
RÉPUBLIQUE DU SÉNÉGAL



ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE THIÈS

PROJET DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGÉNIEUR DE CONCEPTION

TITRE

INFLUENCE DE LA TEMPÉRA-
TURE SUR LA CORROSION ELEC-
TROCHIMIQUE DES ACIERS.

DATE : MAI 1988

AUTEUR : Kasereka VIVALYA
DIRECTEUR : Sana FATY
CO-DIRECTEUR : —

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU I- Relations entre la valeur du potentiel d'électrode du fer, E et la direction des réactions électrochimiques ayant lieu dans une solution aqueuse de pH=7 contenant 0,06ppm/l.	9
TABLEAU II- Paramètres $\alpha(T)$ et $\beta(T)$ de la chaleur spécifique des espèces ioniques d'après Criss et Cobble.	32
TABLEAU III- Meilleures valeurs des chaleurs spécifiques molaires pour quelques ions.	33
TABLEAU IV- Données disponibles de $\mathcal{N}_{25^{\circ}C}$, $S_{25^{\circ}C}$, $\bar{C}_p(T)$ des espèces participant au système fer-eau.	35
TABLEAU V- Valeurs calculées de ΔG_T° à différentes températures du système fer-eau.	39
TABLEAU VI- Données thermodynamiques utilisées pour le calcul du diagramme potentiel-pH du système Ni-eau.	44
TABLEAU VII- Valeurs de E_T° calculées selon la méthode de Criss et Cobble pour le Ni.	46

LISTE DES FIGURES

Figure 1-	Diagramme d'équilibre de l'eau. Milieux acides, alcalins, oxydants et réducteurs.	7
Figure 2-	Diagramme d'équilibre tension-pH du système fer-eau en considérant les oxydes Fe_3O_4 et Fe_2O_3 à 25°C.	11
Figure 3-	Circonstances théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation du fer ($Fe - Fe_2O_3, Fe_3O_4 - eau$).	12
Figure 4-	Diagramme d'équilibre tension-pH du système fer-eau en considérant les corps $Fe, Fe(OH)_2, Fe(OH)_3$	12
Figure 5-	Circonstances théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation du fer ($Fe - Fe(OH)_2, Fe(OH)_3 - eau$).	13
Figure 6-	Diagramme d'équilibre tension-pH du système Ni-eau à 25°C	15
Figure 7-	Circonstances théoriques de corrosion, d'immunité, et de passivation du nickel (solution non chlorurée).	15
Figure 8-	Diagramme d'équilibre tension-pH du système Cr-eau à 25°C en solution non chlorurée, en considérant l'espèce $Cr(OH)_3$	18
Figure 9-	Circonstances théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation du Cr à 25°C	18
Figure 10-	Diagramme d'équilibre tension-pH du système Cr-eau à 25°C en solution non chlorurée, en considérant l'oxyde anhydre Cr_2O_3	19
Figure 11-	Circonstances théoriques de corrosion, d'immunité, et de passivation du Cr à 25°C	19
Figure 12-	Diagramme d'équilibre tension-pH du système Cr-eau à 25°C en solutions chlorurées, en considérant $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$	20

Figure 13-	Circonstances théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation du Cr à 25°C	20
Figure 14-	Diagramme de SCHAEFFLER	25
Figure 15-	Diagramme conventionnel potentiel-pH à 25°C du fer en considérant Fe, Fe_3O_4, Fe_2O_3	40
Figure 16-	Diagramme potentiel-pH construit à 60°C selon la méthode de Criss et Cobble	40
Figure 17-	Diagramme potentiel-pH construit à 100°C du Fe.	41
Figure 18-	Diagramme potentiel-pH construit à 150°C du Fe.	41
Figure 19-	Diagramme potentiel-pH construit à 200°C du Fe.	42
Figure 20-	Circonstances théoriques de corrosion, de passivation et d'immunité du Fe (a) à 25°C; (b) à 200°C	42
Figure 21-	Diagrammes d'équilibre potentiel-pH du nickel à (a) 25°C; (b) 100°C; (c) 200°C; (d) 300°C	47
Figure 22-	Schéma d'un montage potentiostatique à 2 électrodes.	56
Figure 23-	Schéma de principe d'un potentiostat.	56
Figure 24-	Courbe potentiel-intensité(j) du fer dans un milieu H_2SO_4 , 1N; pH=1,4 à 25°C	59
Figure 25-	Courbe potentiel-intensité du fer dans un milieu H_2SO_4 , 1N; pH=1,4 à 60°C	60
Figure 26-	Courbe potentiel-intensité du fer dans un milieu KOH, 1N; pH=13,6 à 25°C	61
Figure 27-	Courbe potentiel-intensité du fer dans un milieu KOH, 1N; pH=13,6 à 60°C	62

REMERCIEMENT

Je tiens à exprimer tout d'abord ma profonde gratitude à mon directeur de projet, m. Sana FATY, professeur à l'E.P.T., pour avoir accepté la direction scientifique de ce travail; et aussi pour sa disponibilité constante, sa patience, sa compétence et la confiance qu'il n'a cessé de témoigner à mon égard.

Mes remerciements vont également à A. THIAW, technicienne de laboratoire de chimie pour son dévouement et sa contribution dans la partie expérimentale du présent travail.

SOMMAIRE

Plusieurs méthodes utilisées pour les essais de corrosion sont basées sur la mesure du potentiel d'électrode. Les relations qui existent entre les divers constituants antagonistes (métal-milieu corrosif) dépendent du potentiel de l'électrode. Le manque de données thermodynamiques relatives aux équilibres électrochimiques aux températures élevées fait que la plupart des diagrammes d'équilibre connus peuvent seulement rendre compte du comportement des matériaux à la température ambiante (25°C).

Or beaucoup de cas importants de corrosion ont lieu à haute température et il est particulièrement intéressant de connaître l'influence de ce facteur sur les diagrammes potentiel-pH.

Nous nous proposons dans le cadre de ce travail d'établir la carte de distribution potentiel-pH des systèmes fer-eau, nickel-eau, en fonction de la température. Cette démarche est souvent un préalable à la conception de nombreuses installations industrielles.

Ainsi dans ce mémoire, il a été question de :

- faire l'étude d'établissement des diagrammes d'équilibre thermodynamique de Pourbaix à 25°C des éléments majeurs entrant dans l'élaboration des aciers inoxydables (Fe, Cr, Ni);

- étudier l'influence de la température sur les diagrammes d'équilibre potentiel-pH en établissant ces diagrammes pour le fer et le nickel à des températures supérieures à 25°C. A ce niveau, nous nous sommes inspirés de la méthode de Criss et Cobble dite "principe de correspondance des entropies ioniques";

- faire des expériences sur un acier doux non traité thermiquement en utilisant la méthode potentiocinétique pour confirmer les prévisions données par les diagrammes potentiel-pH du fer.

INTRODUCTION

L'excellent tenue à la corrosion des aciers et alliages inoxydables permet de plus en plus de généraliser leur emploi dans la grande industrie chimique et nucléaire. Ces matériaux fournissent en effet depuis environ une soixantaine d'années, la solution à d'innombrables problèmes de corrosion et interviennent en quantité importante dans la construction de nombreuses installations modernes.

Dans l'ensemble, les aciers et alliages inoxydables donnent satisfaction sur le plan de la corrosion généralisée même dans les conditions d'utilisation relativement sévères qui résultent des températures d'utilisation relativement élevées. Il n'en est pas de même en ce qui concerne leur résistance aux corrosions localisées. Les utilisateurs ont reconnu que ces matériaux sont sensibles à diverses formes de corrosion localisée dont la plus préoccupante demeure la corrosion fissurante sous tension.

Face à cette forme de dégradation, aucun matériau même parmi les aciers inoxydables n'offre une garantie absolue.

Parmi les facteurs qui déclenchent les diverses formes de corrosion, on peut noter: - le potentiel électrochimique

- le pH

- la température.

Fondamentalement les phénomènes de corrosion peuvent être décrits à l'aide de ces trois paramètres auxquels il convient d'ajouter ceux qui concernent plus spécifiquement le métal: composition chimique, état structural, état de contrainte.

Ce mémoire examine sous forme bibliographique le rôle des trois premiers facteurs à travers les diagrammes d'équilibre potentiel-pH établis par Pourbaix dont le principe d'établissement sera d'abord décrit, et l'interprétation

de la corrosion du fer et des éléments constitutifs des aciers inoxydables sera tentée. Cette interprétation sera confrontée à l'épreuve de l'expérience à l'aide d'une unité potentiocinétique dont l'école polytechnique est maintenant dotée.

En ce qui concerne la température, il sera nécessaire avant d'examiner son effet, d'établir d'autres diagrammes à diverses valeurs de ce paramètre.

Il faut pour cela disposer des valeurs des potentiels chimiques des espèces chimiques à ces températures, et à défaut des valeurs d'autres paramètres thermodynamiques.

Chapitre I

ETABLISSEMENT DES DIAGRAMMES D'EQUI-

LIBRE THERMODYNAMIQUES DE POURBAIX A 25°C

Chapitre I- ETABLISSEMENT DES DIAGRAMMES D' EQUILIBRES

THERMODYNAMIQUES DE POURBAIX A 25°C

I.1- Introduction

Un des aspects de la corrosion d'un métal est sa complexité liée en fait à une multitude de circonstances de dégradation qui sont elles mêmes la conséquence de nombreuses réactions chimiques et/ou électrochimiques pouvant se manifester dans des conditions variées. Certaines de ces réactions sont par ailleurs contrôlées par le pH et/ou la tension tandis que d'autres n'en dépendent pas.

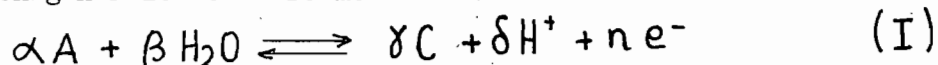
Afin d'examiner les diverses circonstances de dégradation des métaux -et ce, dans un but pratique- Pourbaix⁽¹⁾ a proposé de rassembler sous forme de diagrammes potentiel-pH, les conditions d'équilibre de toutes les réactions chimiques et électrochimiques susceptibles de se produire dans un système (métal-milieu) donné. Nous présentons dans ce chapitre le principe d'établissement de ces diagrammes.

I.2- Principe d'établissement des diagrammes

En fait, POURBAIX a fait usage des données thermodynamiques classiques pour établir les relations tension-pH nécessaires à l'édification des diagrammes.

Une présentation peut en être faite comme suit:

Soit une réaction générale de la forme



L'activité des différentes espèces réactionnelles représentant leur concentration corrigée du fait d'interactions de tous ordres, l'équation de NERNST peut s'écrire sous la forme:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log \frac{(a_C)^{\gamma} (a_{H^+})^{\delta}}{(a_A)^{\alpha} (a_{H_2O})^{\beta}} \quad (1)$$

où E est le potentiel d'équilibre dans les conditions effectives de la réaction

E° , le potentiel standard

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sont les coefficients stoechiométriques.

Le potentiel standard E° est lié à la variation d'enthalpie libre ΔG° par :
Standard

$$\Delta G^\circ = n F E^\circ$$

où F est la constante de FARADAY

n , le nombre d'électrons libres mis en jeu au cours de la réaction.

Si $n=0$, la réaction est chimique et non électrochimique ($n \geq 1$)

En définissant le pH par $\text{pH} = -\log(a_{H^+})$ et en prenant $(a_{H_2O}) = 1$, l'équation (1) devient à 25°C

$$E = \frac{\Delta G^\circ}{nF} + \frac{0,0591}{n} \log \frac{(a_C)^\delta}{(a_A)^\alpha} - \frac{\delta}{n} (0,0591) \text{pH} \quad [2]$$

Un certain nombre de travaux donnent les valeurs des potentiels chimiques standards de nombreuses espèces chimiques.

La donnée de ces paramètres permet de déterminer la variation d'enthalpie libre standard ΔG° pour la plupart des réactions. Par conséquent le premier terme est une constante dans l'équation (2) qui relie la tension au pH.

On peut donc tracer la courbe $E = f(\text{pH})$ à condition de disposer également du terme logarithmique.

Si les valeurs de (a_C) et (a_A) sont connues (ou fixées), le deuxième terme devient une constante. De sorte qu'on peut tracer un faisceau de courbes $E = f(\text{pH})$ chacune correspondant à une valeur précise du rapport $\frac{(a_C)^\delta}{(a_A)^\alpha}$

Les trois types de droites grâce auxquelles on peut construire les diagrammes d'équilibre électrochimique sont en définitive celles qui représentent les cas limites suivants:

a/ -Réaction entre une substance solide et une substance dissoute dans l'eau avec les ions hydrogène, sans les électrons libres (réaction chimique):

la droite est verticale c.à.d. indépendante du potentiel.

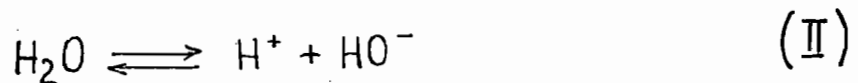
(quand $n = 0$ la pente de la droite est égale à l'infini)

b/- Réaction entre une substance solide et une substance dissoute dans l'eau avec des électrons libres mais sans les ions hydrogène (réaction électrochimique sans H^+): la droite est horizontale, c.à.d. indépendante du pH (quand $\delta = 0$, la pente est égale à zéro).

c/- Réaction entre une substance solide et une substance dissoute en présence d'électrons libres et d'ions hydrogène (réaction électrochimique avec H^+): la droite est oblique de pente $-\frac{\delta}{n} (0,0591)$.

Le tracé de ces trois types de droites sur un diagramme potentiel/pH, fait apparaître les domaines, soit de stabilité, soit d'activité de chaque élément.

Par ailleurs, on sait que l'eau est un solvant qui peut se dissocier en ions H^+ et en ions HO^- selon la réaction équilibrée



dont la constante d'équilibre vaut à 25°C

$$K = (H^+)(HO^-) = 10^{-14}$$

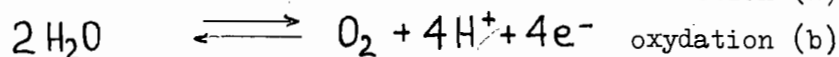
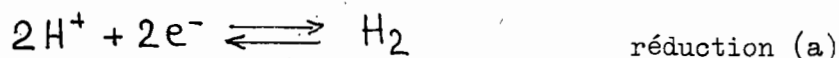
En posant $pH = -\log (H^+)$ on a pour :

$$pH = 7,00 \quad (H^+) = (HO^-) \quad \text{solutions neutres}$$

$$pH < 7,00 \quad (H^+) > (HO^-) \quad \text{solutions acides}$$

$$pH > 7,00 \quad (H^+) < (HO^-) \quad \text{solutions alcalines}$$

De même, l'eau et ses constituants ioniques peuvent être réduits avec dégagement d'hydrogène ou oxydés avec dégagement d'oxygène selon les réactions électrochimiques:



Les tensions d'équilibre de ces réactions dépendent du pH et des pressions des gaz.

