800 \text{ mV}$ de la densité du courant cathodique en fonction du pH (solutions chlorhydriques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3).



Le tableau IX regroupe les valeurs de la pente de Tafel β_K et de l'ordre réactionnel n caractérisant la réaction de dégagement de l'hydrogène sur l'acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 en milieu sulfurique et en milieu chlorhydrique, avec et sans addition d'arsenic.

MILIEU		β_K mV/décade	n
H ₂ SO ₄ sans As	E corr. → K	120	0,95
	K → A	120	1,07
H ₂ SO ₄ 13 mg.l ⁻¹ en As ₂ O ₃	E corr. → K	60	0,91
	K → A	150	0,87
HCl sans As	E corr. → K	170	0,50
	K → A	170	0,70
HCl 13 mg.l ⁻¹ en As ₂ O ₃	E corr. → K	60	0,92
	K → A	120	0,50

TABLEAU IX - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : variations de la pente de Tafel et de l'ordre réactionnel selon les conditions expérimentales.

Il apparaît donc que :

- seul le milieu H₂SO₄ permet d'obtenir des couples (β_K , n) coïncidant avec des valeurs théoriques pour toutes les conditions expérimentales envisagées.
- en milieu HCl, un seul mode opératoire - le tracé à partir du potentiel de corrosion des courbes de polarisation dans les solutions contenant 13 mg.l⁻¹ en As₂O₃ - permet de proposer un mécanisme de la réaction de dégagement de l'hydrogène

III.2 - ETUDE DE LA REACTION DE DÉGAGEMENT DE L'HYDROGENE EN MILIEU BASIQUE

L'acier martensitique a subi la même activation cathodique préalable que l'échantillon austénitique.

III.2.1. SANS ADDITION D'ARSENIC

La figure III.29 indique l'aspect des courbes de polarisation cathodique après 16 heures de corrosion libre. La pente de la zone linéaire de Tafel est de 70 ± 5 mV/décade.

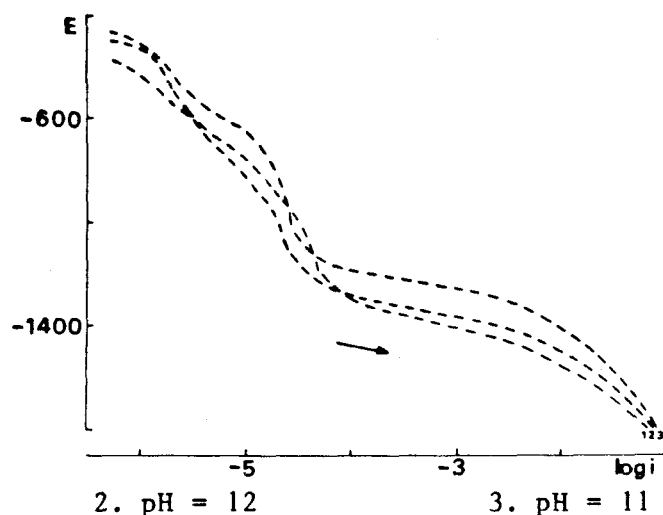


FIGURE III.29 - Acier inoxydable martensitique 206 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique $E_{corr} \rightarrow K$ (solutions basiques sans addition d'arsenic)

L'ordre réactionnel déduit des courbes précédentes est égal à 0,48 (fig. III.30).

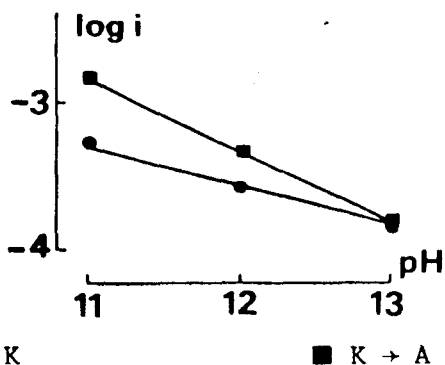
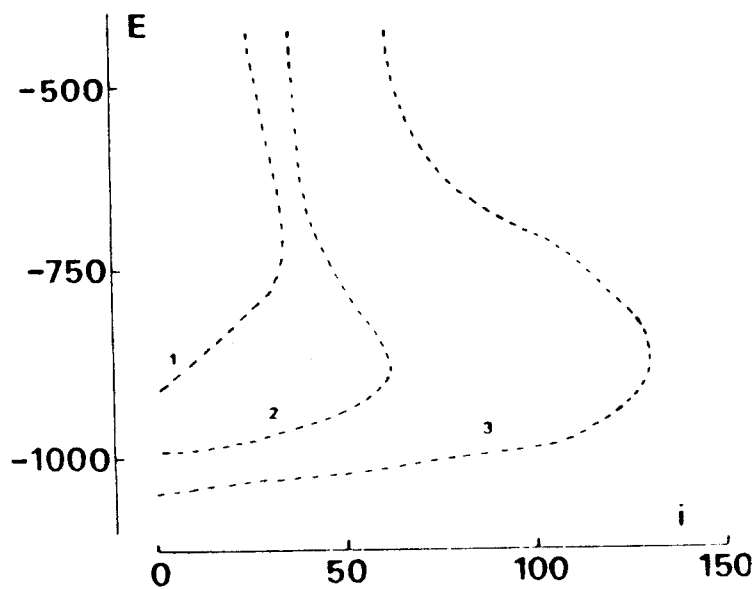


FIGURE III.30 - Acier inoxydable martensitique 206 CN 18-09 : variation à -1350 mV du logarithme de la densité de courant cathodique en fonction du pH (solutions basiques sans addition d'arsenic).

Ces résultats expérimentaux permettent d'envisager l'intervention du mécanisme VOLMER-HEYROVSKI (adsorption rapide - décharge électrochimique lente) dans les conditions de l'isotherme de TEMKIN, la désorption étant activée.

La pente de Tafel passe de 70 mV/décade à 120 mV/décade quand la température s'élève de 25 à 50°C. Il est donc impossible de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction de dégagement de l'hydrogène. La variation importante de β_K avec la température semble révélatrice d'un changement de mécanisme (16).

L'apparition d'une transition active-passive, quand la température croît, est vraisemblablement liée à ce phénomène (fig. III.31).



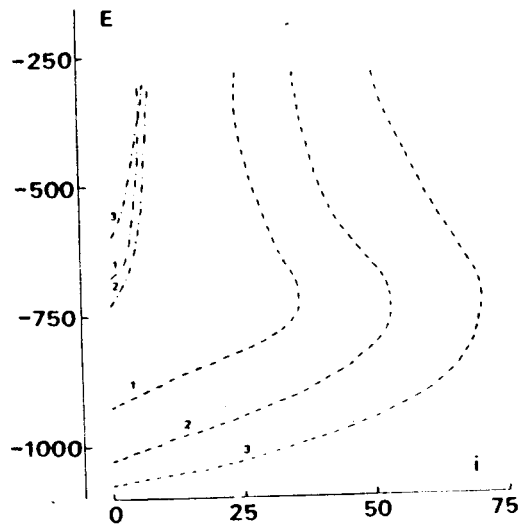
1. T = 25°C

2. T = 50°C

3. T = 75°C

FIGURE III.31 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation anodique K → A (solutions basiques sans addition d'arsenic)

Quand le pH croît, la stabilité moins grande du film passif sur l'acier martensitique est vraisemblablement à l'origine de l'obtention de valeurs (β_K , n) cohérentes avec l'un des mécanismes de la réaction de dégagement de l'hydrogène (fig. III.32).



1. pH = 11

2. pH = 12

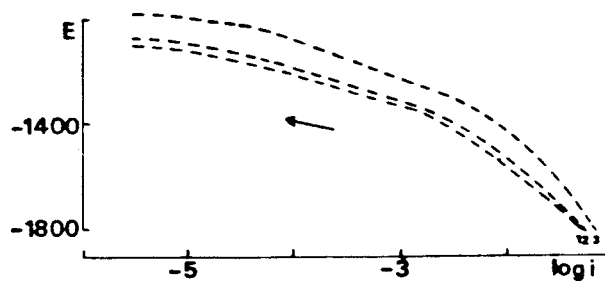
3. pH = 13

— • — austénite

— — — martensite

FIGURE III.32 - Acier inoxydable Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation anodique K → A (solutions basiques sans addition d'arsenic)

Aucun mécanisme de la réaction de dégagement de l'hydrogène ne peut être proposé à partir de la courbe de polarisation tracée dans le sens des potentiels croissants (fig. III.33). La pente de Tafel et l'ordre réactionnel sont en effet respectivement de 120 mV/décade et de 0,30 (fig. III.30).



1. pH = 13

2. pH = 12

3. pH = 11

FIGURE III.33 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique K → A (solutions basiques sans addition d'arsenic)

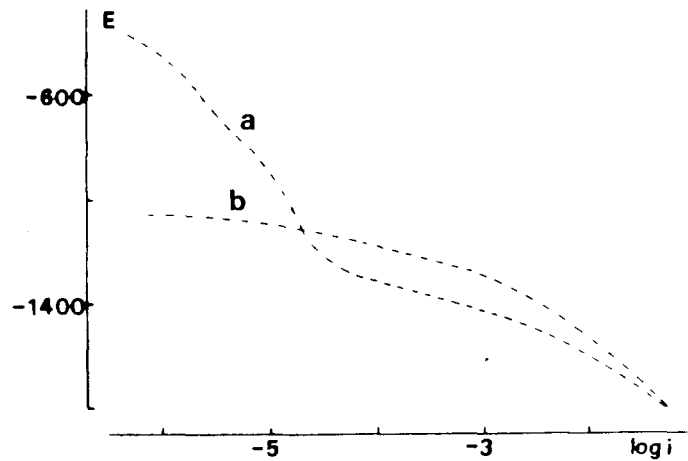
Le fait que le potentiel de corrosion est inférieur au potentiel d'équilibre de la réaction de dégagement de l'hydrogène montre que le film passif est cathodiquement réductible. Le film d'oxyde formé sur l'acier inoxydable martensitique à 12 % Cr possède la même propriété (16) mais le potentiel de dissolution libre ne s'anoblit pas après le maintien cathodique.

III.2.2. AVEC ADDITION D'ARSENIC

Les caractéristiques des courbes intensité - potentiel dans les solutions basiques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3 sont répertoriées dans le tableau X.

Sens du tracé	β_K mV/décade	n	Q kJ. mole ⁻¹
E corr → K	120 fig. III.34-a	0,25 fig. III.35-●	52 fig. III.36-●
K → A	130 fig. III.34-b	0,50 fig. III.35-■	40 fig. III.36-■

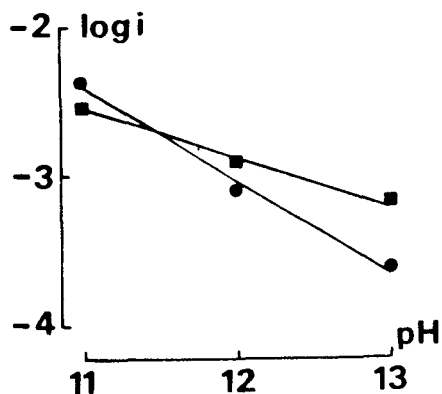
TABLEAU X - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : variations de la pente de Tafel, de l'ordre réactionnel et de l'énergie d'activation apparente selon le sens du tracé des courbes de polarisation cathodique (solutions basiques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3).



a. E corr → K

b. K → A

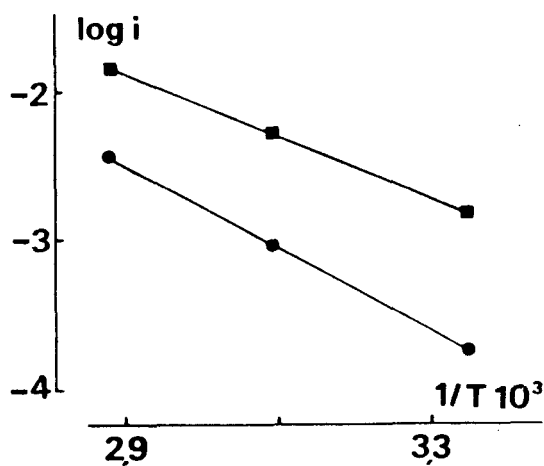
FIGURE III.34 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique (solution basique de pH = 12 contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3)



● E corr → K

■ K → A

FIGURE III.35 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : variation du logarithme de la densité de courant cathodique en fonction du pH (solutions basiques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3).