A 25°C et sous une atmosphère, elles s'expriment par :

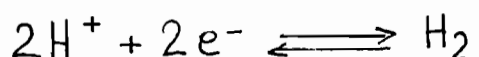
$$E_{0a} = 0,000 - 0,0591 \text{ pH}$$

$$E_{0b} = 1,228 - 0,0591 \text{ pH}$$

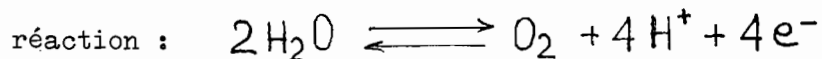
Les droites $E = f(\text{pH})$ ont même pente (-0,059).

La région comprise entre ces lignes délimitent le domaine de stabilité de l'eau sous 1 atm.

En dessous de la ligne (a) il y a décomposition de l'eau selon la réaction



Au dessus de la ligne (b), l'eau se décompose par oxydation selon la



On peut donc définir aussi la neutralité de l'eau en terme d'oxydo-réduction suivant les valeurs de la tension d'équilibre et des pressions des gaz.

En définitive les caractéristiques de neutralité définies ci-dessus permettent de diviser le diagramme tension/pH de l'eau en quatre régions (figure 1):

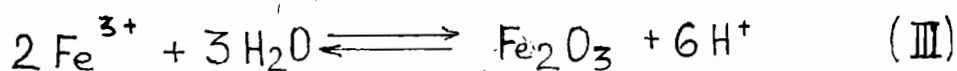
- en haut à gauche : milieux oxydants et acides
- en haut à droite : milieux oxydants et alcalins
- en bas à gauche : milieux réducteurs et acides
- en bas à droite : milieux réducteurs et alcalins .

Le diagramme d'équilibre de n'importe quel métal en solution aqueuse doit tenir compte de celui de l'eau.

Ce dernier est résumé par les traits en pointillés (a) et (b) que l'on voit sur tous les diagrammes .

Dans le cas particulier du fer , on a plus précisément :

a/- cas du système constitué d'une substance solide et d'une substance dissoute, en présence d'ions hydrogène mais en absence d'électrons libres :



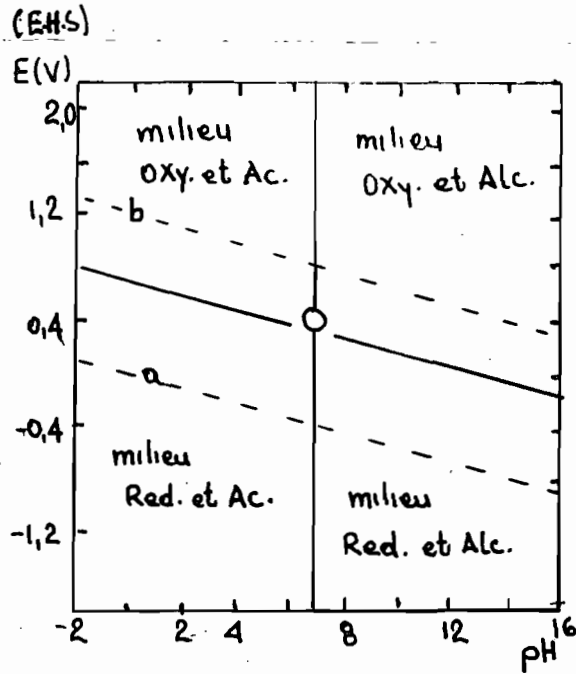


Figure 1. -Diagramme d'équilibre de l'eau

Milieus acides, alcalins, oxydants et réducteurs

On suppose (a_{H_2O}) et $(a_{Fe_2O_3})$ sont égaux à 1, (référence constituant pur)

On a alors :

$$K = \frac{(a_{H^+})^6}{(a_{Fe^{3+}})^2} \quad [3]$$

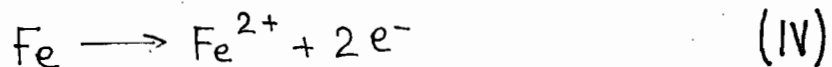
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad [4]$$

A $T = 25^\circ C$, les équations (3) et (4) conduisent à :

$$\log (Fe^{3+}) = 0,72 - 3pH \quad [5]$$

Pour une valeur de $(a_{Fe^{3+}}) = 10^{-6}$ et un pH de 1,76, nous obtiendrons une droite verticale sur le diagramme de POURBAIX.

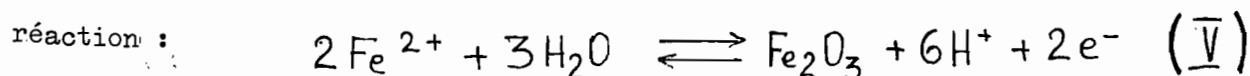
b/- cas du système constitué d'une substance solide et d'une substance dissoute faisant intervenir des électrons, mais sans ions H^+ :



$$K = (a_{Fe^{2+}}) \quad [6]$$

En utilisant l'équation (2) et les données thermodynamiques, on calcule $E = -0,617$ volt pour $(a_{Fe^{2+}}) = 10^{-6}$. On obtient une droite horizontale sur le diagramme de POURBAIX.

c/- cas du système constitué d'une substance solide et d'une substance dissoute en présence d'électrons libres et d'ions hydrogène ; soit la



La constante d'équilibre est :

$$K = \frac{(a_{H^+})^6}{(a_{Fe^{2+}})^2} \quad [7]$$

Celle-ci reportée dans l'équation (2) donne en admettant que $(a_{Fe^{2+}}) = 10^{-6}$ une valeur du potentiel égale à $(1,0826 - 0,1773pH)$.

Sur le diagramme de la figure 2 ,les droites 20- 23- 13 représentent respectivement les réactions des précédents .

CAS

I.3- Importance de la mesure du potentiel d'électrode dans

les essais de corrosion et ses applications

Plusieurs méthodes électrochimiques en usage en matière de corrosion utilisent pour les essais ,la mesure du potentiel d'électrode .

Comme le montre le diagramme de la figure 2 ,les relations qui existent entre les divers constituants Fe , Fe^{2+} , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 ; H_2O , H_2 et O_2 dans le cas du système $Fe - H_2O$ à $25^\circ C$ dépendent du potentiel d'électrode .

Le diagramme de la figure 3 établit les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation ; les limites du domaine d'immunité étant celles où la concentration en ions fer en solution est inférieure à 10^{-6} mole .

Si l'on considère le cas du fer Fe , partiellement couvert par Fe_2O_3 , immergé dans une solution aqueuse naturelle (contenant 10^{-6} mole de Fe par litre)

de pH = 7 ,il est indiqué sur le tableau I que le sens des réactions dépend du potentiel imposé à l'électrode .

	$\text{Fe} / \text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	$\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e^-$	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_2\text{O}_3$ $2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e^-$	$\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$ $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$
1. $E < -0,6\text{V}$	réduction	réduction	réduction	réduction
2. $0,6 < E < -0,4\text{V}$	oxydation	réduction	réduction	réduction
3. $-0,4 < E < -0,2\text{V}$	oxydation	oxydation	réduction	réduction
4. $-0,2 < E < 0,8$	oxydation	oxydation	oxydation	réduction
5. $0,8\text{V} < E$	oxydation	oxydation	oxydation	oxydation

TABLEAU I. Relations entre la valeur du potentiel d'électrode du fer, E et la direction des réactions électrochimiques ayant lieu dans une solution aqueuse de pH=7 contenant 0,06 ppm/litre .

Sur ce tableau il apparait que pour les potentiels d'électrode inférieures à -0,6 volt/E.H.S.(région 1),l'ensemble des réactions prend la direction de la réduction . Par conséquent, le fer est dans le domaine d'immunité et reste non corrodé .

En présence d'ions ferreux dans la solution ou d'ions ferrique à la surface du métal , seules les réactions de réduction sont possibles. Par ailleurs il y aura réduction de l'eau en hydrogène et réduction de l'oxygène présent dans la solution avec formation d'eau .

En définitive ,la protection cathodique du métal aura lieu par évolution de H_2 .

Pour les potentiels d'électrode situés entre -0,6 et -0,4 volt(région 2),la corrosion du fer est contrôlée par l'évolution de l' H_2 , par la dissolution de l'oxyde ferrique et par la réduction de l'oxygène .

Ce dernier cas et les cas suivants correspondent aux conditions normales de

corrosion du fer ,sans apport d'énergie externe .

Dans le cas où le potentiel d'électrode se situe entre $-0,4$ et $-0,2$ volt (région 3), la corrosion aura lieu sans évolution de H_2 .

A potentiel supérieur à $-0,2$ volt (région 4 et 5), le fer est couvert par l'oxyde ferrique qui assure la passivation à condition que la couche d'oxyde soit suffisamment adhérente . Dans le cas contraire, c.à.d. si l'oxyde n'est pas parfaitement adhérent ou encore s'il est poreux, la protection ne couvre qu'une partie de la surface du métal .La passivation est alors partielle et le métal subit une corrosion localisée, cause de graves dommages .

A $E > 0,8$ volt il y a oxydation de l'eau avec dégagement d'oxygène sur l'électrode métallique .

I.4- Les diagrammes d'équilibre des éléments Fe , Cr , Ni .

a/- Diagramme tension-pH du fer

C'est sur la base des considérations ci-dessus que POURBAIX propose deux diagrammes d'équilibre pour le système fer-eau en ne considérant comme corps solides que Fe , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 d'une part; Fe , $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$ d'autre part . Dans les deux cas ,la corrosion du fer en milieu acide se produit dans un domaine de potentiel et pH sensiblement identique .

Par contre ,la corrosion du fer par le milieu alcalin se produit dans le premier cas dans un domaine triangulaire compris entre les potentiels $-1,2$ et $-0,8$ volt/E.H.S et à des pH supérieurs à 14 ,domaine à l'intérieur duquel la solubilité du fer sous la forme $HFeO_2^-$ peut être notable (figure 2) .

Dans le second cas (figure 4 et 5) la zone d'attaque est un peu plus étendue et comprise à $pH > 12,5$ entre les potentiels $-1,2$ et $-0,4$ volt/E.H.S .

Ainsi il apparait très clairement sur les deux diagrammes d'équilibre pour un pH suffisamment élevé, le fer peut se dissoudre dans une certaine gamme de potentiels qui s'élargit lorsque le pH augmente .

Expérimentalement on peut donc s'attendre à ce que par accroissement du potentiel

le fer traverse une zone de corrosion rapide liée à l'existence de la forme dissoute HFeO_2^- , puis une zone de corrosion plus lente correspondant à la formation de produits solides susceptibles de passiver l'électrode .

Notons que le diagramme Fe - H_2O indique que dans le domaine de pH élevés ($\text{pH} > 13$) le fer se corrode à potentiel libre dès qu'il est en milieu alcalin et que la vitesse de corrosion croît avec l'augmentation de la concentration du milieu corrosif .

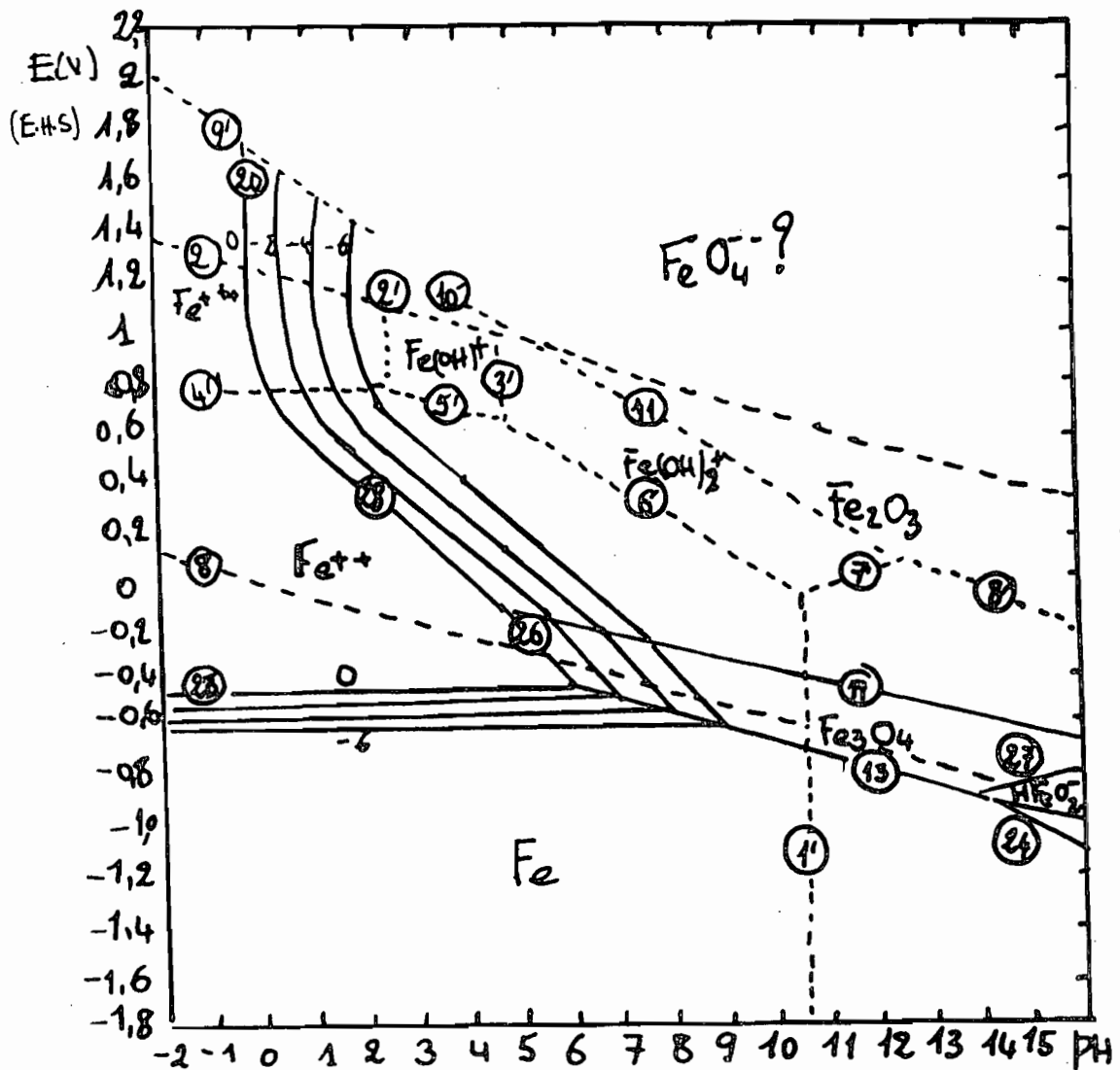


Figure 2- Diagramme d'équilibre tension - pH du système fer-eau en considérant les oxydes Fe_3O_4 et Fe_2O_3 à 25°C