● E corr → K

■ K → A

FIGURE III.36 - Acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 : variation du logarithme de la densité du courant cathodique en fonction de l'inverse de la température absolue (solutions basiques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3)

Les valeurs expérimentales (β_R , n) sont incompatibles avec les valeurs théoriques associées aux divers mécanismes de la réaction de dégagement de l'hydrogène. Il est donc impossible de préciser le mécanisme correspondant à ces conditions expérimentales.

C H A P I T R E I V

ETUDE DE LA REDUCTION

DE L'ARSENIC III DANS LES MILIEUX EXPERIMENTAUX

L'interprétation du rôle de l'arsenic, dans le mécanisme du dégagement et par suite, de l'absorption de l'hydrogène nécessite une étude du comportement de l'arsenic III dans nos milieux expérimentaux.

IV.1. ETUDE POLAROGRAPHIQUE

IV.1.1. METHODOLOGIE

Nous avons utilisé un ensemble de mesure PRG5 Tacussel. Le circuit d'électrolyse comprend une électrode de travail, électrode à goutte tombante de mesure (temps de chute de la goutte : 1,5 seconde - hauteur de la colonne de mercure : 50 cm) et une électrode auxiliaire, fil de platine. Le potentiel imposé à l'électrode de travail est repéré par rapport à une électrode de référence au calomel à jonction liquide chlorure de potassium saturé.

Les solutions arsénieuses, acides et basiques, sont préparées comme précédemment.

IV.1.2. MILIEU HCl

Le domaine d'électroactivité s'étend de 0 à - 1,4 volt (fig. IV - 1.a) pour les solutions chlorhydriques dont le pH varie de 1,20 à 2,00.

Les polarogrammes montrent l'existence de trois vagues de réduction de As^{3+} , avec un maximum polarographique pour les deux dernières. L'addition de bleu de méthylène à 0,001 % entraîne la disparition de ces maximums (fig. IV 1-b).

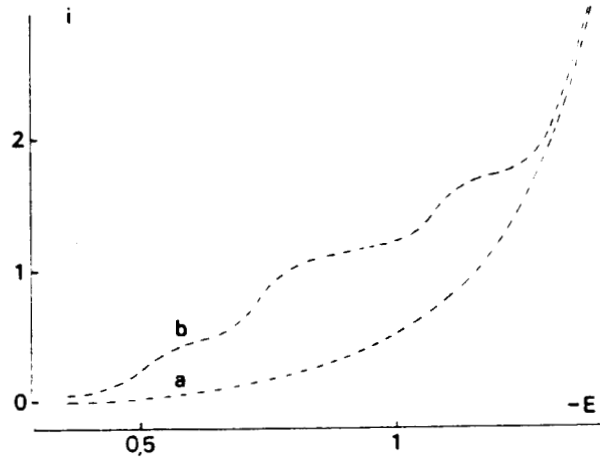


FIGURE IV.1. Polarogramme d'une solution chlorhydrique de pH = 1,20 en présence de bleu de méthylène a - sans addition d'arsenic b - contenant 13 mg.l⁻¹ en As₂O₃

Pour chaque vague de réduction, le courant de diffusion i_d varie linéairement en fonction de la concentration en arsenic, et ce pour une concentration en As₂O₃ inférieure ou égale à 65 mg l⁻¹. Cependant, si pour les deux premières vagues la droite obtenue passe par l'origine, il n'en est pas de même pour la troisième. En effet, la droite correspondante a une ordonnée à l'origine négative et le courant de diffusion s'annule pour la concentration en As₂O₃ de 7,5 mg.l⁻¹ (fig. IV.2).

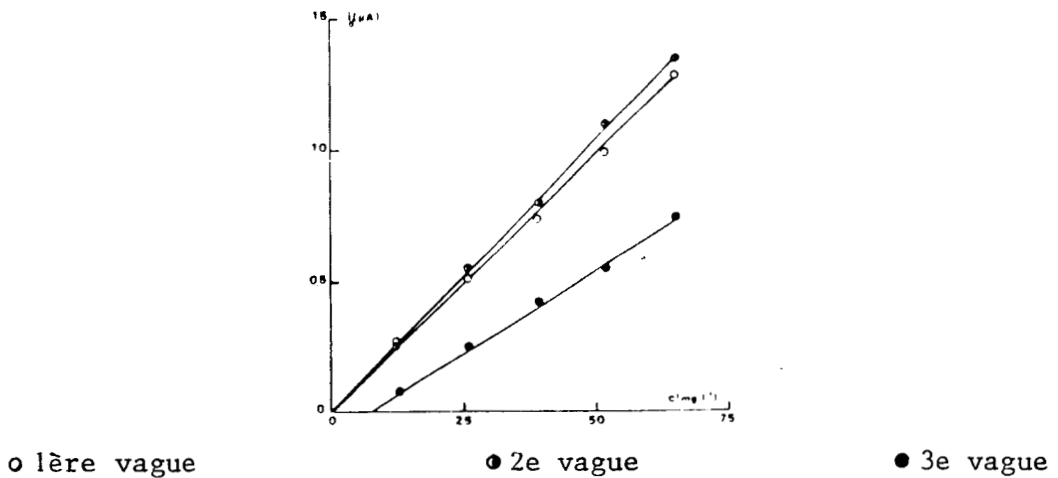


FIGURE IV.2. Variation de l'intensité du courant de diffusion i_d des différentes vagues de réduction en fonction de la concentration en As₂O₃ (solutions chlorhydriques de pH = 1,60).

Pour une concentration donnée en arsenic, le courant de diffusion des deux premières vagues de réduction reste pratiquement constant lorsque le pH varie de 1,20 à 2,00, mais celui de la troisième vague croît avec le pH, et ce de façon linéaire (fig. IV.3).

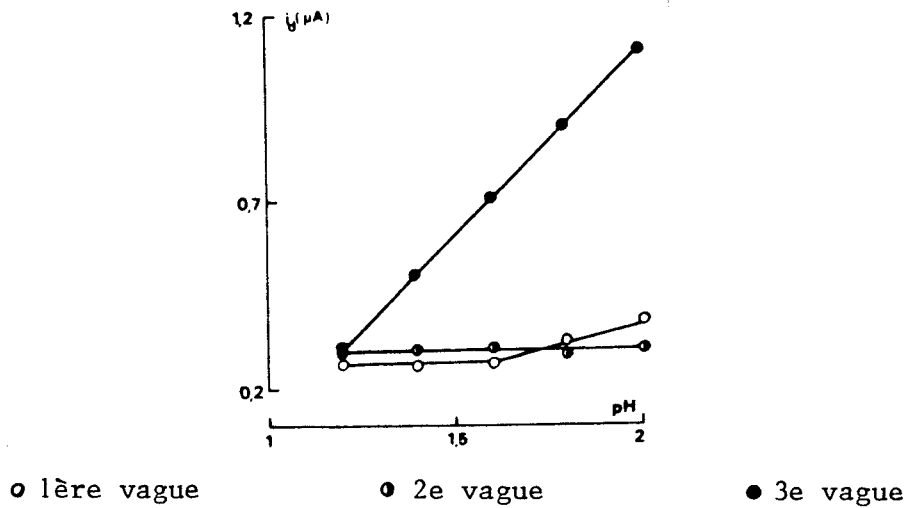


FIGURE IV.3. - Variation de l'intensité du courant de diffusion i_d des différentes vagues de la réduction de As^{3+} en fonction du pH (solutions chlorhydriques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3).

Le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ correspondant à chaque étape de réduction décroît linéairement en fonction du pH (fig. IV.4).

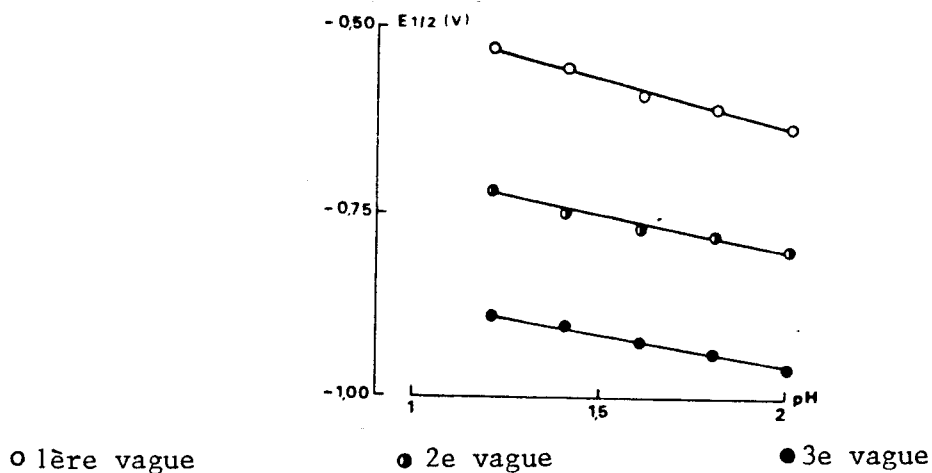


FIGURE IV.4 - Variation du potentiel de demi-vague des différentes étapes de la réduction de As^{3+} en fonction du pH (solutions chlorhydriques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3).

La pente λ des droites $\log i/i_d - i$ en fonction du potentiel E a pour valeur littérale $\frac{\alpha n}{58}$ (en mV^{-1}), avec

- α : coefficient de réversibilité
- n : nombre d'électrons échangés
- E : potentiel exprimé en mV/E.C.S.

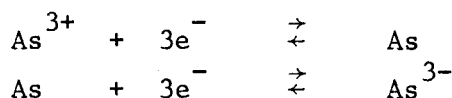
L'écart entre les valeurs théoriques ($\alpha = 1$) et les valeurs expérimentales des pentes relatives aux diverses vagues indique qu'aucun des processus de réduction n'est réversible.

Le calcul $E_{3/4} - E_{1/4} = -\frac{55,4}{n}$ mV effectué pour chaque vague confirme l'irréversibilité des phénomènes (tableau XI) (17)

	n	λ théorique (mV^{-1})	λ expérimental (mV^{-1})	$E_{3/4} - E_{1/4}$ théorique (mV)	$E_{3/4} - E_{1/4}$ expérimental (mV)
1ère vague	3	0,052	0,014	- 18	- 75
2e vague	3	0,052	0,033	- 18	- 30
3e vague	?	> 0,017	0,011	> - 55,4	- 80

TABLEAU XI - Critères de réversibilité des vagues de réduction de As^{3+} (solution chlorhydrique contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3)

Les résultats obtenus nous amènent à formuler l'hypothèse selon laquelle l'ion As^{3+} est réduit en deux étapes :



l'arsenic aux degrés d'oxydation +3 et -3 existant essentiellement sous les formes protonées HAsO_2 et AsH_3 (18-19).

Il semblerait en outre que les protons jouent un rôle essentiel dans la troisième réduction. Le fait que la troisième vague de réduction n'apparaisse que pour des concentrations en As_2O_3 supérieures à $7,5 \text{ mg.l}^{-1}$ est à signaler. En effet, cette valeur de $7,5 \text{ mg.l}^{-1}$ correspond à la concentration en As_2O_3 à partir de laquelle le potentiel de corrosion et la résistance de polarisation tendent vers des valeurs limites (fig. II.24).

VI.1.3. MILIEU H_2SO_4

Le domaine d'électroactivité des solutions sulfuriques est compris entre + 0,2 et - 1,5 volt pour la zone de pH 1,20 - 2,00 (fig. IV - 5.a)

Les polarogrammes ne présentent qu'une seule vague pour la réduction de As^{3+} . L'addition de bleu de méthylène supprime le maximum polarographique (fig. IV - 5.b).

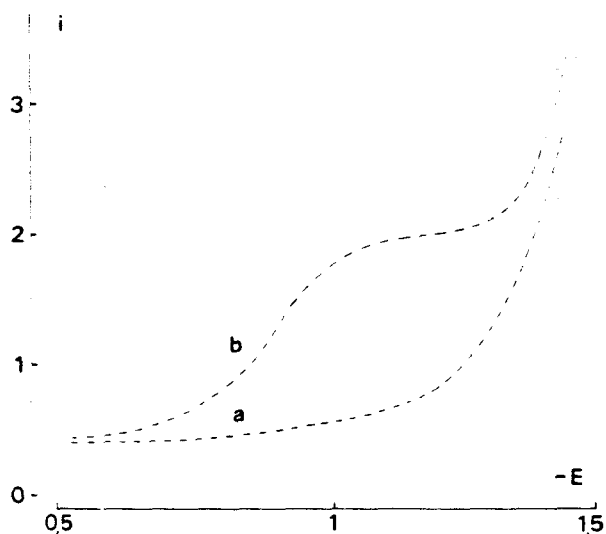


FIGURE IV.5 - Polarogramme d'une solution sulfurique de pH = 1,20 en présence de bleu de méthylène
a. sans addition d'arsenic
b. contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3

Le courant de diffusion i_d varie linéairement en fonction de la concentration en arsenic. La droite représentative ne passe pas par l'origine et le courant de diffusion devient nul pour une concentration en As_2O_3 voisine de 2 mg.l^{-1} (fig. IV.6). Cette valeur correspond à la concentration à partir de laquelle le potentiel de corrosion, la résistance de polarisation et la pente de Tafel deviennent constants (fig. II.8 et II.9).

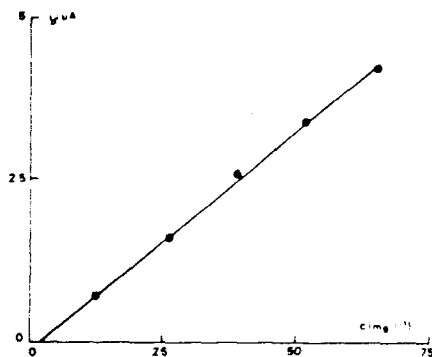


FIGURE IV.6 - Variation de l'intensité du courant de diffusion i_d en fonction de la concentration en As_2O_3 (solution sulfurique de pH = 1,60).

Pour une concentration donnée en arsenic, le courant de diffusion i_d croît avec le pH (fig. IV.7).

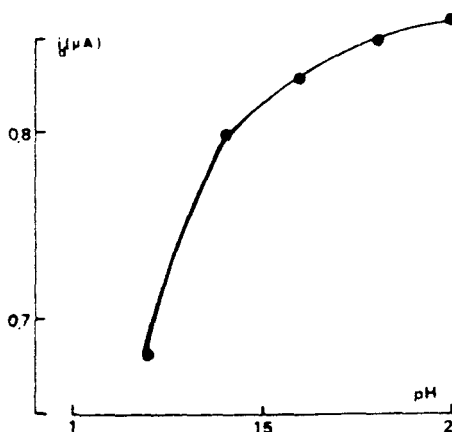


FIGURE IV.7 - Variation de l'intensité du courant de diffusion i_d en fonction du pH (solutions sulfuriques contenant $13 mg.l^{-1}$ en As_2O_3).

Le tracé des courbes $\log i/i_d - i$ en fonction du potentiel montre qu'en réalité, la vague obtenue est une vague composite (fig. IV.8).

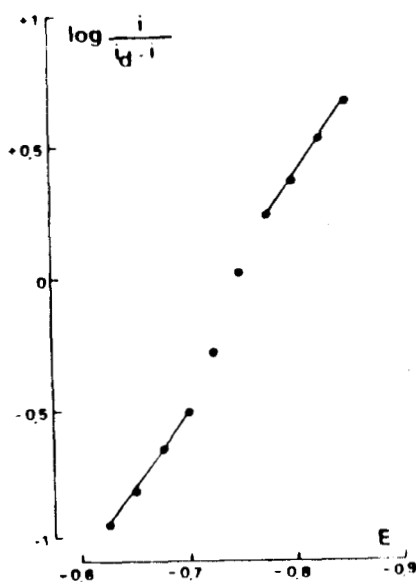


FIGURE IV.8 - Courbes $\log \frac{i}{i_d - i}$ en fonction du potentiel (solution sulfurique de $\text{pH} = 1,60$ contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3).

Le pseudo-potentiel de demi-vague E 1/2 de la vague composite décroît linéairement en fonction du pH (fig. IV.9).

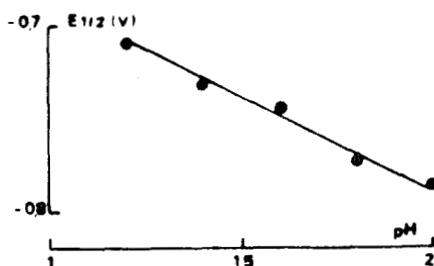


FIGURE IV.9 - Variation du pseudo-potentiel de demi-vague E 1/2 en fonction du pH (solutions sulfuriques contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3).

Comme en milieu HCl, la réduction de As^{3+} a lieu en deux étapes faisant intervenir chacune trois électrons et mettant en jeu les formes protonées HAsO_2 et AsH_3 (20). Mais, en milieu H_2SO_4 , ces étapes sont pratiquement simultanées.

De plus, il semble y avoir intervention d'un troisième processus électrochimique identique à celui rencontré en milieu HCl, comme l'indique la figure 6.

Pour compléter l'étude polarographique, des expériences ont été réalisées avec des microélectrodes tournantes en platine, en carbone vitreux et en acier inoxydable austénitique : elles n'ont conduit qu'à des résultats erratiques. Le manque de définition et de reproductibilité des vagues peut s'expliquer par les variations de l'état de surface de l'électrode liées au dépôt d'arsenic métallique consécutif à la réduction de As^{3+} . L'avantage essentiel de l'électrode à goutte tombante de mercure réside dans le renouvellement constant de la surface active.

IV.1.4. MILIEU NaOH

Le domaine d'électroactivité s'étend, pour les solutions basiques de pH 11 à 13, entre 0 et - 2 volts.

Les polarogrammes (fig. IV.10) ne présentent aucune vague de réduction, ce qui constitue une différence fondamentale par rapport aux milieux acides. Ils mettent en évidence le processus d'oxydation de l'arsenic III en arsenic V (21).

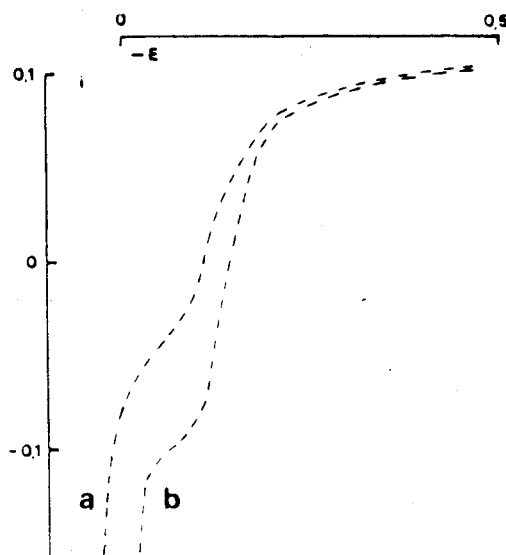


FIGURE IV.10 - Polarogramme d'une solution basique de pH = 12

a. sans addition d'arsenic

b. contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3 .

Cette vague d'oxydation n'est définie que pour des concentrations en As_2O_3 inférieures ou égales à 39 mg.l^{-1} . Pour des concentrations supérieures, elle se confond avec la vague d'oxydation du mercure.

Cependant, avec une microélectrode d'acier inoxydable austénitique (disque de 3 mm de diamètre tournant à la vitesse de 600 tr/mn), nous observons un processus de réduction accompagné d'un dégagement gazeux aux environs de - 1,6 volt/E.C.S.

IV.2. CARACTERISATION DE L'INTERFACE METAL - SOLUTION

La détermination qualitative de la composition du film superficiel formé sur l'acier inoxydable apparaît indispensable à une meilleure compréhension des résultats obtenus.

IV.2.1. ANALYSE DE SURFACE PAR SPECTROMETRIE DE DECHARGE LUMINESCENTE

Cette technique est fondée sur une pulvérisation atomique du solide et une analyse spectrométrique de l'émission lumineuse des atomes arrachés et excités dans un plasma d'argon (22-23-24). Elle permet de déterminer qualitativement la répartition en profondeur des éléments en enregistrant en fonction du temps l'intensité des raies caractéristiques. Comme toutes les méthodes d'analyse qui font intervenir une érosion ionique, la pulvérisation s'effectue de manière hétérogène lorsque les couches érodées sont polycristallines ou de compositions chimiques différentes, d'où la difficulté de rendre cette technique quantitative.

La surface analysée est d'environ 50 mm^2 . Les conditions de décharge (500 V - 50 mA) ont été choisies de manière à ne pas provoquer une abrasion trop rapide.

Le profil de répartition de l'arsenic dans le film superficiel formé sur l'acier austénitique en milieu sulfurique ($\text{pH} = 1,20$) contenant 130 mg.l^{-1} d'arsenic a été déterminé après deux heures de maintien, soit en corrosion libre soit au potentiel de -900 mV/E.C.S. (fig. IV.11). Quel que soit le mode de traitement de la surface, il y a remise à l'air avant analyse. Le spectre S.D.L. d'un échantillon n'ayant subi que le polissage électrolytique est utilisé comme référence pour l'interprétation des résultats.

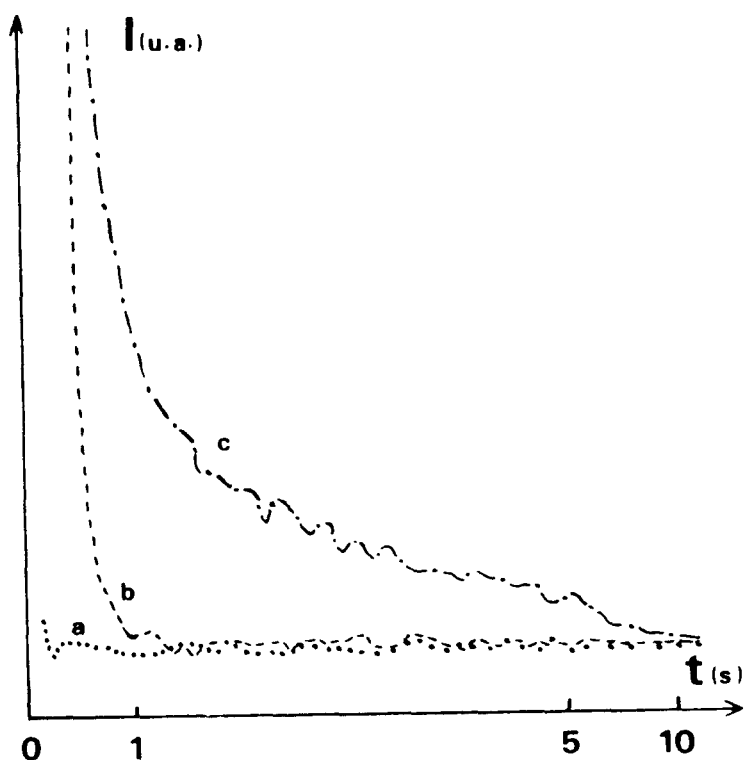


FIGURE IV.11 - Profil de l'intensité lumineuse de la raie caractéristique de l'élément As dans le film superficiel présent sur l'acier austénitique.

- a. état brut de polissage électrolytique
- b. après deux heures de maintien à -900 mV/E.C.S. (*)
- c. après deux heures de corrosion libre (*)

(*) solution sulfurique de $\text{pH} 1,20$ contenant 130 mg.l^{-1} de As_2O_3

L'exploitation des profils de concentration obtenus montre l'existence, en extrême surface, d'un enrichissement en arsenic consécutif à la période de dissolution libre ou de maintien cathodique. La décroissance du signal lumineux est beaucoup plus lente pour l'alliage corrodé, ce qui permet d'envisager la présence d'arsenic dans un film superficiel constitué par des produits de corrosion. Les ségrégations en Cr, Ni et Fe qui y sont observées se manifestent également sur l'échantillon témoin. Il convient donc de rester très prudent quant à l'interprétation des résultats.