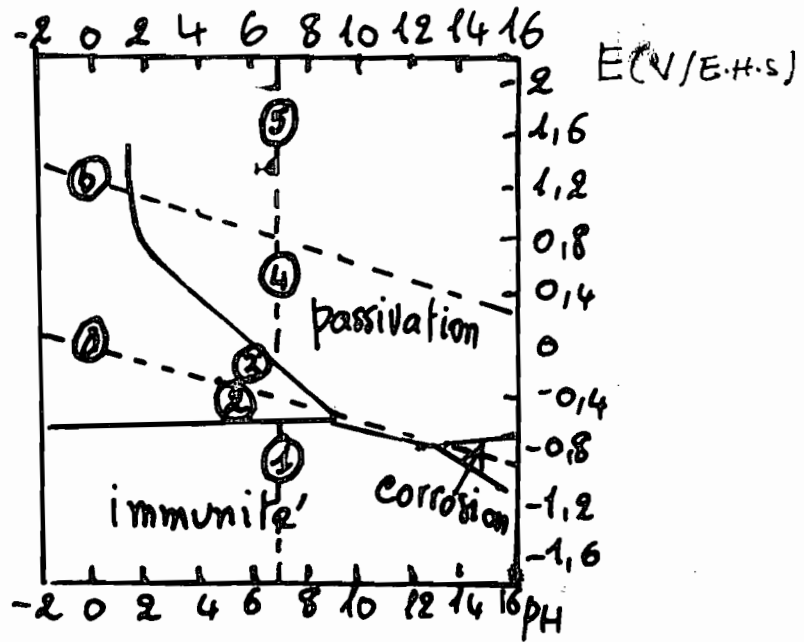


Figure 3- Circonstances théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation du fer ($\text{Fe} - \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{eau}$) 12

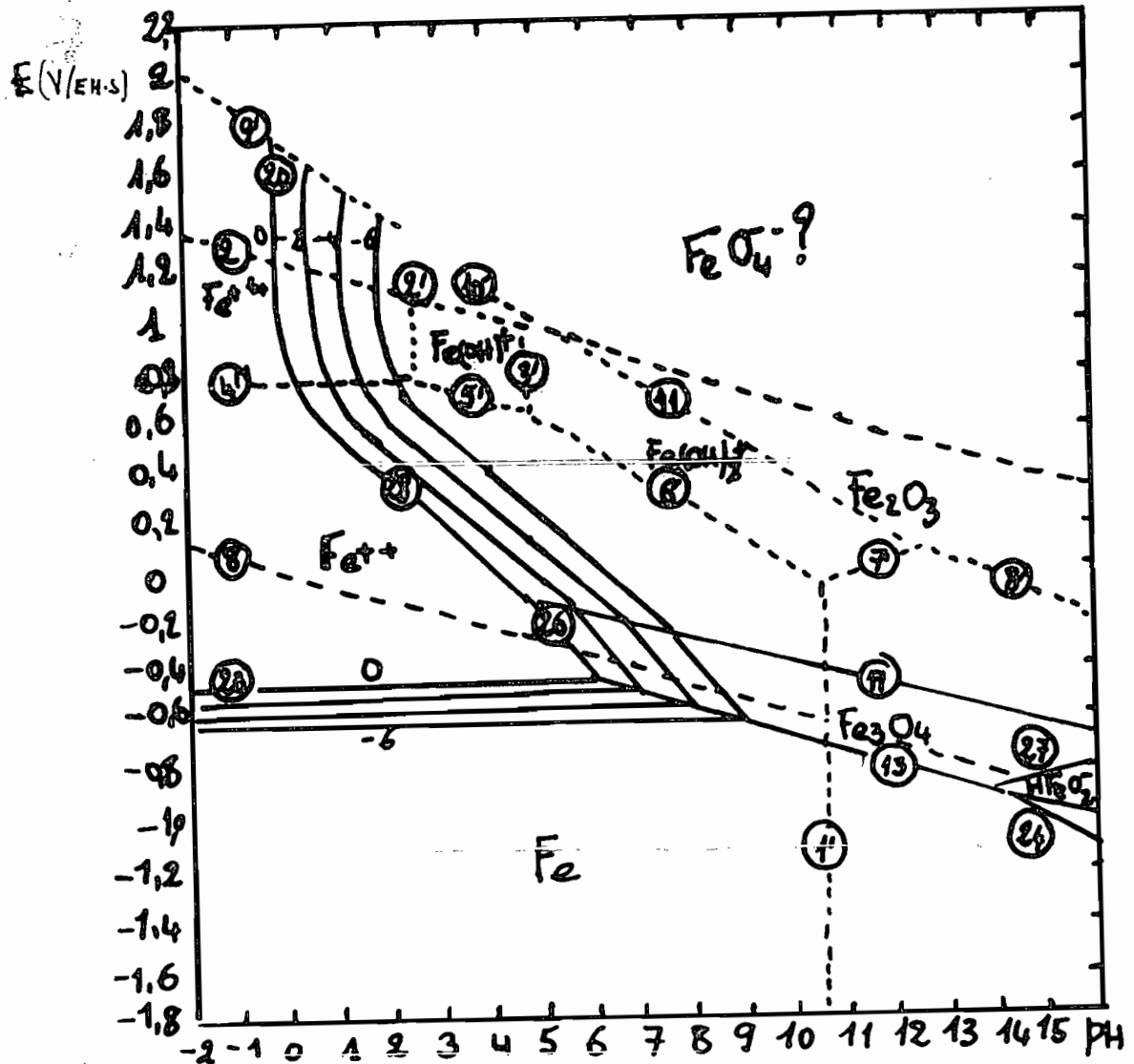


Figure 4- Diagramme d'équilibre tension-pH du système fer-eau en considérant les corps $\text{Fe}, \text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Fe}(\text{OH})_3$ 12

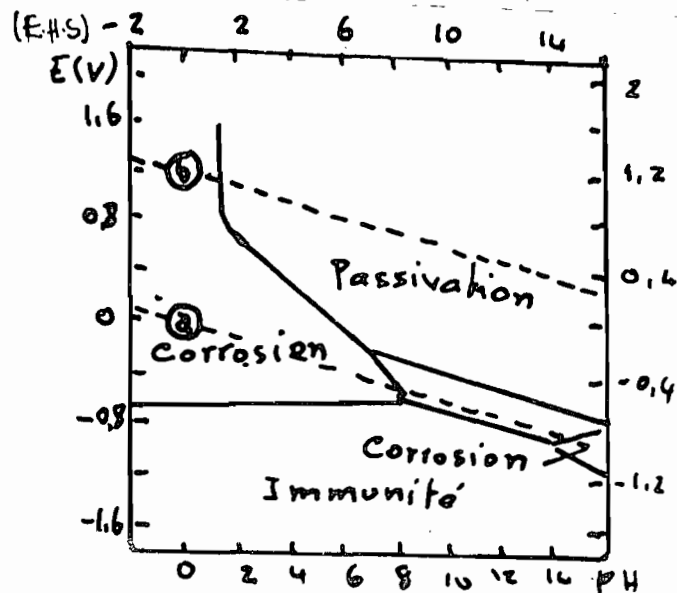


Figure 5- Circonstances théoriques de corrosion , d'immunité et de passivation du fer (Fe - $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - eau)

b/- Diagramme tension-pH du Nickel

Le nickel peut être considéré comme un métal légèrement noble, son domaine de stabilité thermodynamique ayant contrairement au fer, une zone commune réduite avec le domaine de stabilité de l'eau (figures 6 et 7) .

Le comportement du nickel en milieu alcalin est cependant encore sujet à discussion .

Théoriquement le nickel doit se corroder, les diagrammes d'équilibre électrochimique font en effet apparaître une zone d'attaque aux potentiels compris entre -1 et -0,4 volt/E.H.S . Pourtant Mac Grillovry⁽²⁾ cité par Pourbaix signale que le nickel ne se corrode généralement pas dans une solution alcaline exempte d'air (par exemple la soude désaérée) . C_y ⁽³⁾ est d'un avis équivalent et considère que le nickel se corrode uniquement dans des solutions très alcalines renfermant de l'oxygène .

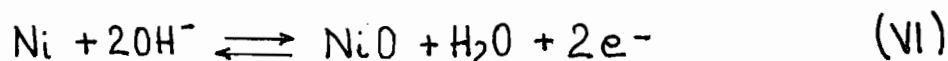
Enfin, des études de polarisation anodique du nickel effectuées par POURBAIX et VOLCHKOVA⁽⁴⁾ ont montré que soit en solution acide, le nickel se passive pour des valeurs bien déterminées de la tension d'électrode tout au moins en

présence de solutions non chlorurées.

Sur le diagramme tension-pH, les produits solides susceptibles de se former sont le NiO (ou sa forme hydratée Ni(OH)₂), l'oxyde mixte Ni₃O₄, l'oxyde Ni₂O₃ et enfin, pour un potentiel élevé, le protoxyde de nickel (NiO₂).

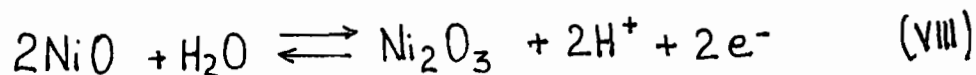
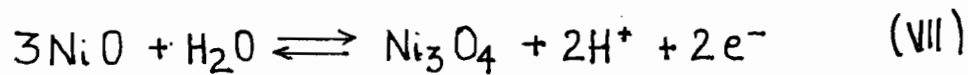
Dans les milieux fortement **caustiques**, l'oxyde HNiO₂⁻ apparaît dans un large domaine de potentiels comme la forme thermodynamiquement stable.

Il peut également se former Ni(OH)₂ conformément à l'équilibre schématisé par l'équation :



En définitive HNiO₂⁻ et Ni(OH)₂ constituent dans ce cas les deux formes stables du nickel bivalent.

Lorsque le potentiel s'annoblit, l'ion Ni²⁺ est porté à un degré d'oxydation supérieur avec formation, selon Pourbaix et DAVIS, de composés définis du type Ni₃O₄ et Ni₂O₃ conformément aux réactions suivantes:



La comparaison du comportement du nickel à celui du fer, en milieu caustique montre que le domaine de solubilité du nickel sous la forme HNiO₂⁻ correspond sensiblement à celui du fer sous la forme HFeO₂⁻.

Toutefois la ligne d'équisolubilité correspondant à une concentration de 10⁻⁶ mole coupe la droite (a) (figures 6 et 7).

Cela traduit le fait que le nickel ne peut pratiquement pas se dissoudre spontanément dans des solutions de soude, même très concentrées.

Dans le cas du fer, la même droite traverse pour l'ensemble des pH, le domaine de formation de HFeO₂⁻ (figure 2 et 4) ce qui explique sa mauvaise tenue dans n'importe quel milieu alcalin.