IV.2.2. ANALYSE DE SURFACE PAR SPECTROSCOPIE ESCA

L'échantillon est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatique d'énergie $h\nu$. La mesure de l'énergie cinétique E_c des électrons émis permet de déterminer l'énergie de liaison E_l que possédaient les électrons dans l'atome émetteur, d'après la relation exprimant la conservation de l'énergie :

$$h\nu = E_l + E_c$$

Le spectre énergétique des électrons émis est caractérisé par une série de pics qui correspondent chacun aux différents niveaux énergétiques des atomes présents dans la cible. Il est ainsi possible d'identifier les différentes espèces atomiques d'un solide. Les niveaux électroniques internes sont légèrement perturbés par les combinaisons chimiques auxquelles prend part cet atome. Il en résulte des variations d'énergie d'un pic donné. Ce déplacement chimique, de l'ordre de quelques eV, donne des informations sur le degré d'oxydation et l'environnement chimique d'un atome (25-26).

Le rayonnement $K\alpha$ de l'aluminium ($h\nu = 1480$ eV) a été utilisé. La puissance fournie au canon à rayons X est de 300 watts.

Les niveaux 3p et 3d de l'arsenic trivalent et de l'arsenic métal ont été identifiés sur le spectre ESCA d'un échantillon d'acier austénitique (poli 600) immergé pendant deux heures dans une solution chlorhydrique (pH 1,20) contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3 (fig. IV.12 et IV.13). En accord avec le diagramme de Pourbaix, l'arsenic peut donc se déposer à la surface pendant la corrosion aqueuse de l'acier inoxydable. Les résultats de l'étude S.D.L. se trouvent confirmés.

La difficulté d'utiliser les analyses ex-situ des films superficiels apparaît dans la mise en évidence d'arsenic trivalent probablement issu de l'oxydation à l'atmosphère de l'arsenic métal.

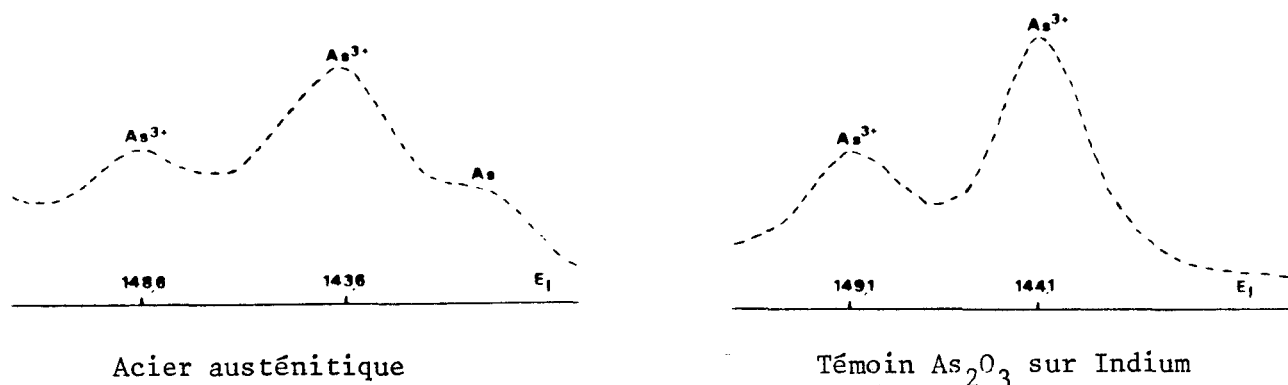


FIGURE IV.12 - Niveaux 3 p de l'arsenic

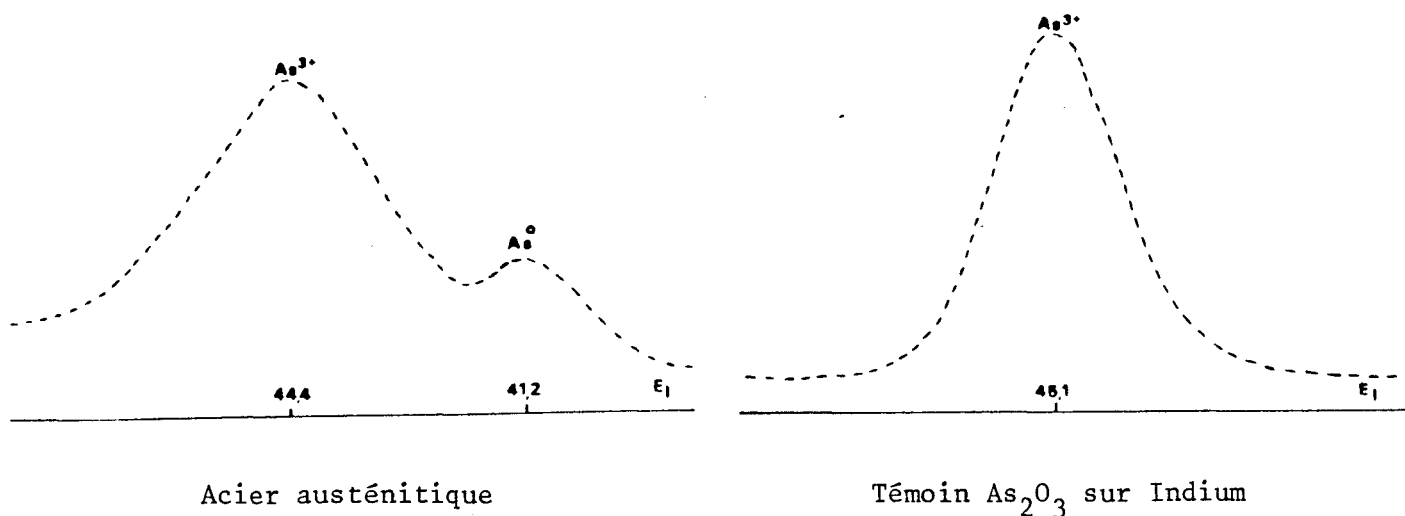


FIGURE IV.13 - Niveau 3d de l'arsenic

C H A P I T R E V

DISCUSSION

V.1. INHIBITION DE LA CORROSION PAR L'ARSENIC

La méthode dite de résistance de polarisation présente certaines limites en ce qui concerne l'évaluation de la vitesse de corrosion d'un matériau (27-28-29). Les mesures d'impédance fournissent des indications plus fines que l'enregistrement des courbes de polarisation. Lorsque l'impédance ne se réduit pas à la seule résistance de polarisation, mais qu'elle varie notablement avec la fréquence, il est établi que la grandeur électrochimique R_p n'est pas représentative de la vitesse de corrosion (30). Dans ces conditions, la résistance de transfert, limite de l'impédance à fréquence élevée, est mieux corrélée à la vitesse de corrosion que la résistance de polarisation, limite de l'impédance à fréquence nulle (31).

Le principe de la mesure de l'impédance électrochimique consiste à superposer une faible perturbation sinusoïdale de potentiel ΔE (10 mV crête à crête) au potentiel de dissolution libre. La réponse induite en courant alternatif Δi , de même fréquence, est en général déphasée par rapport à ΔE . L'impédance est définie par son module $Z = \Delta E / \Delta i$ (rapport des amplitudes) et son argument ϕ (angle de déphasage entre les deux signaux). Le diagramme dans le plan complexe, impédance en fonction de la fréquence f , est constitué de boucles capacitives ou inductives caractéristiques des réactions chimiques se déroulant à l'interface et des films se déposant à la surface de l'électrode (32).

Les diagrammes d'impédance ont été tracés automatiquement à 30°C à l'aide du Z Processeur (Tacussel).

Les conditions expérimentales :

- longue période préalable de dissolution libre (24h)
- absence de barbotage de gaz
- maintien d'une surpression d'azote au-dessus de la solution

ont été choisies de manière à éviter au maximum les fluctuations aléatoires du potentiel libre et l'évolution du courant de corrosion pendant les mesures. Néanmoins, ces variations sont sensibles aux très basses fréquences.

Les diagrammes d'impédance relatifs à l'acier inoxydable austénitique dans les milieux H_2SO_4 et HCl , contenant ou non As_2O_3 , confirment la signification accordée antérieurement aux valeurs plus faibles de la résistance de polarisation R_p en l'absence d'addition d'arsenic. En effet, ces diagrammes se caractérisent par un seul arc capacitif généralement attribué à l'association en parallèle

de la capacité de double couche et de la résistance de transfert de charge R_t . Par conséquent, les mesures de résistance de polarisation peuvent être utilisées pour estimer la vitesse de corrosion dans le cas où $R_p = R_t$ (fig. V.1).

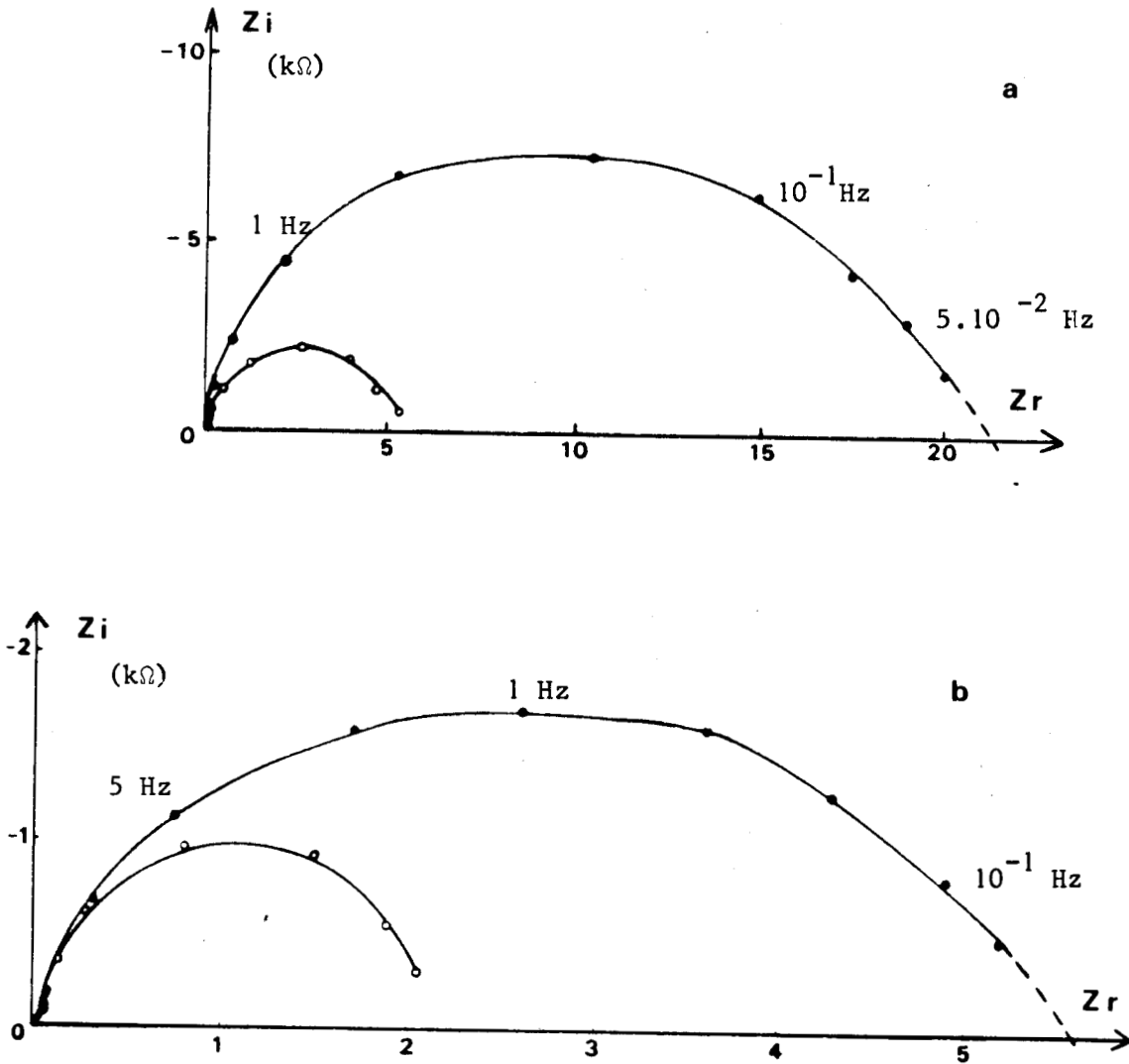


FIGURE V.1. Diagrammes d'impédance de l'acier inoxydable austénitique
Z 06 CN 18-09

a. Milieu H_2SO_4 (pH = 1,20)

b. milieu HCl (pH = 1,20)

○ sans addition d'arsenic

● contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3

Quelle que soit la nature de l'acide, les valeurs de la partie réelle résistive Z_r et de la partie imaginaire capacitive Z_i de l'impédance complexe sont plus importantes en présence d'arsenic, ce qui illustre bien l'action inhibitrice de ce dernier sur la corrosion. La boucle capacitive n'est pas centrée sur l'axe des réels (33). Les différences locales de réactivité de la surface de l'électrode, probablement imputables aux hétérogénéités du dépôt d'arsenic, se traduisent par une dispersion de la constante de temps. En milieu HCl, les valeurs plus faibles de la partie réelle de l'impédance aux basses fréquences montrent l'agressivité plus grande de ce milieu, même en présence d'arsenic.