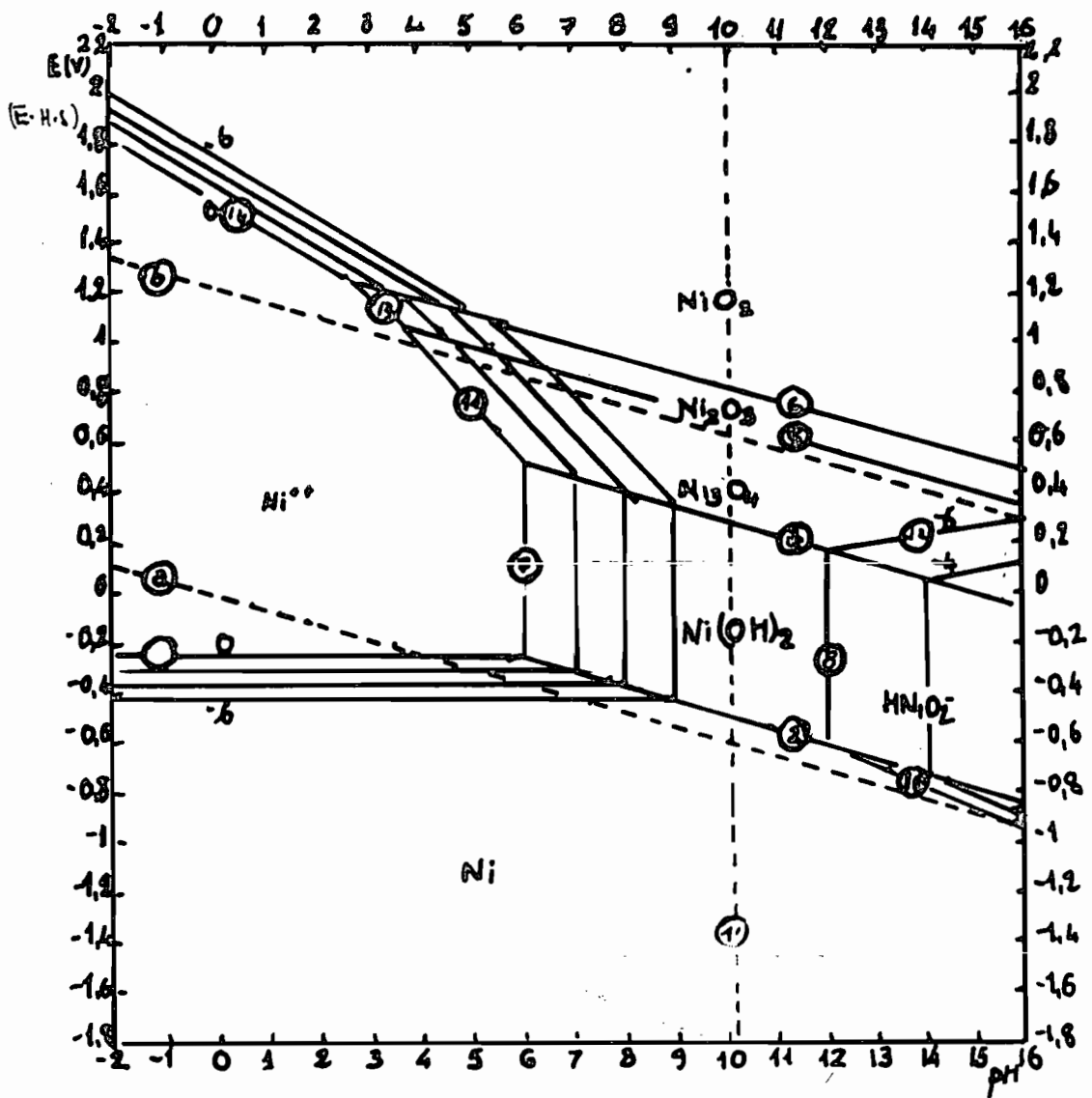


Figure 6- Diagramme d'équilibre tension-pH du système Ni-eau

à 25°C 15

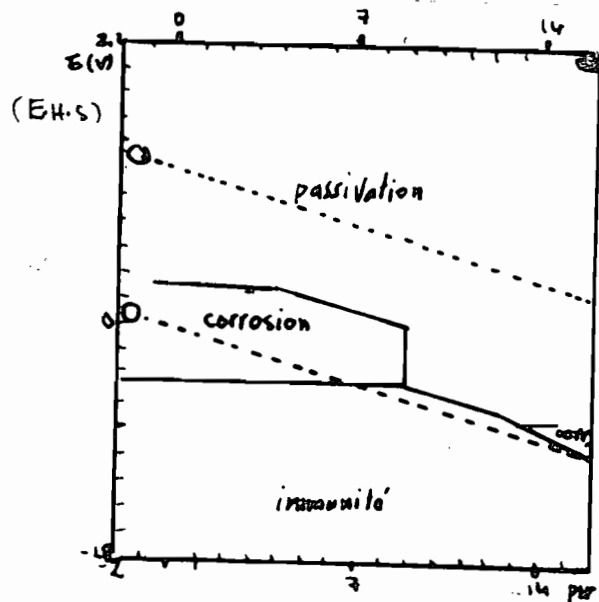


Figure 7- Circonstances théoriques de corrosion, d'immunité, et de

passivation du nickel (solution non chlorurée). 15

c/- Diagrammes tension-pH du Chrome

Le chrome peut donner naissance avec ses valences multiples à des nombreux composés solides ou dissous.

Compte tenu de la complexité du système chrome-eau, il existe trois types de diagrammes d'équilibre, où l'on considère respectivement les trois formes d'oxydes de chrome: $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Cr_2O_3 et $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (figures 8 et 9, 10 et 11, 12 et 13).

Le composé $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est obtenu par précipitation dans les solutions chlorurées mais en raison notamment de l'apparition des ions complexes chlorurés $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Cr}(\text{OH})^+$ on peut admettre que le diagramme représenté à la figure 12 est d'une exactitude discutable.

En accord avec les figures, le chrome apparait comme un métal peu noble, son domaine de stabilité étant situé nettement en dessous de celui de l'eau.

Dans les milieux neutres ou légèrement alcalins, non chlorurés, il tend à se recouvrir d'oxyde ou d'hydroxyde chromique; en présence de solutions très alcalines non oxydantes, il tend à se dissoudre sous forme d'ions chromites CrO_2^- et CrO_3^{2-} .

Les domaines d'immunité, de passivation et de corrosion sont indiqués sur les diagrammes des figures 9, 11, 13.

En milieu chloruré (figure 12) et du fait de la solubilité très élevée de l'hydroxyde, le chrome est encore plus facilement attaqué.

La figure 13 construite à partir de la figure 12, représente sous une forme approximative le très faible domaine de passivation du chrome.

L'examen des propriétés chimiques et électrochimiques du chrome fait ressortir un fait essentiel : ce métal se comporte comme s'il existait sous deux états nettement différents (l'état actif où il apparait comme un métal extrêmement corrodable et l'état passif où il se comporte comme un métal noble avec des solutions réductrices, des solutions de HCl ou de H_2SO_4 ou par polarisation cathodique).

L'état passif est produit par le contact du chrome avec des solutions oxydantes ou par polarisation anodique en solution non chlorurée.

Dans les solutions alcalines de $\text{pH} > 14$, le domaine de solubilité du chrome ($> 10^{-6}$ mole) s'étend jusqu'à des potentiels de l'ordre de $-1,7$ volt bien inférieurs aux potentiels d'attaque du fer et du nickel.

Le comportement du chrome dépend cependant beaucoup du pH et la passivation devient théoriquement possible dans les domaines de potentiel-pH correspondant à la formation, soit de Cr_2O_3 , soit de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Il n'est donc pas exclu que le chrome se passive dans une solution de soude concentrée malgré son caractère de métal peu noble.

L'état actif peut se substituer à l'état passif par une augmentation suffisante du potentiel le chrome restant dans ce cas protégé par l'oxyde ou l'hydroxyde, car à potentiel très noble la seule réaction possible est son passage sous forme d'ions chromates CrO_4^{2-} .

$E(V)_{E.H.S}$

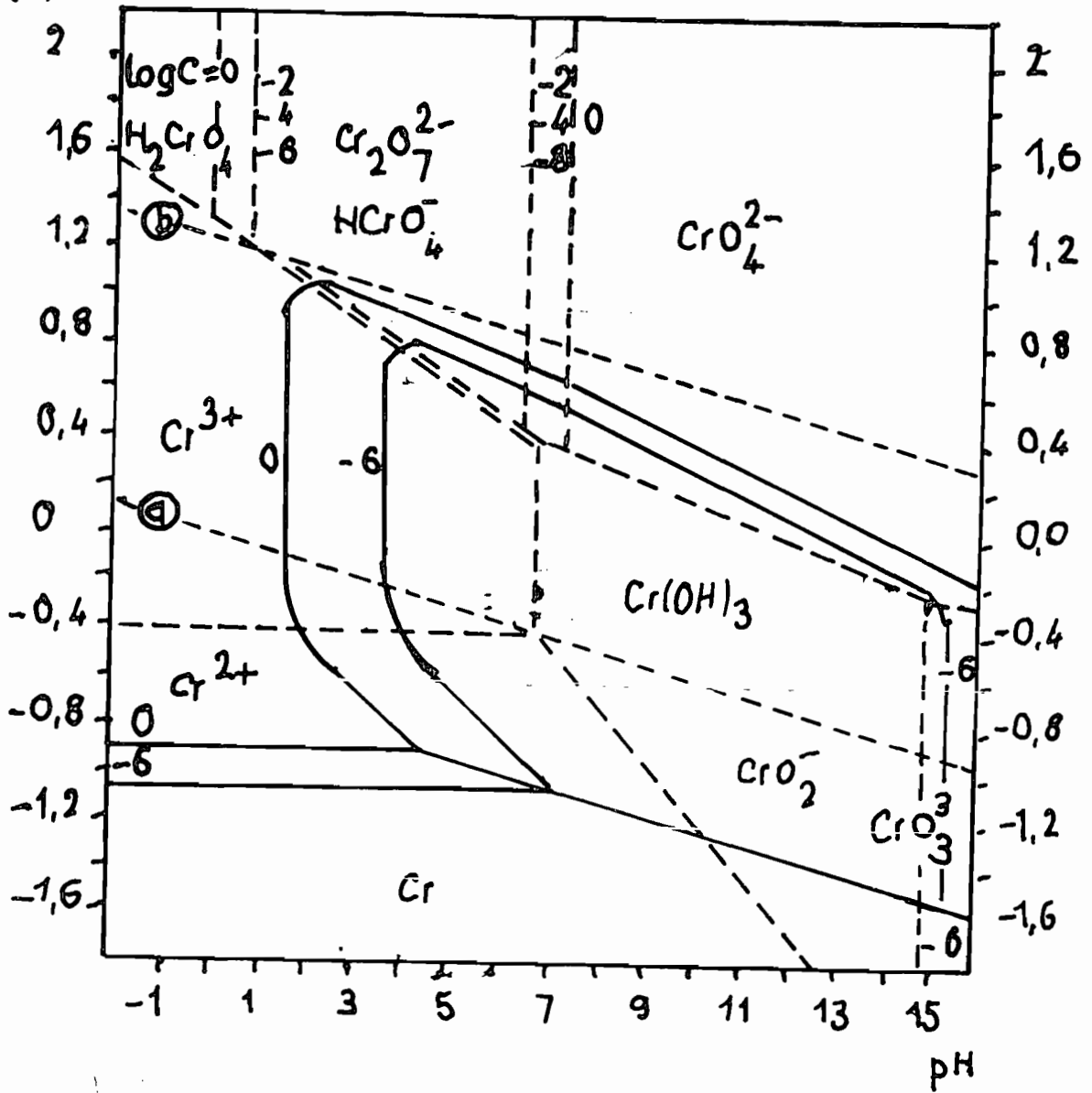


Figure 8- Diagramme d'équilibre tension-pH du système Cr-eau

à 25°C en solution non chlorurée, en considérant

l'espèce $Cr(OH)_3$ 18

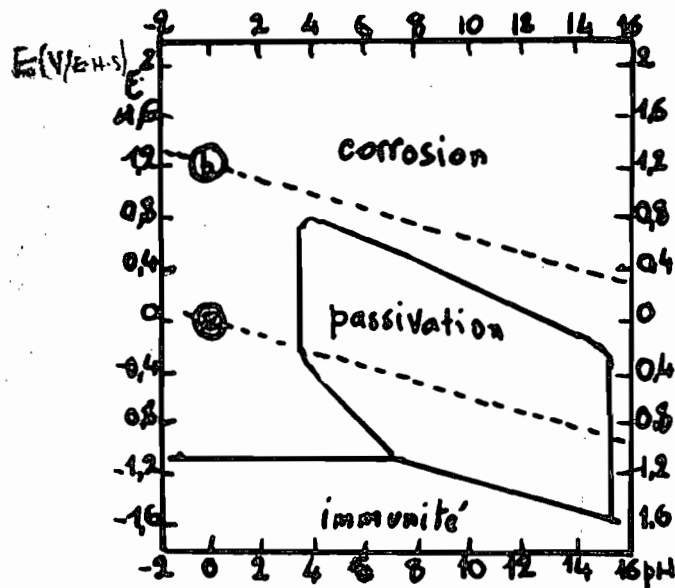


Figure 9- Circonstances théoriques de corrosion, d'immunité et

de passivation du Cr à 25°C 18

E/E.S.H

V

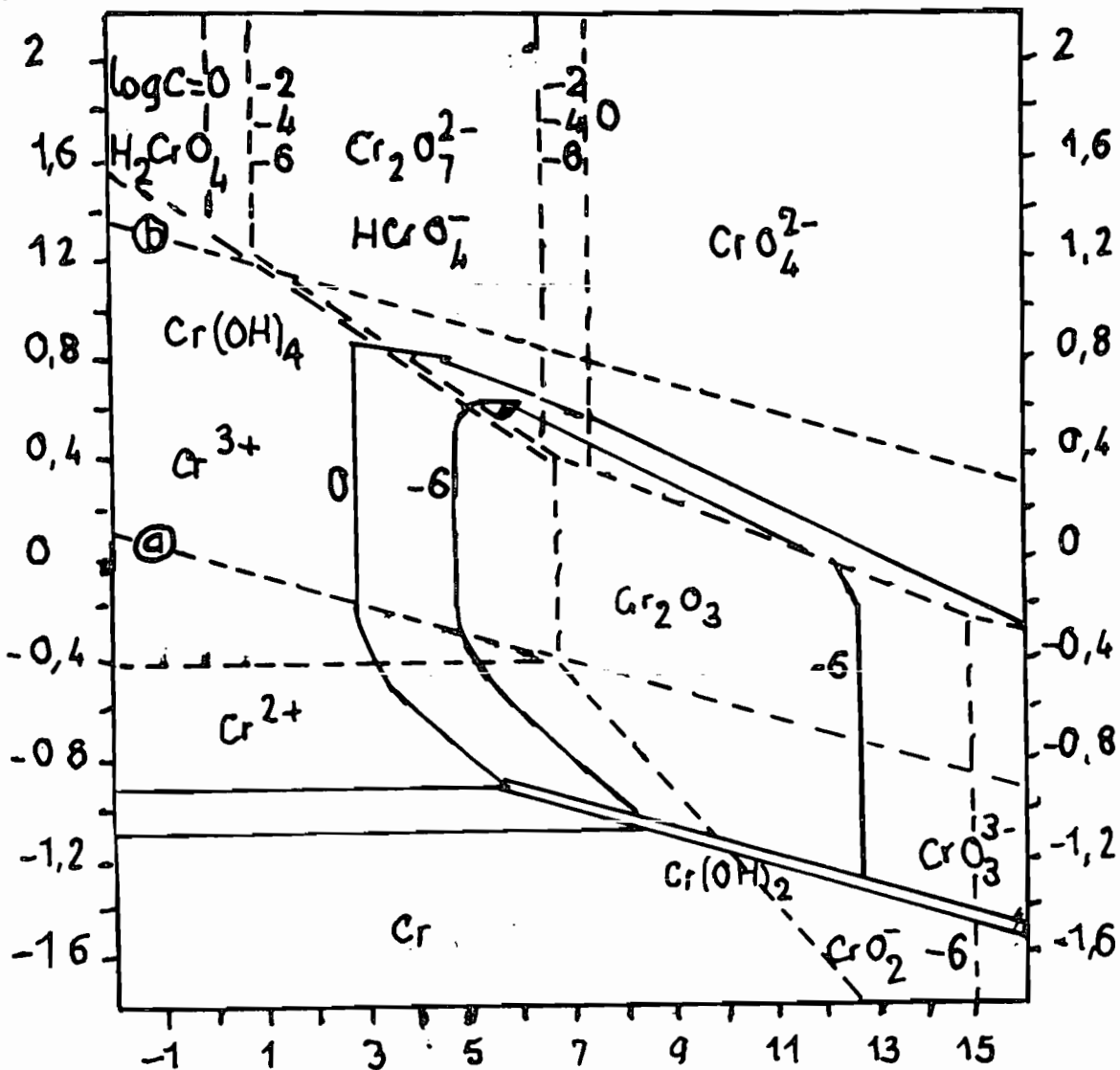


Figure 10- Diagramme d'équilibre tension-pH du système Cr-eau

à 25°C en solution non chlorurée, en considérant

l'oxyde anhydre Cr_2O_3 19

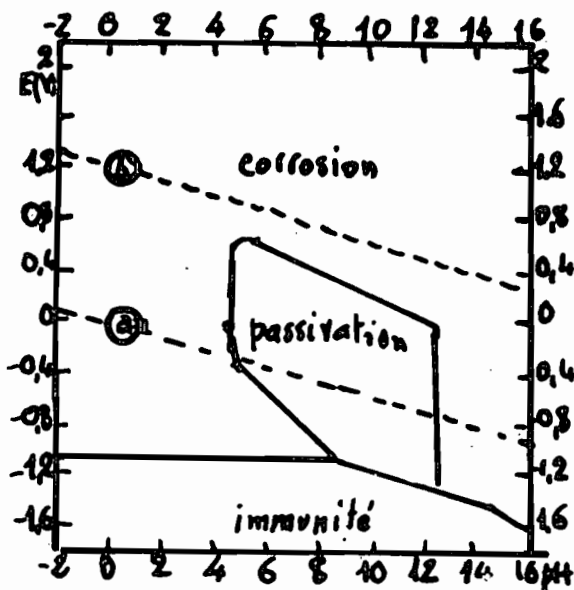


Figure 11- Circonstances théoriques de corrosion, d'immunité, et de

passivation du Cr à 25°C 19

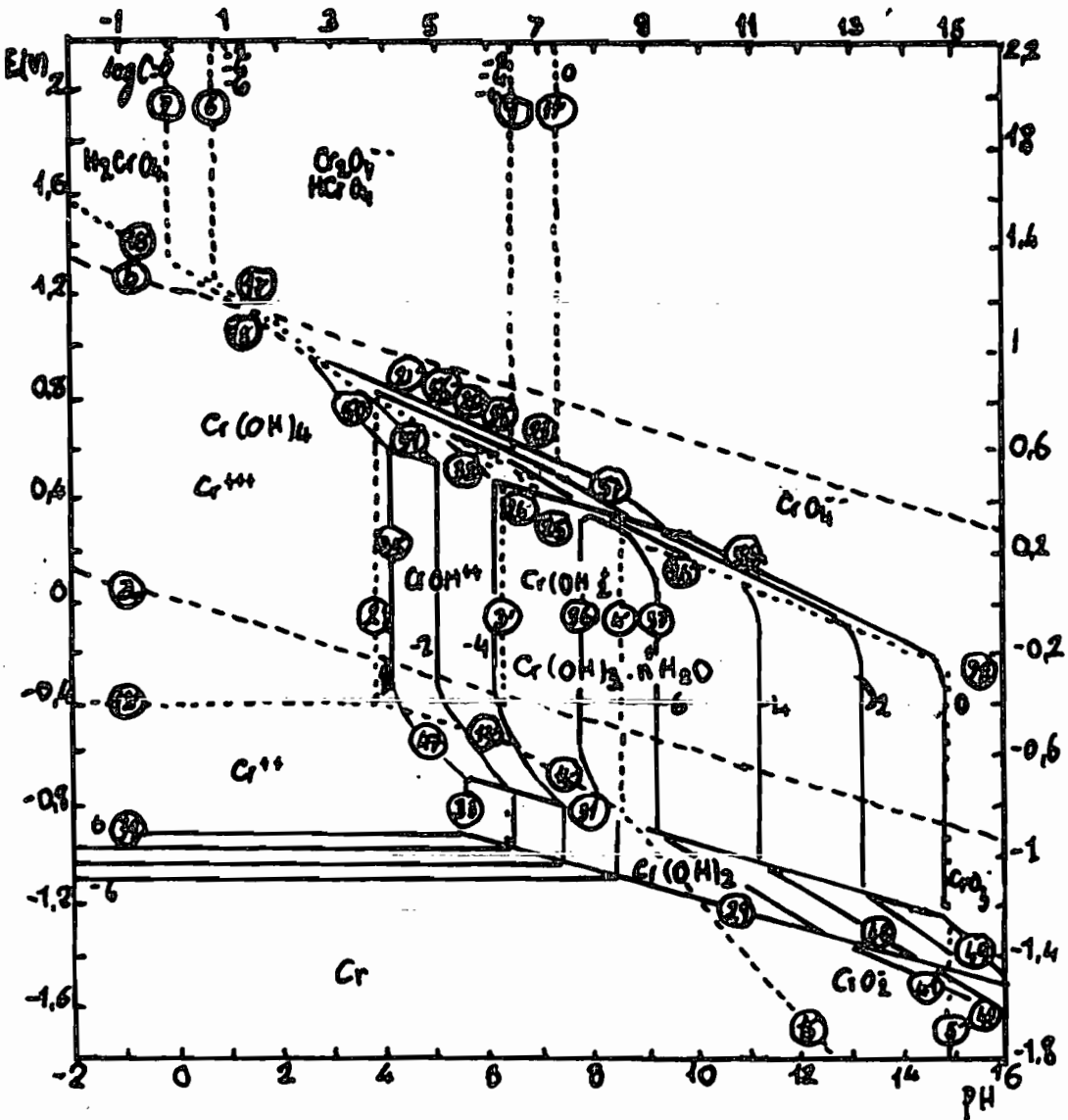


Figure 12- Diagramme d'équilibre tension-pH du système
 Cr-eau à 25°C en solutions chlorurées, en
 considérant $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$ 20

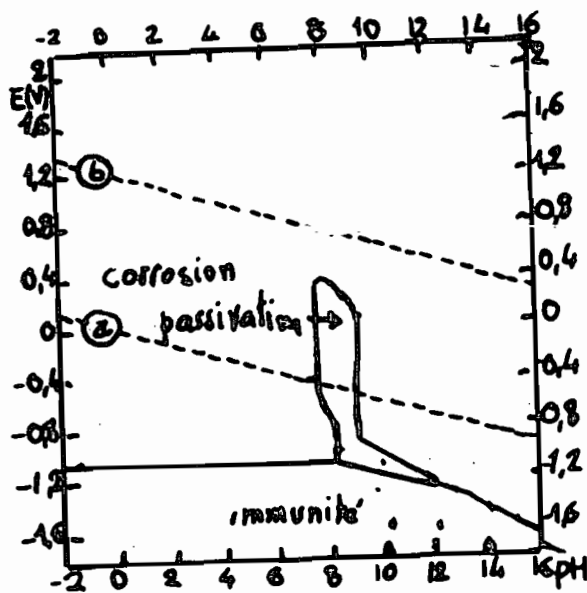


Figure 13- Circumstances théoriques de corrosion, d'immunité et
 de passivation du Cr à 25°C

Chapitre II.

EQUILIBRES ELECTROCHIMIQUES RELATIFS
AUX ALLIAGES.

II.1- Nécessité des aciers et aperçu général sur les types d'aciers.

On sait que les métaux purs ne présentent pas beaucoup d'intérêt pratique. Il est nécessaire de les allier pour satisfaire aux exigences industrielles. En ce qui concerne le fer, les aciers inoxydables constituent une classe très importante de matériaux dont l'industrie ne peut plus se passer. Leur développement au fil des années a conduit à une vaste gamme de nuances selon la nature et la teneur des éléments d'addition majeurs et mineurs. Nous passons en revue ci-dessous les principaux types d'acier.

a/- Les aciers au carbone d'usage général

Ces aciers constituent 85% de la production des aciers. Outre le carbone, ils contiennent des éléments d'addition et des impuretés. Les teneurs limites de ces éléments d'addition sont:

Si:0,6% Mn:1,2% S:0,06% P:0,06%

Leur limite d'élasticité est inférieure à 350 MPa

Récemment il a été mis au point des nouvelles gammes d'aciers à haute limite d'élasticité.

- les aciers microalliés ou aciers à dispersoïdes (400 à 650 MPa)

Si:≤0,6% Mn:≤1,5% S:≤0,06% P:≤0,06% Nb:≤0,1% W ou Ti:≤0,1%

- les aciers ferrito-martensitique. Après écrouissage, leur limite

d'élasticité est d'au moins 500 MPa. Leur composition est donnée par

Si:0,6% Mn:1,5% S:0,06% P:0,06% Cr:0,5% Mo:0,4%

b/- Les aciers de traitement thermique

Ces aciers sont, soit des aciers au carbone (sans autre élément d'addition que le Mn et Si), soit des aciers alliés contenant en proportions variables un ou

plusieurs éléments d'addition suivant: Cr , Ni , Mo , V , ...

c/- Les aciers inoxydables

Ils sont caractérisés par une bonne résistance à la corrosion généralisée.

On distingue des aciers inoxydables:

- martensitiques (ajout à l'acier ordinaire de 12 à 17% de Cr)
- ferritique (ajout du Cr , Al ou Ni)
- austénitique (ajout de 17 à 19% de Cr , 7 à 12% de Ni et 2,5% de Mo)

Les effets du chrome et du nickel dans les aciers inoxydables austénitiques .

Le chrome :- augmente la résistance à l'oxydation, à la corrosion;

- augmente la résilience , la limite de fatigue ;
- augmente les caractéristiques mécaniques aux hautes températures ;
- résiste à l'abrasion et à l'usure.

Le nickel :- accroît la résistance des aciers non traités ou recuit , la limite de fatigue ;

- accroît la tenacité des aciers aux basses températures;
- rend les aciers à haute teneur en chrome, austénitiques (δ -gène);
- retarde le grossissement du grain.

Notons que si on augmente la teneur en chrome de 18 à 28% et que l'on diminue celle du nickel de 6 à 9% , on obtient des aciers inoxydables austémo-ferritiques.

Les propriétés mécaniques s'en trouvent améliorées, une excellente résistance à la fatigue-corrosion. Le diagramme de SCHAEFFLER (figure 14) résume l'ensemble des différentes nuances d'acier inoxydable en fonction des teneurs en Cr et Ni.

Signalons que certains éléments tels que le molybdène, le titane, le silicium, ...

sont souvent ajoutés aux éléments principaux des aciers inoxydables (Cr, Ni, Fe)

en vue d'améliorer leur résistance vis-à-vis des corrosions localisées. Le mo-

lybdène par exemple améliore la résistance aux piqûres de ces matériaux, tandis

que le titane supprime la corrosion intergranulaire.

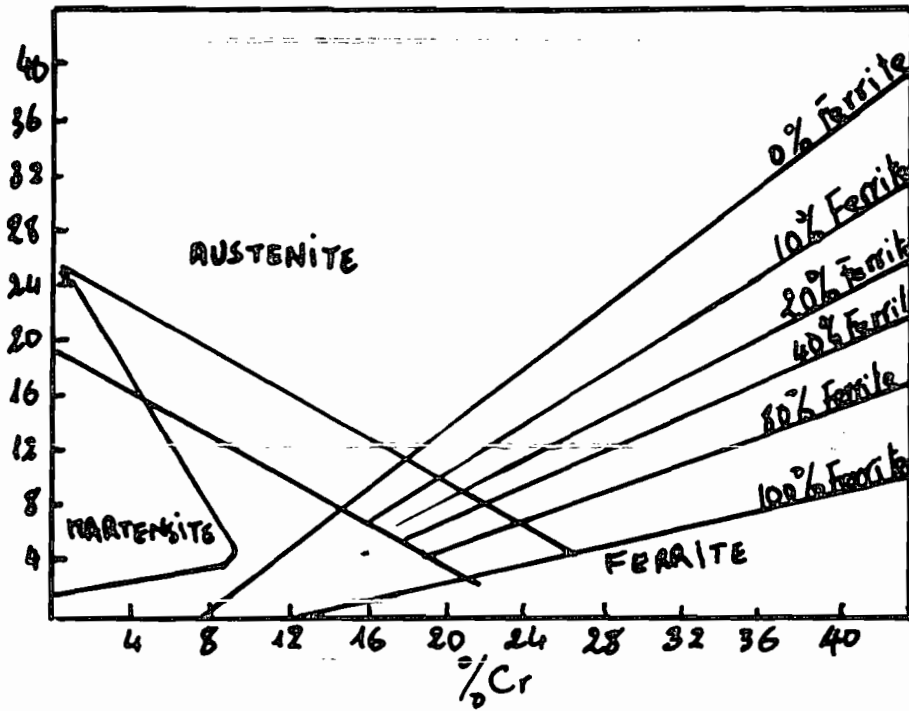


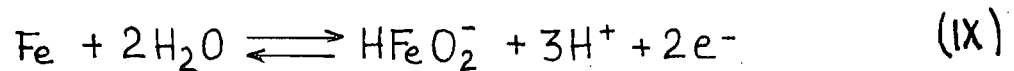
Figure 14- Diagramme de SCHAEFFLER

II.2- Remarque sur l'utilisation des diagrammes d'équilibre des éléments

Fe , Cr , Ni pour l'interprétation des courbes de polarisation des aciers.

Les diagrammes potentiel-pH des alliages Fe-Cr-Ni dépendent des propriétés de la solution solide constituée par ces éléments.

Si l'on prend par exemple le cas de la dissolution du Fe sous la forme HFeO_2^- :



Les lignes d'équisolubilité ont pour équation :

$$E = E_0 + \frac{3RT}{2F} \ln(\text{H}^+) + \frac{RT}{2F} \ln(\text{HFeO}_2^-) - \frac{RT}{2F} \ln(\text{Fe}) \quad [8]$$

Leurs positions dépendent non seulement de la concentration en HFeO_2^- , du pH du milieu mais aussi de l'activité du fer dans l'acier inoxydable. On pourrait tracer des lignes d'équisolubilité différentes pour des activités différentes, ces dernières ne pouvant d'ailleurs pas être assimilées aux fractions molaires, car les aciers inoxydables ne sont pas des solutions solides idéales.

Par ailleurs l'analyse des équilibres électrochimiques est compliquée par la présence d'oxyde à la surface des aciers; il n'est donc pas possible, en toute rigueur de considérer séparément les diagrammes potentiel-pH des trois éléments Fe, Cr, Ni lorsqu'ils sont en solution solide.

Déjà, dans le cas plus simple des alliages binaires du type Fe-Ni ou Fe-Cr on est conduit à considérer des diagrammes à plus de deux dimensions.

Pour les alliages ternaires, le problème serait particulièrement difficile et ferait intervenir quatre paramètres, voire cinq avec la température.

Il convient par ailleurs de noter que l'équilibre entre la solution solide métallique et la solution aqueuse ne peut pas être atteint en pratique, du fait de la vitesse nécessairement limitée de la diffusion dans l'état solide à basse température.

Très rapidement ,les concentrations en éléments métalliques en surface et au sein de la matrice deviennent différentes.

Il apparait donc extrêmement difficile d'établir un diagramme d'équilibre capable de rendre compte de tous les équilibres électrochimiques possibles pour les systèmes aciers inoxydables-eau .