L'effet inhibiteur de l'arsenic sur la corrosion de l'acier inoxydable martensitique est également mis en évidence par le rapport des parties réelles résistives en présence et en l'absence d'arsenic, à la fréquence de 10^{-1} Hz par exemple (fig. V.2). Les valeurs moins élevées de l'impédance à basse fréquence s'expliquent par l'existence d'une corrosion caverneuse et par piqûres non observée pour la structure austénitique.

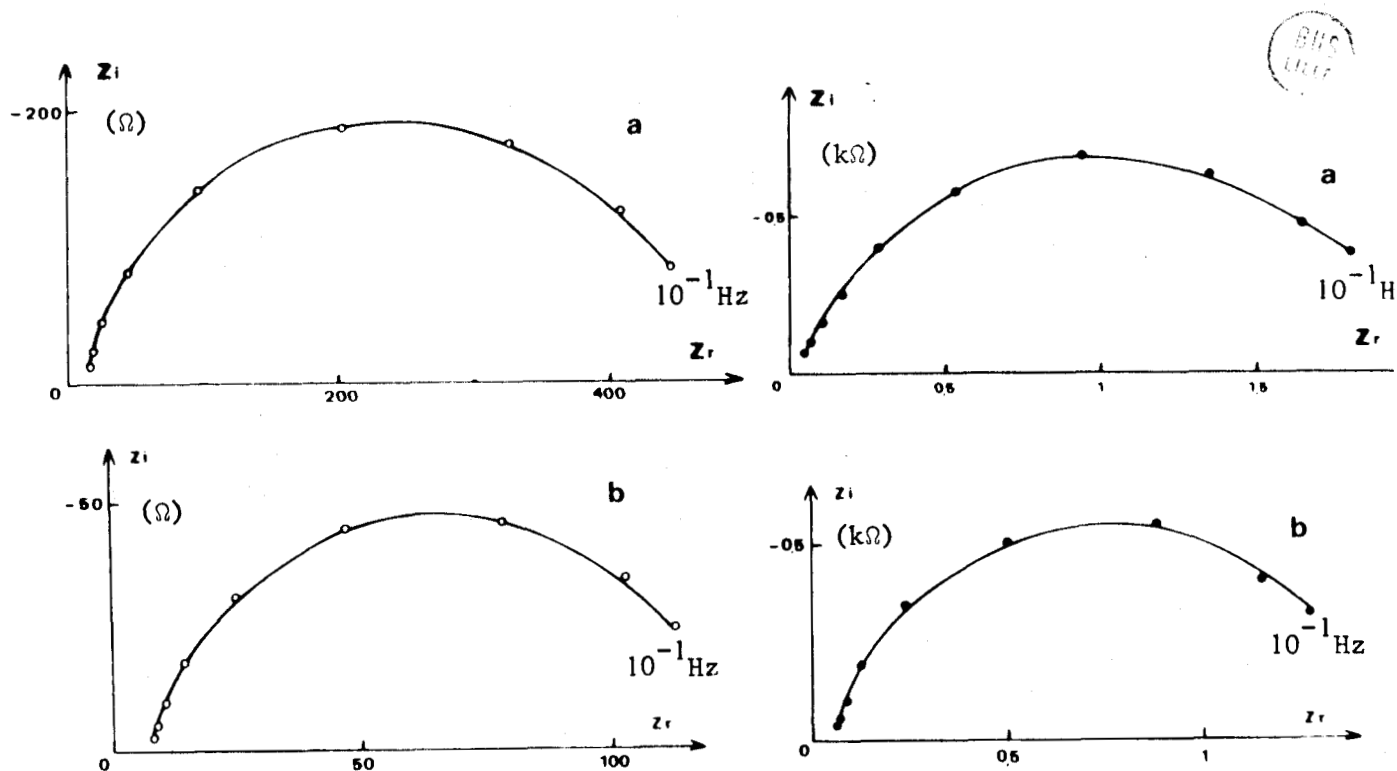


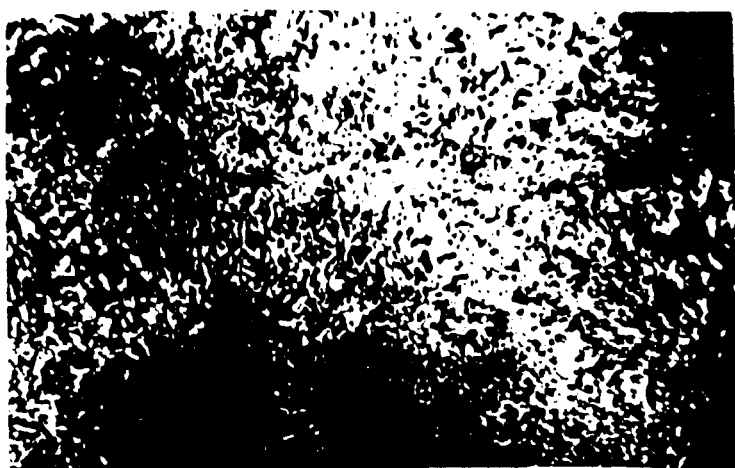
FIGURE V.2. - Diagrammes d'impédance de l'acier inoxydable martensitique Z 06 CN 18-09 a. milieu H_2SO_4 (pH = 1,20) b. milieu HCl (pH = 1,20)

- sans addition d'arsenic
- contenant 13 mg.l^{-1} en As_2O_3



Solution contenant 13 mg/l As_2O_3

- 600 mV/E.C.S. pendant 24 heures



Solution exempte de As_2O_3

- 850 mV/E.C.S. pendant 3 jours



Solution exempte de As_2O_3

- 1200 mV/E.C.S. pendant 3 jours

50 μ m

BUS
LILLE

FIGURE V.3 - Aspect de surface de l'acier inoxydable austénitique
Z 06 CN 18-09 après divers chargements cathodiques en hydrogène en milieu
 H_2SO_4 de pH 1,20 à 25°C.

L'arsenic élémentaire est supposé se déposer sur les sites cathodiques (34). Il inhibe la réaction de dégagement de l'hydrogène et, par suite, la corrosion en raison de sa très faible conductivité (13). Une action sur les sites anodiques de la structure γ est aussi envisageable en milieu H_2SO_4 car le potentiel de dissolution se déplace vers les valeurs positives. Une diminution de la vitesse de corrosion due à l'adsorption de l'ion AsO_2^- est aussi envisageable (13) bien qu'aucun arc capacitif attribuable à un processus de ce type n'est observé.

V.2. EFFET DE L'ARSENIC SUR LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE DE L'AUSTENITE

Un maintien cathodique de 24 heures à un potentiel égal ou inférieur à - 600 mV/E.C.S. provoque l'apparition d'une fissuration superficielle de l'acier austénitique Z 06 CN 18-09, quand la solution sulfurique de pH 1,20 contient 13 mg/l As_2O_3 (fig. V.3, p. 100). L'établissement d'une sursaturation superficielle en hydrogène développe un état de contrainte hydrostatique de compression responsable de la transformation $\gamma \rightarrow \epsilon$ (phase martensitique hexagonale compacte). La martensite α' (structure cubique centrée) se forme essentiellement durant le dégazage ($\epsilon \rightarrow \alpha'$) en raison des déformations initiées par les contraintes de retrait (35). Les "produits de déformation" ϵ et α' , induits par l'hydrogénation en présence de promoteur, ont été caractérisés par diffraction X (fig.V.4)

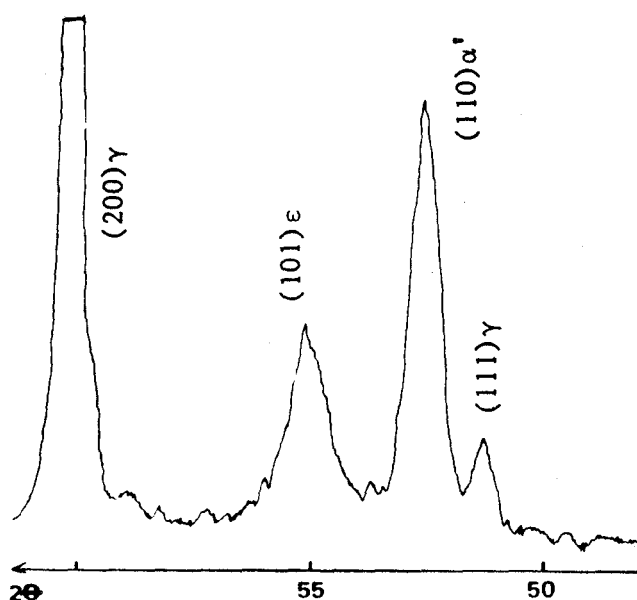


FIGURE V.4 - Spectre de diffraction X de l'acier inoxydable austénitique Z 06 CN 18-09 après 3 jours de maintien à - 850 mV/E.C.S. en milieu H_2SO_4 contenant 13 mg/l As_2O_3 (pH 1,20, 25°C).

En accord avec les travaux antérieurs (35, 36, 37), les transformations structurales s'accompagnent d'une fissuration intra et intergranulaire superficielle. Les fissures transgranulaires se développent dans certaines directions cristallographiques particulières, en relation avec l'orientation superficielle des grains (38).

Deux types de fissures intragranulaires sont à distinguer (35) :

- le premier dû à l'apparition de martensite ϵ se présente sous forme de longues fissures rectilignes correspondant aux traces des plans $\{111\} \gamma$.
- le second attribuable à la formation de martensite α' se caractérise par un profil en "zigzag".

La figure V.5.b. montre qu'en présence d'arsenic la densité du courant cathodique décroît rapidement au début du maintien potentiostatique à -850 mV/E.C.S., se stabilise, puis augmente ensuite régulièrement et tend asymptotiquement vers une valeur constante.

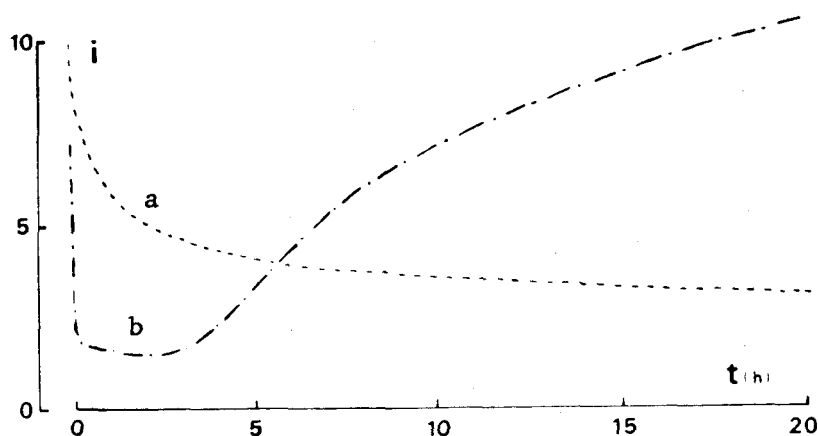


FIGURE V.5. Evolution en fonction du temps (heures) de la densité du courant cathodique ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) au potentiel imposé de -850 mV/E.C.S., en milieu H_2SO_4 de pH 1,20 à 25°C .

- a. solution exempte de As_2O_3
- b. solution contenant $13 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{As}_2\text{O}_3$

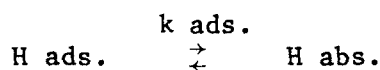
L'augmentation de la densité du courant observée pendant le chargement cathodique effectué au potentiel constant de - 850 mV/E.C.S. peut être attribuée à l'accroissement de la surface active de l'échantillon (39). En effet, la sursaturation superficielle en hydrogène favorise la formation d'un microrelief et l'apparition de fissures.

L'acier austénitique polarisé dans les mêmes conditions, mais en l'absence d'arsenic, possède une courbe "intensité-temps" de profil différent (fig. V.5.a). Le phénomène de fissuration superficielle n'est pas mis en évidence même après trois jours de maintien à - 850 mV/E.C.S. Il apparaît cependant quand le chargement cathodique est opéré, en milieu H_2SO_4 , à un potentiel suffisamment négatif, - 1200 mV/E.C.S. par exemple (fig. V.3). Mais il faut signaler qu'aucune fragilisation superficielle n'est observée à ce potentiel (- 1200 mV/E.C.S.) en milieu HCl de même pH.

Aux faibles surtensions cathodiques, la fragilisation par l'hydrogène est liée à l'utilisation d'un catalyseur d'hydrogénation. A - 850 mV/E.C.S., ce phénomène apparaît quand la concentration en As_2O_3 de la solution sulfurique de pH 1,20 est égale ou supérieure à 0,13 mg/l. Il convient à présent d'examiner comment l'arsenic peut favoriser l'établissement d'une sursaturation superficielle en hydrogène. Rappelons, à cet effet, les caractéristiques des courbes de polarisation en fonction des conditions expérimentales (fig. V.6). Les valeurs correspondantes de la pente de Tafel et de l'ordre réactionnel sont regroupées dans le tableau suivant :

	a_1	a_2	b_1	b_2	
β_K	≈ 120	≈ 150	≈ 30	≈ 120	mV/décade
n	≈ 1	$\approx 0,50$	≈ 2	≈ 1	

La pénétration d'hydrogène dans le métal a lieu par l'intermédiaire de l'hydrogène adsorbé. Les réactions d'absorption et de dégagement de l'hydrogène font intervenir la même population H ads. La vitesse de la réaction d'absorption de l'hydrogène :



dépend de la constante de vitesse k abs. et du taux de recouvrement θ_H de la surface par l'hydrogène adsorbé (40).

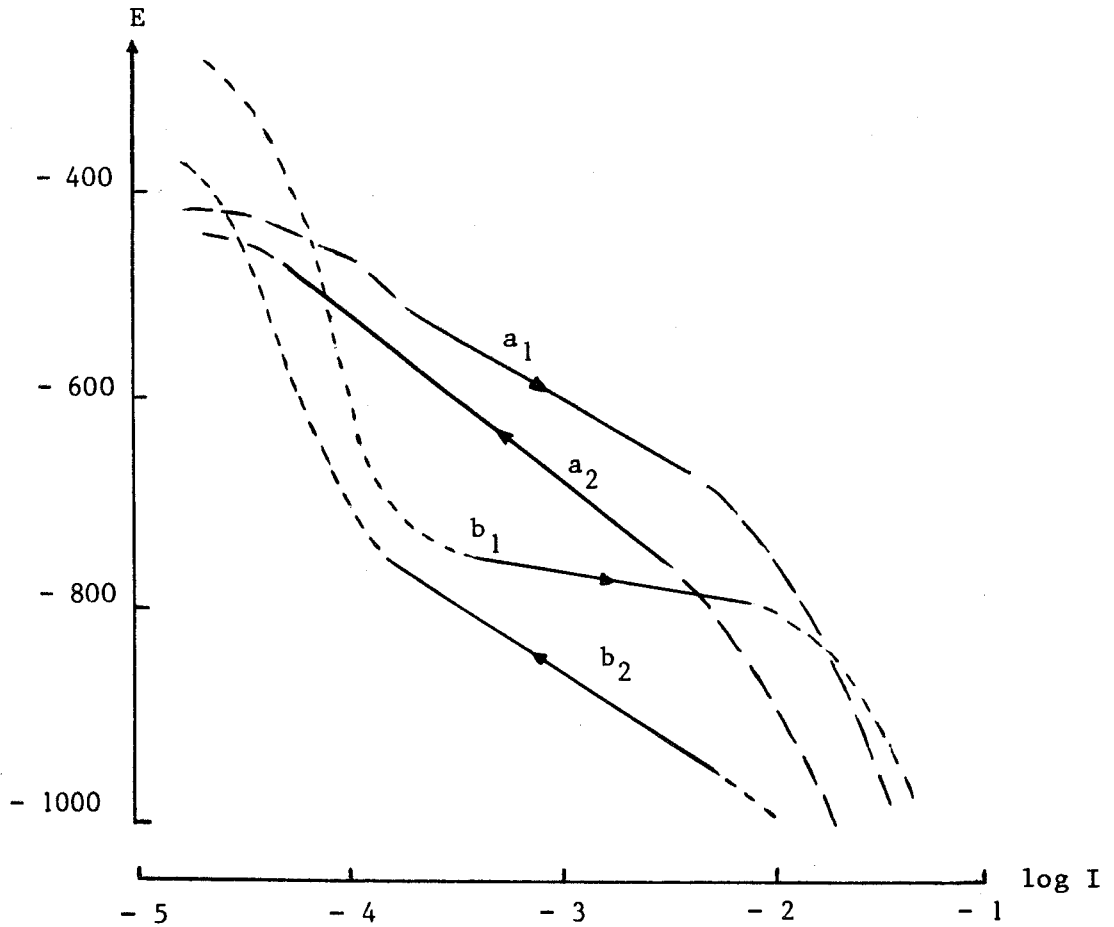


FIGURE V.6. - Acier austénitique Z 06 CN 18-09 : courbes de polarisation cathodique à 25°C en milieu H_2SO_4 désaéré de pH 1,20 exempt d'arsenic (a) ou contenant $13 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ As}_2\text{O}_3$ (b)

1. tracé après 2 heures de corrosion libre
2. tracé après 1 heure de maintien à - 1000 mV/E.C.S.

Le mécanisme de la réaction de dégagement de l'hydrogène est identique, à savoir une décharge rapide - avec un taux de recouvrement θ_H voisin de 1 - suivie d'une désorption électrochimique lente, quand l'alliage austénitique se corrode en l'absence de As_2O_3 ou est polarisé cathodiquement en sa présence (fig.V.6, a_1 - b_2). Dans ces conditions, l'arsenic favorise l'hydrogénation en inhibant la réaction de désorption électrochimique.

Il est raisonnable de considérer que l'effet de As_2O_3 sur la vitesse d'absorption d'hydrogène est probablement lié au dépôt d'arsenic élémentaire observé à la surface de l'alliage. Une faible énergie de liaison entre la surface et l'atome d'hydrogène adsorbé favorise l'absorption. Un promoteur d'hydrogénation est une substance qui diminue l'énergie de liaison de l'hydrogène monoatomique à la surface de l'électrode (41). L'existence d'interactions As-H est vraisemblablement à l'origine de l'inhibition de la réaction de désorption électrochimique. Les atomes H liés à l'arsenic peuvent s'introduire dans le métal plutôt que conduire à la formation d'hydrogène moléculaire (13). Riche en électrons, l'arsenic déposé influence probablement les niveaux d'énergie électroniques du substrat. La présence d'hydrure AsH_3 n'est pas nécessaire pour l'obtention d'une fragilisation superficielle car celle-ci est observée à -600 mV/E.C.S., c'est-à-dire à un potentiel où, d'après l'étude polarographique, le faible rendement de la réaction électrochimique de formation de AsH_3 à partir de l'arsenic élémentaire (42) est en faveur de l'absence de rôle significatif de l'hydrure AsH_3 (arsine) sur l'absorption d'hydrogène. Il faut d'ailleurs signaler que la solution contient toujours une quantité appréciable d'arsenic trivalent après trois jours de polarisation à -850 mV/E.C.S.

En l'absence de potentiel appliqué, le taux de recouvrement θ_{H} diminue et la réaction de recombinaison devient l'étape cinétiquement déterminante (fig. V.6, b.1). Ce résultat présente des analogies avec celui proposé pour la réaction de dégagement de l'hydrogène sur une cathode d'arsenic (42). Si l'on considère que le recouvrement de la surface par l'arsenic élémentaire et l'espèce AsO_2^- n'est que partiel en dissolution libre, l'adsorption ou le dépôt préférentiel du promoteur d'hydrogénation sur les sites les plus énergétiques permet à l'hydrogène de s'adsorber sur les sites de moindre énergie. D'autre part, les interactions latérales entre le promoteur et l'hydrogène adsorbé sont aussi susceptibles de diminuer l'énergie de liaison de l'hydrogène à la surface de l'alliage et par là-même de faciliter l'absorption (13). Par ailleurs, la recombinaison atomique peut être inhibée en présence d'arsenic par suite d'une plus faible vitesse de diffusion superficielle de l'hydrogène adsorbé. La probabilité d'absorption d'hydrogène est accrue du fait de la plus grande durée de vie de H ads. (13).

Dans le métal, l'hydrogène atomique diffuse vers les cavités internes et les microfissures pour se combiner en hydrogène moléculaire. La fugacité de l'hydrogène dans les cavités dépend du mécanisme de la réaction de dégagement de l'hydrogène (43). Dans le cas d'une décharge rapide suivie d'une recombinaison

lente, la fugacité peut être exprimée en fonction de la surtension d'hydrogène :

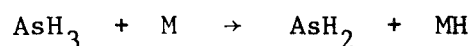
$$f_{H_2} = \exp \left(- \frac{2 \eta F}{RT} \right)$$

Aucune fragilisation n'intervient tant que la fugacité reste inférieure à la valeur critique nécessaire pour entraîner la propagation des fissures.

Si la désorption électrochimique constitue l'étape lente, la relation devient :

$$f_{H_2} = \exp \left(- \frac{2 \eta^* F}{RT} \right)$$

où η^* représente le potentiel à partir duquel la réaction inverse de la décharge (oxydation de H ads.) n'a plus lieu. η^* , qui correspond à l'intersection de deux droites de Tafel de pente différente, ne peut être déterminé sur nos courbes de polarisation. Outre le fait que l'expression de la fugacité interne en terme de surtension implique certaines hypothèses et approximations, il nous semble de toute façon aléatoire, dans le cadre de ce travail, de prévoir la possibilité de fragilisation par l'hydrogène à partir du calcul de la fugacité critique (44). En effet, la nature de la réaction de formation de la molécule H_2 et le taux de recouvrement θ_H dépend du potentiel d'électrode : au voisinage du potentiel de corrosion, la réaction de recombinaison chimique ($\theta_H < 1$) prédomine tandis que la désorption électrochimique ($\theta_H \rightarrow 1$) intervient préférentiellement aux surtensions cathodiques importantes. La concentration en arsenic peut aussi influencer la cinétique de la réaction de dégagement de l'hydrogène : ainsi, en milieu HCl contenant $130 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ As}_2\text{O}_3$, la pente de Tafel et l'ordre réactionnel sont respectivement de 60 mV et 1,16 au lieu de 30 mV et 2 pour une concentration en As_2O_3 de $13 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (courbes Ec \rightarrow K). Il faudrait en outre pouvoir estimer le rôle exact de l'arsine AsH_3 chimisorbée dont la dissociation à la surface du métal :



a pu être jugée comme essentielle dans le processus d'introduction d'hydrogène dans le métal (45). Enfin, les transformations structurales induites par l'hydrogène sont susceptibles de modifier, au moins localement, les caractéristiques de la réaction de dégagement de l'hydrogène.