On peut toutefois conserver comme cadre thermodynamique (très approché), les diagrammes d'équilibre des éléments constituant l'alliage:Fe,Cr,Ni,Mo,Ti,... que nous utiliserons pour interpréter les résultats de l'étude électrochimique et en particulier les courbes intensité-potentiel.

Chapitre III.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR

LES DIAGRAMMES D'EQUILIBRE

POTENTIEL-**pH**

Chapitre III- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES DIAGRAMMES

D'EQUILIBRE POTENTIEL-pH

On ne dispose pas de données électrochimiques aux températures élevées de sorte que les diagrammes d'équilibre qui existent peuvent seulement rendre compte du comportement des matériaux à la température ambiante (25°C). Dans la pratique, de nombreux cas de corrosion ont lieu à température relativement élevée et il faut s'attendre à une influence de ce facteur sur les diagrammes potentiel-pH en raison de son intervention dans la relation de NERNST.

Nous nous proposons, en nous inspirant partiellement de la démarche de POURBAIX d'effectuer une extension de ces diagrammes au domaine des températures supérieures à 25°C.

On rappelle que la relation de NERNST provient de la relation thermodynamique générale:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln K \quad [9]$$

qui pour un système électrochimique s'écrit:

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \cdot \ln K$$

Soit :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln K \quad [10]$$

Si l'on peut déterminer ΔG à une température T, on peut établir la relation entre le potentiel et la constante d'équilibre K. Le logarithme de cette constante intègre la variable pH lorsque les ions H^+ participent à la réaction. Criss et Cobble ont proposé une méthode de calcul dont nous nous inspirons ici pour déterminer les diagrammes potentiel-pH aux températures supérieures à 25°C.

On sait que la variation d'enthalpie libre ΔG d'une réaction s'exprime en fonction de la variation d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS par:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad [11]$$

où T est la température de la réaction

Ainsi les variations d'enthalpie libre standard des réactions aux températures T_1 et T_2 s'expriment par:

$$\Delta G_{T_1}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ - T_1 \cdot \Delta S_{T_1}^\circ \quad [12]$$

A la température T_2 on aurait:

$$\Delta G_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_2}^\circ - T_2 \Delta S_{T_2}^\circ \quad [13]$$

En écrivant la relation de KIRCHOFF

$$\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT \quad [14]$$

$$\Delta S_{T_2}^\circ = \Delta S_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \quad [15]$$

$$\text{D'où: } \Delta G_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT - T_2 \left[\Delta S_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \right] \quad [16]$$

En effectuant la différence entre [12] et [16] il vient:

$$\Delta G_{T_2}^\circ - \Delta G_{T_1}^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT - T_2 \cdot \Delta S_{T_2}^\circ + T_1 \cdot \Delta S_{T_1}^\circ - T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT$$

$$\text{ou } \boxed{\Delta G_{T_2}^\circ = \Delta G_{T_1}^\circ - (T_2 - T_1) \cdot \Delta S_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT - T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT} \quad [17]$$

On peut donc calculer la valeur de ΔG° à une température quelconque, si l'on connaît sa valeur à 25°C et que l'on dispose de la valeur de $\Delta S_{25^\circ C}^\circ$ et des expressions de ΔC_p en fonction de la température

$$\left[\Delta C_p = \sum_j \nu_j \bar{C}_{p_j} \text{ produits} - \sum_i \nu_i \bar{C}_{p_i} \text{ réactifs} \right] \quad [18]$$

La difficulté principale à ce niveau réside dans le fait qu'il existe très peu de données concernant la variation de la capacité calorifique molaire en fonction de la température en particulier pour les espèces ioniques.

Pour contourner cette difficulté, LEWIS⁽⁵⁾ avait déjà proposé que les valeurs des capacités calorifiques de ces espèces soient prises égales à zéro.

L'expérience n'a hélas pas corroboré cette hypothèse. Après, CRISS et COBBLE⁽⁶⁾ ont proposé une méthode théorique pour résoudre l'équation [18].

Cette méthode est basée sur une relation qu'ils ont appelé "principe de correspondance des entropies ioniques".

Avant de décrire cette méthode, considérons la relation [17]

$$\Delta G_{T_2}^\circ = \Delta G_{T_1}^\circ - (T_2 - T_1) \Delta S_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT - T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT$$

Posons $A = \Delta G_{T_1}^\circ$

$$B = - (T_2 - T_1) \Delta S_{T_1}^\circ$$

$$C = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT$$

$$D = - T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT$$

Dans toute la suite T_1 sera prise égale à 25°C .

Calcul de A: -La variation d'enthalpie libre à 25°C est disponible dans l'atlas des équilibres électrochimiques.

Calcul de B: -Ce calcul revient à celui de $\Delta S_{T_1}^\circ$ puisque $\Delta T = (T_2 - 25)^\circ\text{C}$
L'expression de $\Delta S_{T_1}^\circ$ est la suivante:

$$\Delta S_{T_1}^\circ = \sum_j \nu_j S_{T_1}^\circ(j) - \sum_i \nu_i S_{T_1}^\circ(i) \quad [19]$$

où i repère une espèce chimique réactive,

j repère une espèce chimique produite.

Les réactions de corrosion faisant intervenir des ions, il se pose le problème du calcul de leur entropie. La contribution de CRISS et COBBLE réside principalement dans cette étape du calcul.

Description du principe de correspondance des entropies ioniques

La méthode de Criss et Cobble dépend d'un choix correct d'un état de référence des entropies ioniques. A 25°C, ce choix est basé sur la valeur de l'entropie absolue de l'ion hydrogène qui est prise égale à - 5 unités d'entropie(u.e.). Par rapport à cette échelle, Criss et Cobble proposent de normaliser toutes les valeurs de l'entropie des ions comme suit:

$$S_{25^\circ\text{C}}^\circ(i, \text{abs.}) = S_{25^\circ\text{C}}^\circ(i, \text{conventionnelle}) - 5,0 Z \quad [20]$$

où $S_{25^\circ\text{C}}^\circ(i, \text{abs.})$ = entropie absolue de l'ion à 25°C

Z - charge ionique signée de l'ion i

l'échelle conventionnelle est basée sur $S^\circ(\text{H}^+) = 0$ à toute température.

Criss et Cobble ont montré que cette relation peut être généralisée à toute température:

$$S_{T_2}^\circ(i, \text{abs.}) = S_{T_2}^\circ(i, \text{conv.}) - S_{T_2}^\circ(\text{H}^+, \text{abs.}) \cdot Z \quad [21]$$

Pour relier $S_{T_2}^{\circ}(i, \text{abs.})$ à $S_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ}(i, \text{abs.})$ ils proposent la relation:

$$S_{T_2}^{\circ}(i, \text{abs.}) = a(T_2) + b(T_2) \cdot S_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ}(i, \text{abs.}) \quad [22]$$

C'est cette relation qui est dénommée "principe de correspondance de l'entropie ionique". Le fondement de cette relation repose sur une analyse de données expérimentales parues dans la littérature.

Des considérations théoriques ont par la suite donné une justification de ce principe.

Pour les espèces neutres, on peut relever les valeurs de l'entropie dans les tables thermodynamiques et à défaut on peut les calculer à partir des valeurs de leur capacité calorifique.

Calcul de C et D: -La capacité calorifique étant très variable avec la température, Criss et Cobble proposent de prendre leur valeur moyenne entre T_1 et T_2 . De la sorte, la somme des termes C et D peut être calculée comme suit, en posant:

$$\begin{aligned} Q &= C + D \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT - T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \\ &= \overline{\Delta C_p}_{T_1 \rightarrow T_2} \int_{T_1}^{T_2} dT - T_2 \overline{\Delta C_p}_{T_1 \rightarrow T_2} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \\ Q &= \overline{\Delta C_p}_{T_1 \rightarrow T_2} \left[\Delta T - T_2 \ln \frac{T_2}{T_1} \right] \quad [23] \end{aligned}$$

Pour une espèce i donnée, la valeur moyenne de la capacité calorifique entre T_1 et T_2 peut s'écrire en vertu du théorème de la moyenne :

$$\overline{C_p^i}_{T_1 \rightarrow T_2} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p^i(T) dT}{\int_{T_1}^{T_2} dT} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p^i(T) \frac{dT}{T}}{\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}} \quad [24]$$

$$\overline{C}_{P_{T_1 \rightarrow T_2}}^i = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p^i(T) d \ln T}{\int_{T_1}^{T_2} d \ln T}$$

$$\text{or } \int_{T_1}^{T_2} C_p^i(T) d \ln T = S_{T_2}^{\circ}(i) - S_{T_1}^{\circ}(i) = \Delta S_{T_1 \rightarrow T_2}^{\circ}(i)$$

$$\text{donc, } \overline{C}_{P_{T_1 \rightarrow T_2}}^i = \frac{S_{T_2}^{\circ}(i) - S_{T_1}^{\circ}(i)}{\ln \frac{T_2}{T_1}} \quad [25]$$

Avec $T_1 = 25^{\circ}\text{C} = 298\text{K}$, il vient

$$\overline{C}_{P_{25^{\circ}\text{C} \rightarrow T_2}}^i = \frac{S_{T_2}^{\circ}(i) - S_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ}(i)}{\ln \frac{T_2}{298}} \quad [26]$$

Pour les espèces non ioniques, les valeurs de S° et de C_p peuvent être disponibles dans les handbooks.

Pour les espèces ioniques $\overline{C}_{P_{T_1 \rightarrow T_2}}^i$ est calculée à l'aide de données entropiques par la relation ci-dessous qui est la combinaison des relations [22] et [26].

$$\overline{C}_{P_{25^{\circ}\text{C} \rightarrow T_2}}^i = \frac{\alpha(T_2) - S_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ}(i) [1 - b(T_2)]}{\ln \frac{T_2}{298}} \quad [27]$$

En posant:

$$\alpha(T_2) = \frac{\alpha(T_2)}{\ln \frac{T_2}{298}}$$

$$\beta(T_2) = - \frac{[1 - b(T_2)]}{\ln \frac{T_2}{298}}$$

la relation [27] se transforme alors à:

$$\overline{C}_{P_{25^{\circ}\text{C} \rightarrow T_2}}^i = \alpha^i(T_2) + \beta^i(T_2) S_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ}(i, \text{abs}) \quad [28]$$

Les paramètres $\alpha'(\tau_1)$ et $\beta'(\tau_2)$ ont été calculés par les auteurs pour différentes espèces ioniques (tableau II). On en déduit les valeurs de \overline{C}_p de nombreuses espèces ioniques (tableau III) puisque $S_{25^\circ C}^\circ$ est donnée par la relation [20].

Dans cette dernière formule , il est nécessaire d'évaluer $S_{25^\circ C}^\circ(i, \text{conv.})$.

On utilise soit la relation de CONNICK et POWELL ⁽⁷⁾ (valable pour les oxyanions)

$$S_{25^\circ C}^\circ(i, \text{conv.}) = 43,5 - 46,5(Z - 0,28n) \quad [29]$$

avec Z = charge de l'ion

n = nombre d'atomes d'oxygène hormis ceux des hydroxides.

Soit celle de COUTURE et LAIDLER ⁽⁸⁾

$$S_{25^\circ C}^\circ(i, \text{conv.}) = 40,2 + \frac{3}{2} R \ln M - \frac{108,8 Z^2}{nM} - 5,5 |Z| \quad [30]$$

avec M = masse molaire de l'ion,

R = constante des gaz parfaits,

Z , n = même signification que ci-dessus.

Nous allons appliquer cette méthode pour déterminer les diagrammes tension-pH à $T > 25^\circ C$ pour le Fe et le Ni .

Tableau II : Paramètres $\alpha(\tau)$ et $\beta(\tau)$ de la chaleur spécifique

D'après Criss et Cobble

T ^o C	cations		OH ⁻ et anions		oxyanions		hydroanions		$\frac{H^{+b}}{C_{p_{25 \rightarrow T_2}^\circ}}$
	$\alpha(\tau)$	$\beta(\tau)$	$\alpha(\tau)$	$\beta(\tau)$	$\alpha(\tau)$	$\beta(\tau)$	$\alpha(\tau)$	$\beta(\tau)$	
60	35	-0.41	-46	-0.28	-127	1.96	-122	3.44	23
100	46	-0.55	-58	0.00	-138	2.24	-135	3.97	31
150	46	-0.59	-61	-0.03	-133	2.27	-143	(3,95)	32
200	(50)	-0.63	(-65)	-0.04	-145	2.53	-152	(4,24)	35

Tableau III: Meilleures valeurs des chaleurs spécifiques molaires (cal/molegré)
pour quelques ions courants.