La formation de l'arsine AsH_3 à partir de l'arsenic élémentaire a lieu par dismutation des groupements AsH et AsH_2 (formés par des réactions de transferts monoélectroniques) en AsH_3 et As (13,42). La troisième vague polarographique observée en milieu HCl pourrait être attribuée à l'intervention de la molécule H_2O , plutôt qu'à celle du proton, comme source de l'hydrogène présent dans la molécule AsH_3 (42), en accord avec l'augmentation du courant de diffusion avec le pH (fig. IV.3).

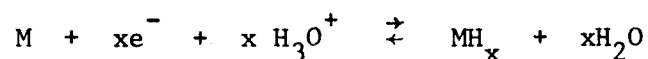
La difficulté de prévoir la valeur de la fugacité de l'hydrogène en fonction du potentiel d'électrode apparaît même en l'absence d'arsenic. Aucune proposition de mécanisme de la R.D.H. ne peut être formulée quand la courbe de polarisation est tracée à partir du domaine cathodique. La valeur anormalement élevée de la pente de Tafel (~ 150 mV) laisse supposer une modification de l'état de surface de l'électrode (46). Après une polarisation cathodique (3 jours à -850 mV) n'entraînant pas la fissuration superficielle de l'austénite, la pente de Tafel est encore plus grande (~ 250 mV/décade). Dans ces conditions, le pH de la solution subit une légère augmentation, il passe de 1,20 à 1,50. Par contre, en présence de $13 \text{ mg.l}^{-1} \text{ As}_2\text{O}_3$, la pente de Tafel reste égale à 120 mV/décade. Deux hypothèses sont envisageables pour rendre compte de la valeur anormale de la pente de Tafel (47) :

- le recouvrement de la surface par un oxyde

Deux barrières de potentiel sont déterminantes sur le plan cinétique. D'une part, les ions H^+ doivent vaincre l'énergie de la double couche électrochimique pour atteindre la surface oxydée. D'autre part, les électrons du métal doivent traverser l'oxyde jusqu'à l'interface métal - solution pour assurer la décharge des protons.

- l'existence d'une couche superficielle d'hydrure

La décharge des protons et la formation simultanée d'hydrure



peut être suivie de la réaction de désorption des atomes H adsorbés sur les hydrures



cette deuxième étape contrôlant la vitesse de la réaction de dégagement de l'hydrogène.

En l'absence de fissuration superficielle, la formation d'un hydrure apparaît peu probable car les travaux faisant mention de cette possibilité ont été effectués en présence d'arsenic et en général sur des alliages à plus haute teneur en nickel (1,48-52). En l'absence de caractérisation expérimentale d'un hypothétique oxyde superficiel formé dans le domaine cathodique, son existence pourrait être étayée par une considération thermodynamique : le domaine d'immunité du chrome métal étant inférieur à -1 V/E.C.S. (14), il n'est pas impossible d'exclure l'apparition d'un film de passivation (53). Le même désaccord entre résultats expérimentaux et considérations théoriques observé en milieu basique est en outre en faveur de cette hypothèse. De plus, la densité du courant critique de passivation est nettement plus faible après trois jours de maintien à -850 mV (90 au lieu de $250 \mu\text{A}/\text{cm}^{-2}$). Enfin, les valeurs expérimentales de l'ordre réactionnel associées aux pentes de Tafel anormales pourrait traduire l'intervention simultanée de plusieurs mécanismes de dégagement de l'hydrogène.

A -1200 mV/E.C.S., la fugacité de l'hydrogène, qui est liée à la surtension, devient suffisante, en milieu H_2SO_4 exempt de catalyseur d'hydrogénation, pour provoquer une fragilisation superficielle. La complexité des phénomènes d'absorption d'hydrogène est encore illustrée par l'absence d'une telle fragilisation en milieu HCl. La présence de traces d'arsenic dans l'acide H_2SO_4 pur ne semble pas l'origine de cette différence de comportement (54) : le % en As est inférieur à $0,000001$ dans l'acide sulfurique comme dans l'acide chlorhydrique.

En milieu NaOH de pH 13, la fissuration superficielle de l'austénite, inexistante à -1300 mV/E.C.S., est par contre mise en évidence quand la solution contient $13 \text{ mg.l}^{-1} \text{ As}_2\text{O}_3$. Elle n'apparaît pas dans le cas contraire.

Le désaccord entre les valeurs expérimentales et théoriques des couples $\beta_K - n$ en milieu basique proviennent probablement de couches d'oxyde superficielles à l'origine de l'existence d'une double barrière de potentiel (55) et de l'intervention simultanée de plusieurs mécanismes de dégagement de l'hydrogène.

CONCLUSION

Le double rôle d'inhibiteur de corrosion et de promoteur d'hydrogénation de l'arsenic trivalent vis-à-vis de l'acier inoxydable Z 06 CN 18-09 a été examiné en fonction de la microstructure, austénitique γ ou martensitique α' , obtenue respectivement par hypertrempe et par écrouissage de l'austénite à -196°C .

En milieu H_2SO_4 ($1 < \text{pH} < 2$), le logarithme de la densité du courant de corrosion, déterminé par extrapolation au potentiel de corrosion de la droite de Tafel caractéristique de la réaction de dégagement de l'hydrogène, varie linéairement avec le pH selon la loi suivante :

$$\log i_{\text{corr}}(\gamma) = - 3,7 - 0,9 \text{ pH}$$

$$\log i_{\text{corr}}(\alpha') = - 2,9 - 0,9 \text{ pH}$$

A l'erreur expérimentale près, la dissolution active de l'acier Z 06 CN 18-09 est d'ordre 1 par rapport à l'activité des ions H^+ , quelle que soit la microstructure. La vitesse de corrosion de la martensite α' apparaît légèrement supérieure à celle de l'austénite.

En milieu HCl , les ions Cl^- jouent un rôle d'activateur de la corrosion :

$$\log i_{\text{corr}}(\gamma) = - 3,8 - 0,5 \text{ pH}$$

L'électrodéposition de l'arsenic élémentaire à partir de l'arsenic trivalent - et non la réduction des protons - est le processus cathodique prédominant au potentiel de corrosion. Les valeurs plus élevées de la résistance de polarisation traduisent l'inhibition par l'arsenic de la corrosion des structures γ et α' . Les diagrammes d'impédance sont caractérisés par un seul arc capacitif attribué à l'association en parallèle de la capacité de double couche et de la résistance de transfert de charge. En accord avec les mesures de résistance de polarisation, les valeurs de la partie réelle résistive et de la partie imaginaire capacitive de l'impédance complexe sont plus grandes en présence d'arsenic et en milieu H_2SO_4 . Le dépôt d'arsenic élémentaire, caractérisé par spectrométrie de décharge lumineuse et spectroscopie ESCA, diminue la vitesse de corrosion en raison de sa très faible conductivité.

Les courbes de polarisation présentent une transition active - passive. En milieu H_2SO_4 contenant de l'arsenic, le pic d'activité de l'austénite, dont la hauteur est réduite, est déplacé vers les potentiels plus nobles. Par contre, en milieu HCl, le courant critique de passivation est plus élevé en présence de As_2O_3 . Dans ces conditions, la diminution de l'aptitude à la passivation n'est pas accompagnée d'une modification du potentiel critique de passivation.

L'addition de As_2O_3 (13 mg.l^{-1}) à la solution sulfurique entraîne la passivation de la martensite. En milieu HCl, l'application d'une surtension anodique provoque l'apparition d'une corrosion localisée (piqûres).

Cette différence de comportement anodique pourrait être attribuée à une variation de la morphologie du dépôt d'arsenic selon la microstructure et la nature de l'acide (13).

Le mécanisme de la réaction de dégagement de l'hydrogène a été déduit de la confrontation aux valeurs théoriques des valeurs expérimentales de la pente de Tafel β_K et de l'ordre réactionnel par rapport aux protons n . Le tableau suivant rassemble les valeurs des paramètres β_K et n en fonction des conditions expérimentales et rappelle les mécanismes correspondant aux différents couples $\beta_K - n$.

En l'absence d'arsenic trivalent en solution, il ressort :

- qu'en milieu H_2SO_4 , la réaction de dégagement de l'hydrogène procède, quelle que soit la microstructure γ ou α' , par transfert de charge rapide, avec adsorption des atomes d'hydrogène dans les conditions de l'isotherme de Langmuir conduisant à un fort recouvrement ($\theta_H \rightarrow 1$), suivi d'une étape lente de désorption électrochimique. Néanmoins, quand la courbe de polarisation cathodique est tracée dans le sens des potentiels croissants, les valeurs expérimentales $\beta_K - n$ relatives à la structure γ ne coïncident avec aucune des valeurs théoriques caractéristiques des divers mécanismes possibles.

- en milieu HCl, aucune conclusion n'est possible quant au mécanisme de la réaction de dégagement de l'hydrogène mis en jeu. L'austénite polarisée cathodiquement à partir du potentiel de corrosion, fait cependant exception. Dans ce cas, le mécanisme de la réaction de dégagement de l'hydrogène est identique à celui observé en milieu H_2SO_4 .

L'effet d'une addition de As_2O_3 se manifeste en milieu H_2SO_4 (ou HCl) par un changement du mécanisme de la réaction de dégagement de l'hydrogène sur l'acier inoxydable γ (ou α') quand la courbe de polarisation est tracée dans le sens des potentiels décroissants à partir du potentiel de dissolution : l'étape lente

Structure	Milieu	Polarisation	β_K^*	n	Mécanisme
Y	a	k	120	0,98	$1 + 2a(\theta_H \rightarrow 1)$
		K	150	0,50	N.I.
α'	a	k	120	0,95	$1 + 2a(\theta_H \rightarrow 1)$
		K	120	1,07	$1 + 2a(\theta_H \rightarrow 1)$
Y	b	k	120	0,94	$1 + 2a(\theta_H \rightarrow 1)$
		K	150	0,50	N.I.
α'	b	k	170	0,50	N.I.
		K	170	0,70	N.I.
Y	A	k	30	1,99	$1 + 2b(\theta_H < 1)$
		K	120	0,92	$1 + 2a(\theta_H \rightarrow 1)$
α'	A	k	60	0,91	$1 + 2b(\theta_H < 1)$
		K	150	0,87	N.I.
Y	B	k	30	1,99	$1 + 2b(\theta_H < 1)$
		K	120	1,03	$1 + 2a(\theta_H \rightarrow 1)$
α'	B	k	60	0,92	$1 + 2b(\theta_H < 1)$
		K	120	0,50	N.I.
Y	c	k	100	0,35	N.I.
		K	150	0,25	N.I.
α'	c	k	70	0,48	$1 + 2a(\theta_H < 1)$
		K	120	0,30	N.I.
Y	C	k	70	0,50	$1 + 2a(\theta_H < 1)$
		K	130	0,40	N.I.
α'	C	k	120	0,25	N.I.
		K	130	0,50	N.I.

* mV/décade

a : H_2SO_4 ; b : HCl ; A,B : H_2SO_4 (A) ou HCl (B) + $13 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ As}_2\text{O}_3$

k : $Ec \rightarrow K$, K : $K \rightarrow A$

c : NaOH ; C : NaOH + $13 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

1 : $H_3O^+ + e^- \rightarrow H \text{ ads.} + H_2O$ étape rapide

2a : $H \text{ ads.} + H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2 + H_2O$ étape cinétiquement déterminante

2b : $2 H \text{ ads} \rightarrow H_2$ étape cinétiquement déterminante

N.I. mécanisme non identifiable à partir des valeurs $\beta_K - n$



devient la recombinaison atomique. Les valeurs de la pente de Tafel, 30 (γ) et 60 (α') mV/décade, peuvent traduire une adsorption des atomes H selon des conditions d'isotherme et des taux de recouvrement différents. Par contre, le mécanisme (décharge rapide - désorption électrochimique lente) n'est pas modifié quand la courbe de polarisation est tracée dans le sens des potentiels croissants depuis le domaine cathodique.

En milieu basique, la désorption électrochimique est, comme en milieu acide (tracé E corr \rightarrow K), l'étape cinétiquement déterminante la plus probable sur la structure α' ou sur l'austénite γ (mais uniquement en présence d'arsenic). Le taux de recouvrement de la surface par l'hydrogène est plus faible en milieu alcalin. Dans la plupart des cas, les résultats acquis en milieu alcalin ne permettent pas de conclure sur la prépondérance de l'un ou l'autre des processus possibles pour la réaction de dégagement de l'hydrogène. L'écart assez important entre les valeurs expérimentales et théoriques de la pente de Tafel et de l'ordre réactionnel résulte vraisemblablement de la présence d'un oxyde qui introduit une barrière de potentiel supplémentaire entre le métal et la solution et de l'intervention éventuelle de plusieurs mécanismes concurrents.

En milieu H_2SO_4 contenant de l'arsenic trivalent, l'application d'une surtension cathodique relativement faible à la structure austénitique provoque une fissuration superficielle. L'arsenic élémentaire déposé à la surface de l'alliage favorise la réaction d'absorption d'hydrogène par inhibition de la réaction de désorption électrochimique et par diminution de l'énergie de liaison de l'hydrogène monoatomique adsorbé.

Ce travail a mis en évidence l'importance du choix des conditions de polarisation sur la cinétique de la réaction de dégagement de l'hydrogène, même en l'absence de promoteur d'hydrogénation. Dès lors, le calcul de la fugacité d'hydrogène nécessaire à la propagation d'une fissure ou à la formation des produits de déformation (notamment la martensite ϵ) induits par l'hydrogénation s'avère aléatoire ou impossible. En effet, l'évaluation de cette fugacité critique en fonction de la surtension d'hydrogène implique non seulement la détermination de l'étape cinétiquement déterminante de la réaction de dégagement de l'hydrogène, mais aussi la connaissance d'un certain nombre de constantes ou à défaut l'application d'approximations dont la validité est contestable. La réaction de formation de l'hydrogène moléculaire doit en particulier être unique et ne pas changer en fonction du potentiel. Certains couples $\beta_K - n$ ne coïncidant pas avec les valeurs théoriques correspondant aux divers mécanismes possibles, l'intervention simultanée de plusieurs mécanismes n'est pas à exclure.

Cette étude confirme par ailleurs que les films superficiels, susceptibles de modifier le taux de recouvrement et l'énergie de la liaison entre le métal et l'hydrogène adsorbé, jouent un rôle déterminant dans le processus d'hydrogénation et de fragilisation.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) H. CORIOU, L. GRALL, A. BESNARD, G. PINARD - LEGRY. Chargement en hydrogène d'un alliage austénitique à haute teneur en nickel.
- 2) J.P. BRICOUT, R. MISSIAEN, C. MORIAMEZ. Etude de la susceptibilité à l'hydrogène d'un acier inoxydable écroui à structure $\alpha' + \gamma$. Mémoires et Etudes Scientifiques de la Revue de Métallurgie. Juin 1980, p. 729 - 741.
- 3) J. GALLAND, P. AZOU, P. BASTIEN. Influence des conditions de chargement électrolytique en hydrogène sur la détérioration macroscopique du fer et des aciers. Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie, LXIII, n° 12, 1966, p. 1017 - 1023.
- 4) L. PERALDO BICELLI, C. ROMAGNANI, M.T. ROSANIA. Hydrogen evolution reaction on ferritic stainless steel. Journal de Chimie Physique 74, n°5, 1977, p. 529 - 53
- 5) L. PERALDO BICELLI, C. ROMAGNANI. Réaction de dégagement de l'hydrogène sur l'acier inoxydable austénitique. Journal de Chimie Physique, 72, n°9, 1975, p. 975 - 980.
- 6) L. PERALDO BICELLI, C. ROMAGNANI, M. ROSANIA, Hydrogen evolution reaction on martensitic stainless steel. Journal de Chimie Physique 73, n°7 - 8, 1976, p. 783.
- 7) J.C. BAVAY, P. DAMIE, M. TRAISNEL, K. VU QUANG
Métaux - Corrosion - Industrie (1980) n° 661, p. 269
- 8) J.O'M BOCKRIS, S. SRINIVASAN, Fuel Cells Mc Graw-Hill, N.Y., 1969
- 9) B.E. CONWAY. Theory and principles of electrode processes. The Ronal Press Co., N.Y., 1965.

- 10) B.E. CONWAY, M. SALOMON., *Electrochim. Acta*, 9, 1964, p. 1599.
- 11) R.M. HUDSON, G.L. STRAGAND. *Corrosion*, 18, 259 (1962).
- 12) V. QUARANTA CABRAL, V.L.R.K. RODRIGUES. Effet de l'hydrogène cathodique sur la corrosion d'aciers inoxydables type AISI - 420 et A.I.S.I. - 316 dans des solutions sulfuriques contenant As_2O_3 . Deuxième congrès international : hydrogène dans les métaux 6/11 / VI / 1977.
- 13) R.D. MAC CRIGHT, R.W. STAEHLE. Effect of arsenic upon the Entry of Hydrogen into Mild Steel as determined at Constant Electrochemical Potentiel. *J. Electrochem. Soc : Electrochemical Science and Technology* - May 1974.
- 14) J. VAN MUYLDER, M. POURBAIX. Comportement chimique de l'arsenic. Diagrammes d'équilibres tension - pH du système As - H_2O à 25°C. Rapport technique RT 46 of CEBELCOR - Février 1957.
- 15) M. SMIALOWSKI. Effect of Electrolytic Charging Conditions of Hydrogen Penetration and Embrittlement of Various Steel.
- 16) B.G. ATEYA, F.M.A. ELNIZAMY. *Corrosion Science*, 1980, vol. 20, p. 461.
- 17) L. MEITES. *Polarographic Techniques. Second Solution. Interscience Publishers John WILEY and Sons, Inc., New-York (1965) - p. 217.*
- 18) L. MEITES. *JACS*, 76 - 23 - 5927 (1954)
- 19) J. ARNOLD, R. JOHNSON, *Chem. Ind. (London)* 1967 (38) 1602
- 20) D.A. EVEREST, G.W. FINCH. *J. Chem. Soc.* 1955, p. 704 - 7
- 21) A.P. TOMILOV, N.E. CHOMUTOV. *Encyclopedia of Electrochemistry of the elements*, p. 27, Editor A.J. BARD.
- 22) R. BERNERON, J.C. CHARBONNIER. *Corrosion*, 1980, 20; p. 899

- 23) M. ROTMAN, Spectra 2000, 1980, n° 62, p. 54
- 24) R. OLTRA, J.C. COLSON, A. DESESTRET, J. Microsc. Spectrosc., Electron, vol.6, 1981, 503 - 511.
- 25) J. TALBOT. Les méthodes modernes de caractérisation des surfaces métalliques et leurs applications à l'étude des phénomènes de corrosion - Oberfläche - Surface, 18, Jahrgang 1977, Heft 2, p. 33 - 40.
- 26) P. ABELARD, Y. GABIS. Principe et applications de la méthode ESCA. L'actualité chimique. Octobre 1975.
- 27) F. MANSFELD. Advances in Corrosion Science and Technology. Plenum Press, 1976, vol. 6, p. 216.
- 28) K. VU QUANG. Journée d'Etudes du Centre français de la Corrosion, Lyon, 5 Mars 1980, Publication CEFRACOR.
- 29) M. KEDDAM, Journée d'études du centre français de la corrosion, Lyon, 5 Mars 1980, Publication CEFRACOR.
- 30) K. HLADKY, L.M. CALLOW, J.L. DAWSON, Br. Corros., 1980, vol. 15, n°1, p. 20.
- 31) H. TAKENOUTI, thèse, Paris, 1971.
- 32) W.L. LORENZ, F. MANSFEL, Corrosion Science, 1981, vol. 21, p. 647.
- 33) A. BONNEL, F. DABOSI, C. DESCOUIS, M. DUPRAT, M. KEDDAM, B. TRIBOLLET, J. Electrochem. Soc., 1983, vol. 130, n° 4, p. 753.
- 34) G. WRANGLER. J. Electrochem. Soc., 1961, vol. 108, n°11, p. 1069.
- 35) J.P. BRICOUT. Rapport de fin d'étude D.G.R.S.T., section Matériaux, décision d'aide n° 81 P 0715, novembre 1982
- 36) J. CHENE, Y. SEHU, M. AUCOUTURIER, 19 èmes Journées des Aciers Spéciaux, Mai 1980, Saint-Etienne.

- 37) Y. SHEHU. Thèse Docteur-Ingénieur, Orsay, Juillet 1981.
- 38) C. DAGBERT, M.J. GALLAND, L. HYSPECKA. Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie, Septembre 1981.
- 39) T. KITAMURA, C. IWAKURA, H. TAMURA. Electrochimica Acta, 1982, vol. 27, n° 12, p. 1723.
- 40) C.D. KIM, B.E. WILDE. J. Electrochem. Soc., 1971, vol. 118, n°2, p. 202.
- 41) H.J. FLITT, J.O'M. BOCKRIS. Proceeding Electrochem. Society's 160 th Meeting 11-16 Oct. 1981, Denver, Colorado.
- 42) H.W. SALZBERG, B. GOLDSCHMIDT. J. Electrochem. Soc., 1960, vol. 107, n°4, p. 348.
- 43) J. O'M BOCKRIS, P.K. SUBRAMANYAN. Electrochimica Acta, 1971, vol. 16, p. 216.
- 44) J. O'M BOCKRIS, P.K. SUBRAMANYAN. J. Electrochem. Soc., 1971, vol. 118, n°7, p. 1114.
- 45) T. ZAKROCZYMSKI, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, M. SMIALOWSKI. Werkstoffe und Korrosion, 1976, 27, p. 625.
- 46) J.P. FRAYRET, F. DEL REY, A. MOREAU, J.A. PETIT. Métaux-Corrosion-Industrie, Décembre 1976, p. 426.
- 47) J.A. PETIT. Thèse Docteur ès-sciences, Toulouse, Octobre 1975
- 48) K. KAMACHI. Trans. ISIJ, 1978, vol. 18, p. 485.
- 49) D.A. VAUGHAN, D.I. PHALEN, C.L. PETERSON, W.K. BOYD. Corrosion, 1963, 19, p. 315.
- 50) Y. SAKAMOTO, H. KATAYAMA. 3e Congrès International "Hydrogène et Matériaux". Paris, 1982, vol.1, D9, P. 359.

51) J. SAGA, S. MIYATA. Transactions ISIJ, 1978, vol. 18, p. 206.

52) E. LUNARSKA-BOROWIECKA, N.F. FIORE. Metallurgical Transaction, 1981, volume 12A, p. 101.

53) H. VANDER POORTEN. Electrochemica Acta, 1965.

54) M. POUILLARD. Compte rendu des Discussions. Journée des Aciers Spéciaux dans les Arts Chimiques. 12 Novembre 1980, Paris.

55) R.E. MEYER, J. Electrochem. Soc., 1960, vol. 107, p. 847.



RESUME

Le double rôle d'inhibiteur de corrosion et de promoteur d'hydrogénation de l'arsenic trivalent vis-à-vis de l'acier inoxydable Z 06 CN 18-09 (type 304) a été examiné en milieu acide (H_2SO_4 et HCl) en fonction de la microstructure de l'alliage, austénite γ ou martensite α' , obtenue respectivement par hypertrempe et par écrouissage de l'austénite à $-196^\circ C$.

Le mécanisme de la réaction de dégagement de l'hydrogène, déduit des valeurs de la pente de la droite de Tafel et de l'ordre de la réaction électrochimique par rapport aux protons, apparaît différent suivant que le dépôt d'arsenic élémentaire à la surface de l'alliage a lieu en l'absence de potentiel imposé ou en présence d'une polarisation cathodique.

Le dépôt cathodique d'arsenic élémentaire favorise l'absorption d'hydrogène par l'austénite et, par suite, la fissuration superficielle par inhibition de la réaction de désorption électrochimique de l'hydrogène monoatomique adsorbé.

Mots-clefs : acier inoxydable (austénite - martensite)
inhibiteur de corrosion (arsenic)
fragilité à l'hydrogène