Ion	\bar{C}_p° $C_p^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}$	$C_p^{\circ}_{25^{\circ}\rightarrow 60^{\circ}\text{C}}$	$C_p^{\circ}_{25^{\circ}\rightarrow 100^{\circ}\text{C}}$	$C_p^{\circ}_{25^{\circ}\rightarrow 150^{\circ}\text{C}}$	$C_p^{\circ}_{25^{\circ}\rightarrow 200^{\circ}\text{C}}$
H ⁺	28	23	31	33	35
Li ⁺	41	36	47	47	52
Na ⁺	37	35	41	41	45
K ⁺	31	27	35	35	39
Ag ⁺	35	30	39	39	43
Cr ³⁺	88	71	95	98	107
Al ³⁺	89	72	95	99	108
Fe ³⁺	86	70	93	96	105
Fe(OH) ²⁺	59	49	64	66	72
OH ⁻	-57	-47	-58	-61	-65
NO ₃ ⁻	-56	-49	-63	-55	-57
SO ₄ ²⁻	-115	-99	-108	-105	-114
HSO ₄ ⁻	-35	-13	-10	-18	-18
HSO ₃ ⁻	-43	-16	-11	-21	-21

III.1 - Application au système $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$

A l'instar de Pourbaix, nous considérons les équilibres représentés par les réactions suivantes:

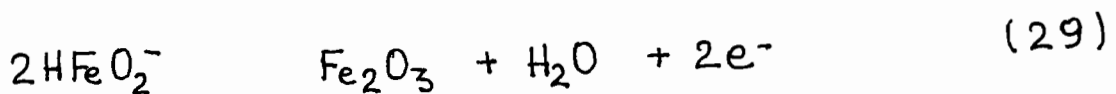
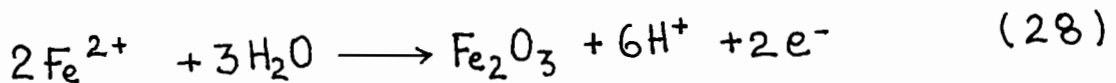
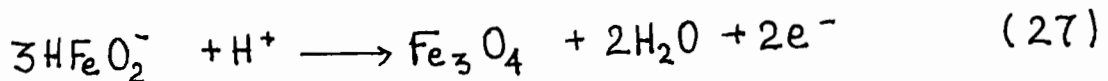
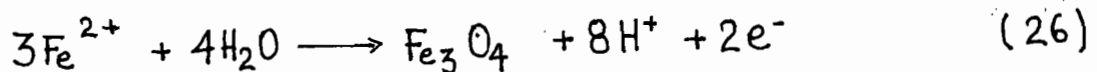
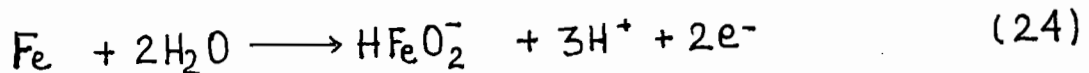
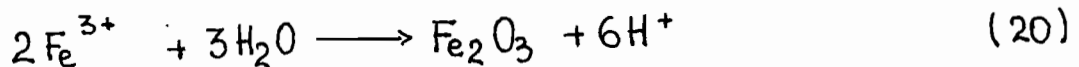
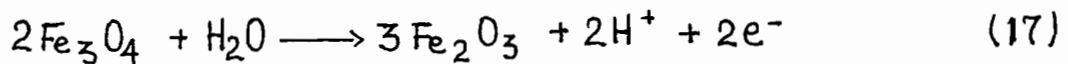
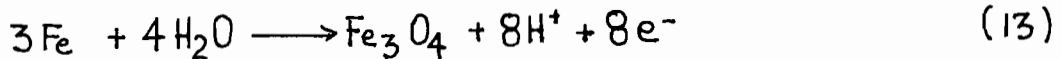
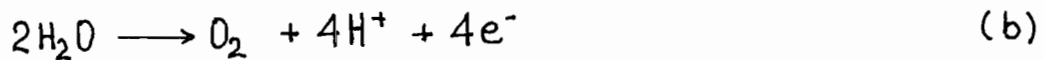
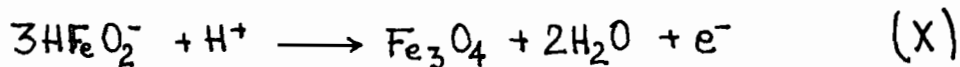


Tableau IV : Dans les colonnes 2 à 4 on a regroupé les données disponibles pour les espèces participant aux réactions dans le système choisi.

Espèces	$G_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ}$ (cal)	$S_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ}$ (u.e)	$\bar{C}_p(T)$ (cal K ⁻¹)	$S_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ}$ (i. abs)
H ₂ (g)	0	31,22	$6,52 + 0,78 \cdot 10^{-3} T + 0,12 \cdot 10^{-5} T^{-2}$	31,22
O ₂ (g)	0	49,01	$7,16 + 10^{-3} T - 0,40 \cdot 10^{-5} T^{-2}$	49,01
H ₂ O (l)	-56690	16,75	18,04	16,75
Fe (s)	0	6,49	$3,04 + 7,58 \cdot 10^{-3} T - 0,60 \cdot 10^{-5} T^{-2}$	6,49
Fe ²⁺	-20300	-27,10		-37,10
Fe ³⁺	-2520	-70,10		-85,10
Fe ₂ O ₃	-177100	21,50	$23,49 + 18,60 \cdot 10^{-3} T - 3,55 \cdot 10^{-5} T^{-2}$	21,50
Fe ₃ O ₄	-242400	35,00	$21,88 + 48,20 \cdot 10^{-3} T$	35,00
HFeO ₄ ⁻	-90627			15 ± 5
OH ⁻	-37595	-2,52		2,48
H ⁺	0	0		-5,00

L'emploi de la relation [10] pour le calcul des diagrammes potentiel-pH aux températures supérieures à 25°C nécessite le couplage de la réaction globale de la pile avec celle de réduction des ions H⁺.

A titre d'exemple, considérons la réaction:



$$\begin{aligned} \Delta G_{25^\circ\text{C}}^\circ &= \bar{G}_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4) + 2\bar{G}_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 3\bar{G}_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{HFeO}_2^-) - \bar{G}_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{H}^+) \\ &= -83900 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Pour l'ion HFeO_2^- la relation de Connick et Powell donne:

$$S_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{HFeO}_2^-, \text{conv.}) = 43,5 - 46,5 (z - 0,28 n)$$

avec $Z = 1$ et $n = 1$

$$S_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{HFeO}_2^-, \text{conv.}) = 10 \text{ u.e}$$

La relation de Couture et Laidler aurait donné:

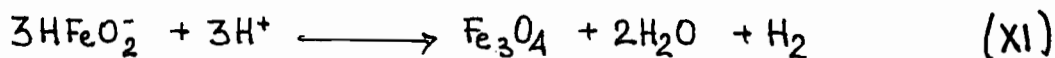
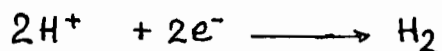
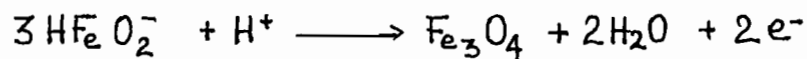
$$S_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{HFeO}_2^-, \text{conv.}) = 12 \text{ u.e}$$

Ces deux valeurs sont très proches. On prendra $S_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{HFeO}_2^-, \text{conv.}) = 10 \pm 5 \text{ u.e}$

D'où:

$$S_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{HFeO}_2^-, \text{abs.}) = 10 - 5,0 \cdot (-1) = 15 \text{ u.e}$$

La réaction (X) peut être rapportée comme suit à l'électrode standard à hydrogène à la température T_2 considérée:



Cette réaction est la réaction globale de la pile constituée par les deux demi-piles $\text{HFeO}_2^-/\text{Fe}_3\text{O}_4$ et H_2/H^+ .

Les quantités ci-dessous calculées pour cette réaction correspondent au potentiel d'électrode standard E_T° à la température concernée, par exemple 200°C .

$$\begin{aligned}\Delta S_{25^\circ\text{C}}^\circ &= S_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4) + 2S_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + S_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{H}_2) - 3S_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{HFeO}_2^-) - 3S_{25^\circ\text{C}}^\circ(\text{H}^+) \\ &= 69,7 \text{ u.e}\end{aligned}$$

Si on remplace $\int_{25^\circ\text{C}}^T \Delta C_p(T) dT$ dans la relation [17] par sa valeur moyenne dans cet intervalle, la relation de Criss et Cobble peut s'écrire:

$$\Delta G_{T_2}^\circ = \Delta G_{25^\circ\text{C}}^\circ + \bar{\Delta C}_{p_{25^\circ\text{C}-T_2}}^\circ (\Delta T - T_2 \ln \frac{T_2}{298}) - \Delta S_{25^\circ\text{C}}^\circ \cdot \Delta T \quad [31]$$

Les valeurs de $\bar{\Delta C}_{p_{25^\circ\text{C}-T_2}}^\circ$ seront calculées en utilisant des valeurs moyennes des chaleurs spécifiques des espèces réactionnelles. Ces valeurs moyennes ont été calculées par Criss et Cobble dans le cas des espèces ioniques et à partir des données du tableau IV dans le cas des espèces neutres.

Ainsi à 200°C pour la réaction étudiée, on a:

$$\begin{aligned}\bar{\Delta C}_{p_{25^\circ\text{C} \rightarrow 200^\circ\text{C}}}^\circ &= \bar{C}_p^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{25 \rightarrow 200^\circ\text{C}} + 2\bar{C}_p^\circ(\text{H}_2\text{O})_{25 \rightarrow 200^\circ\text{C}} + \bar{C}_p^\circ(\text{H}_2)_{25 \rightarrow 200^\circ\text{C}} \\ &\quad - 3\bar{C}_p^\circ(\text{HFeO}_2^-)_{25 \rightarrow 200^\circ\text{C}} - 3\bar{C}_p^\circ(\text{H}^+)_{25 \rightarrow 200^\circ\text{C}} \\ &= 242,5 \text{ cal/degre}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{D'où : } \Delta G_{200^\circ\text{C}}^\circ &= \Delta G_{25^\circ\text{C}}^\circ - 22800 \text{ cal} \\ &= -106700 \text{ cal}\end{aligned}$$

En utilisant la relation $\Delta G = -nFE$, il vient:

$$E_T = \frac{\Delta G_T^\circ}{nF} + \frac{2,3 RT}{nF} \log_{10} K \quad [32]$$

Pour la réaction considérée, $n=2$

$$\log_{10} K = \text{pH} - 3 \log_{10} (\text{HFeO}_2^-)$$

car $K =$

$$K = \frac{(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{(\text{HFeO}_2^-)^3 \cdot (\text{H}^+)} = \frac{1}{(\text{HFeO}_2^-)^3 \cdot (\text{H}^+)}$$

En prenant $(\text{HFeO}_2^-) = 10^{-6} \text{ M}$, on aura en définitive:

$$E_{200^\circ\text{C}} = 1,47 + 0,047 \text{ pH}$$

Pour $(\text{HFeO}_2^-) = 10^{-4} \text{ M}$, on obtient:

$$E_{200^\circ\text{C}} = 1,747 + 0,047 \text{ pH}$$

Pour $(\text{HFeO}_2^-) = 10^{-2} \text{ M}$;

$$E_{200^\circ\text{C}} = 2,049 + 0,047 \text{ pH}$$

Pour $(\text{HFeO}_2^-) = 10^0 = 1$;

$$E_{200^\circ\text{C}} = 2,311 + 0,047 \text{ pH}$$

Tableau V:

Pour les réactions du système considéré les calculs conduisent au tableau V suivant donnant ΔG_T° (cal.) aux températures indiquées.

Réaction	25°C	60°C	100°C	150°C	200°C
a	0	0	0	0	0
b	113400	110700	107700	104000	100400
$Fe \rightarrow Fe_3O_4$	-15640	-18160	-20940	-24270	-27490
$Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$	10190	9891	9582	9240	8950
$Fe^{3+} \rightarrow Fe_2O_3$	-1989	-5834	-10120	-15440	-20500
$Fe \rightarrow Fe^{2+}$	-20300	-20230	20170	20060	20050
$Fe \rightarrow HFeO_2^-$	22750	22900 (± 200)	23400 (± 600)	24600 (± 1000)	26400 (± 1800)
$Fe^{2+} \rightarrow Fe_3O_4$	45260	42520	39570	35910	32670
$HFeO_2^- \rightarrow Fe_3O_4$	-83900	-86800 (± 600)	-91000 (± 1800)	-98000 (± 3000)	-106700 (± 5400)
$Fe^{2+} \rightarrow Fe_2O_3$	33570	31640	29570	27020	24760
$HFeO_2^- \rightarrow Fe_2O_3$	-52530	-54500 (± 400)	-57400 (± 1200)	-62300 (± 2000)	-68200 (± 3600)

Les incertitudes reportées sont dues au choix de $S^\circ(i, conv.)$ à ± 5 u.e près.

Les diagrammes des figures 15 à 20 représentent les conditions d'équilibre des réactions du système considéré.

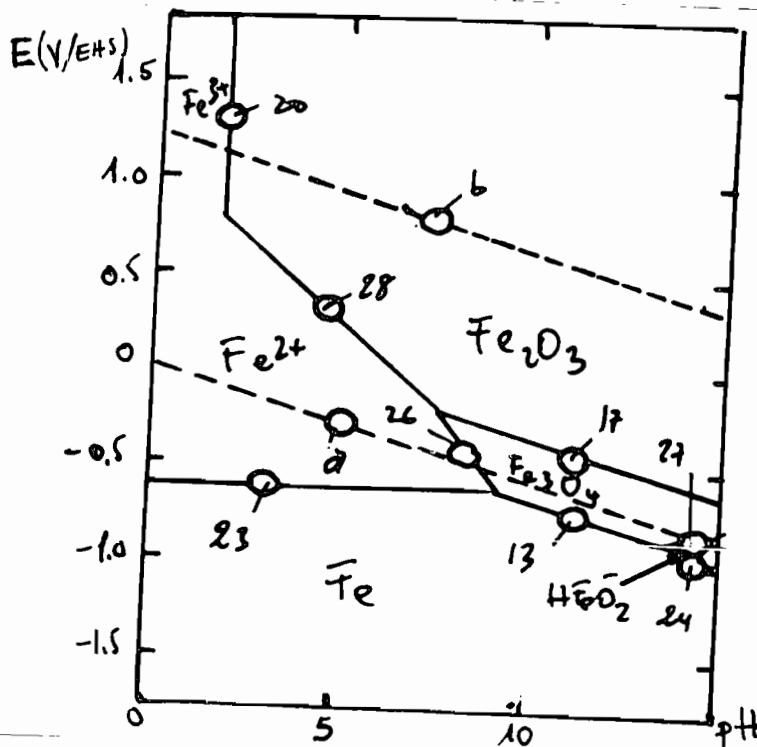


Figure 15- Diagramme conventionnel potentiel-pH à 25°C du fer en considérant Fe , Fe_3O_4 , Fe_2O_3

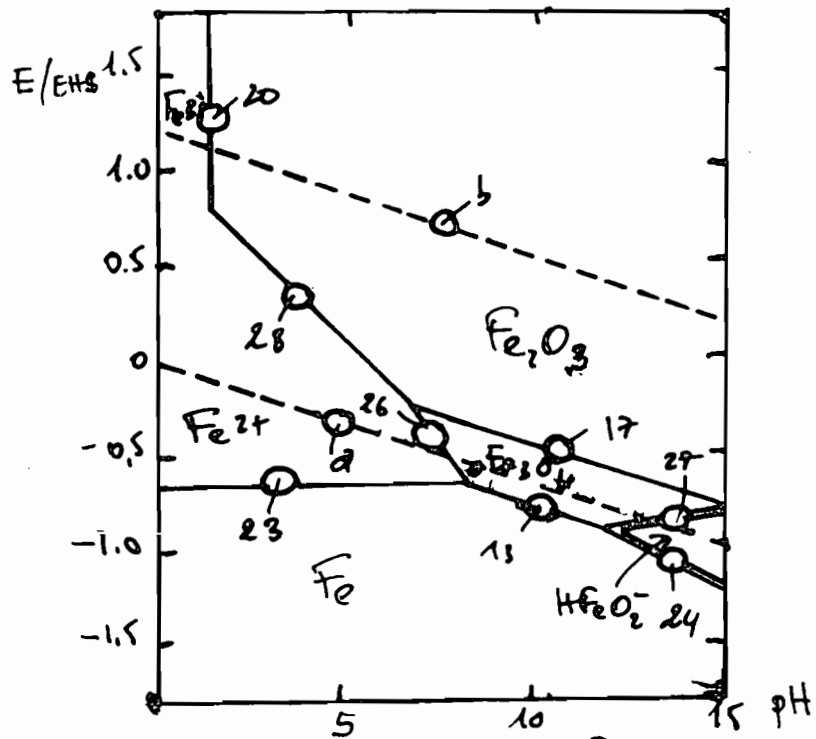


Figure 16- Diagramme potentiel-pH construit à 60°C selon la méthode de Criss et Cobble

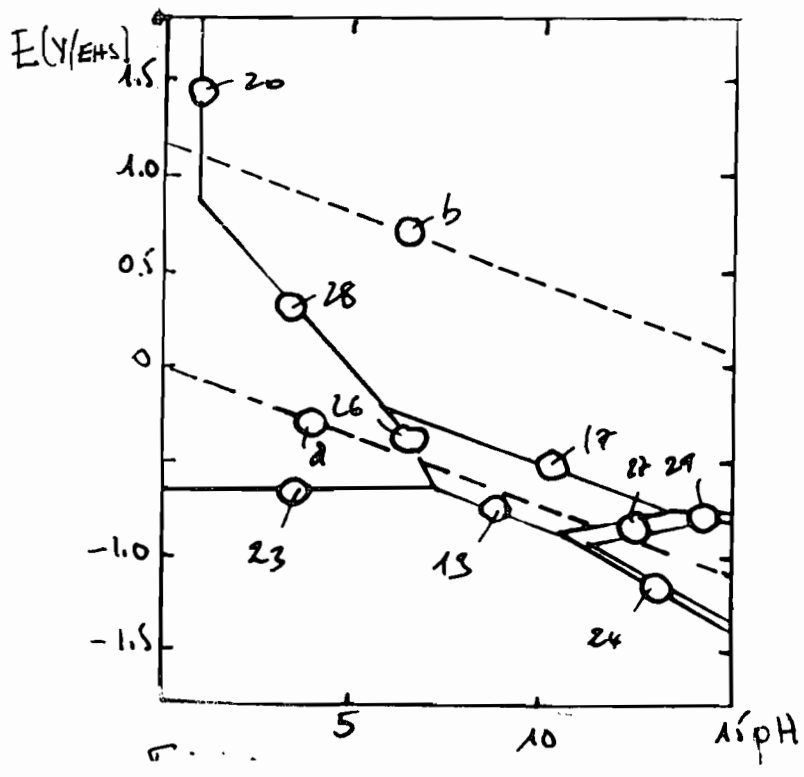


Figure 17- Diagramme potentiel-pH construit à 100°C du Fe.

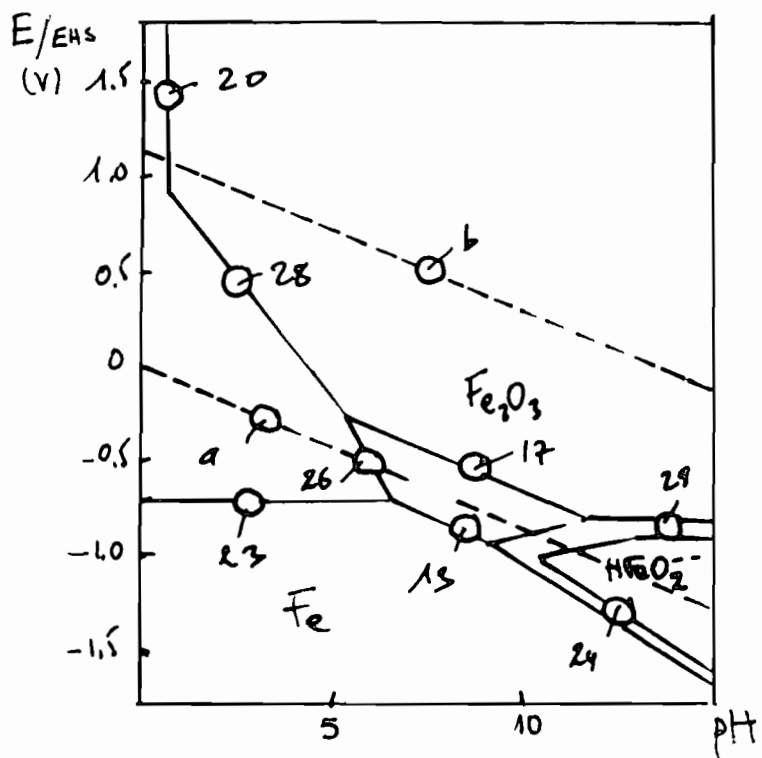


Figure 18- Diagramme potentiel-pH construit à 150°C du Fe.

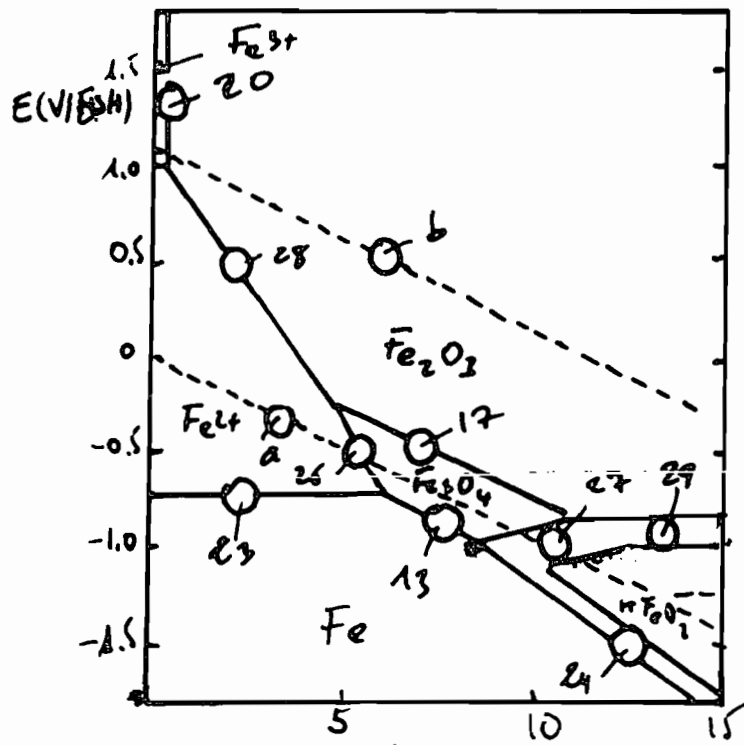


Figure 19- Diagramme potentiel-pH construit à 200°C du Fe.

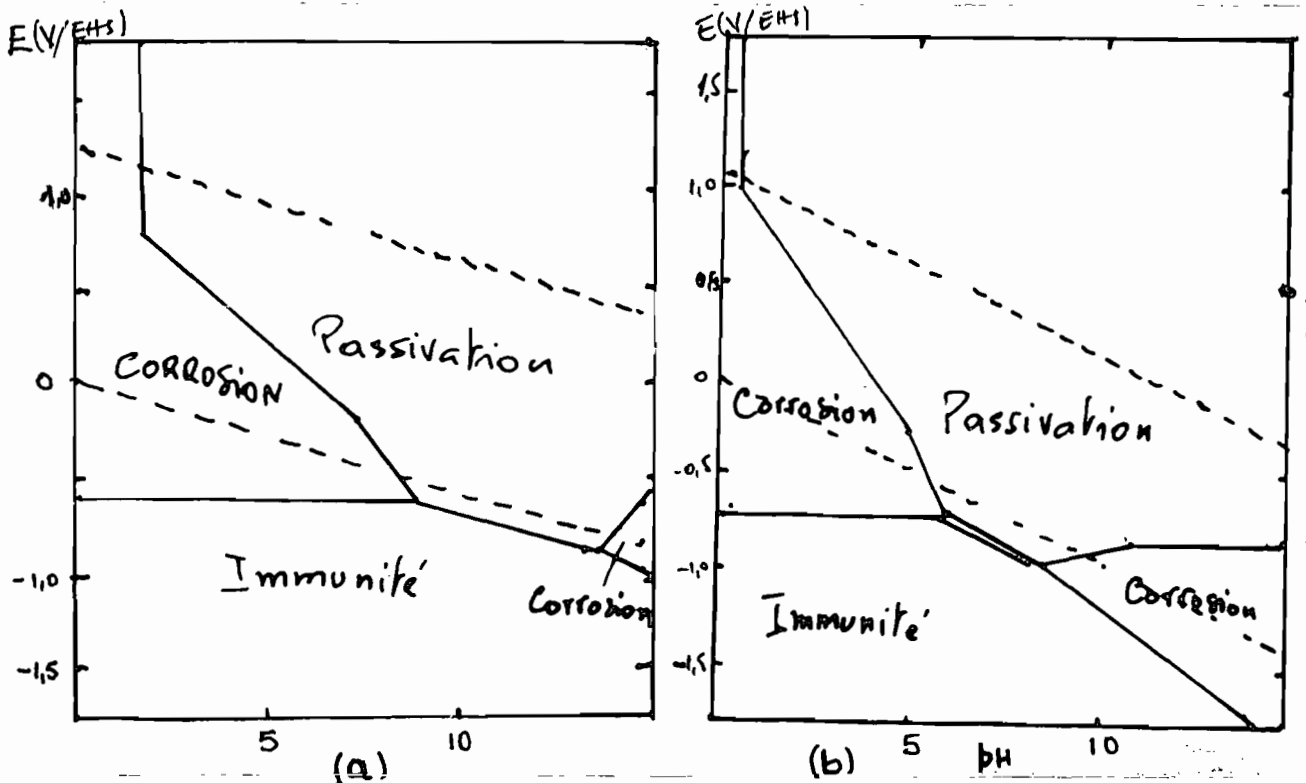


Figure 20- Circonstances théoriques de corrosion, de passivation et d'immunité du Fe (a) à 25°C; (b) à 200°C

III.2- Application au système Ni - H₂O

La même procédure a été appliquée au système Ni-H₂O en considérant les oxydes NiO, Ni₃O₄ et Ni₂O₃, NiO₂. La liste des réactions de ce système tirée de l'Atlas des équilibres de Pourbaix est rappelée ci-dessous.

- (a) $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$
- (b) $2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^-$
- (2) $Ni + H_2O \rightleftharpoons NiO + 2H^+ + 2e^-$
- (3) $3NiO + H_2O \rightleftharpoons Ni_3O_4 + 2H^+ + 2e^-$
- (5) $2Ni_3O_4 + H_2O \rightleftharpoons 3Ni_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$
- (6) $Ni_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2NiO_2 + 2H^+ + 2e^-$
- (7) $Ni^{2+} + H_2O \rightleftharpoons NiO + 2H^+$
- (8) $NiO + H_2O \rightleftharpoons HNiO_2^- + H^+$
- (9) $Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e^-$
- (10) $Ni + 2H_2O \rightleftharpoons HNiO_2^- + H^+$
- (11) $3Ni^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Ni_3O_4 + 8H^+ + 2e^-$
- (12) $3HNiO_3^- + H^+ \rightleftharpoons Ni_3O_4 + 2H_2O + 2e^-$
- (13) $2Ni^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Ni_2O_3 + 6H^+ + 2e^-$
- (14) $Ni^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons NiO_2 + 4H^+ + 2e^-$

Tableau VI:

Les données thermodynamiques utilisées pour le calcul du diagramme potentiel-pH sont regroupées dans ce tableau VI

Espèces	\mathcal{H}° (cal. mole)	$C_p(T)$, cal/degre	S_{25}° (conv)	S_{25}° (abs)
H ₂	0	$6,52 + 0,78 \cdot 10^{-3} T + 0,12 \cdot 10^5 T^{-2}$	31,22	31,22
O ₂	0	$7,16 + 1,00 \cdot 10^{-3} T - 0,4 \cdot 10^5 T^{-2}$	49,01	49,01
H ₂ O	-56690	18,04	16,75	16,75
OH ⁻	0	—	-2,519	-2,481
H ⁺	0	—	0	-5,00
Ni	0	$4,06 + 7,04 \cdot 10^{-3} T$	7,12	7,12
NiO	-51,300	* 298 à 525 K :	9,08	9,08
		$-4,99 + 37,58 \cdot 10^{-3} T + 3,89 \cdot 10^5 T^{-2}$		
		* 525 à 565 K :		
		13,88		
		* 565 à 1800 K :		
		$-12,63 + 30,4 \cdot 10^{-3} T + 4,09 \cdot 10^6 T^{-2}$		
Ni ²⁺	-11530	—	38,1	-48,1
HNiO ₂ ⁻	-83,465	—	10	15
Ni ₃ O ₄	-170,150	$30,84 + 17,08 \cdot 10^{-3} T - 5,72 \cdot 10^5 T^{-2}$	35,66	35,66
Ni ₂ O ₃	-112,270	$23,49 + 18,60 \cdot 10^{-3} T - 3,55 \cdot 10^5 T^{-2}$	21,5	21,5
NiO ₂	-51,420	$16,60 + 2,44 \cdot 10^{-3} T - 3,88 \cdot 10^5 T^{-2}$	12,68	12,68

Les équations traduisant la dépendance du potentiel et du pH pour les différentes réactions sont les suivantes:

$$(a) \quad E_T = 0 - \frac{2,3RT}{F} \text{pH} - \frac{2,3RT}{2F} \log P_{\text{H}_2}$$

$$(b) \quad E_T = E_T^\circ - \frac{2,3RT}{F} \text{pH} + \frac{2,3RT}{4F} \log P_{\text{O}_2}$$

$$(2) \quad E_T = E_T^\circ - \frac{2,3RT}{F} \text{pH}$$

$$(3) \quad E_T = E_T^\circ - \frac{2,3RT}{F} \text{pH}$$

$$(5) \quad E_T = E_T^\circ - \frac{2,3RT}{F} \text{pH}$$

$$(6) \quad E_T = E_T^\circ - \frac{2,3RT}{F} \text{pH}$$

$$(7) \quad \log [\text{Ni}^{2+}] = \frac{\Delta G_T^\circ}{2,3RT} - 2\text{pH}$$

$$(8) \quad \log [\text{H}\text{Ni}\text{O}_2^-] = - \frac{\Delta G_T^\circ}{2,3RT} + \text{pH}$$

$$(9) \quad E_T = E_T^\circ + \frac{2,3RT}{2F} \log [\text{Ni}^{2+}]$$

$$(10) \quad E_T = E_T^\circ - 3 \times \frac{2,3RT}{2F} \text{pH} + \frac{2,3RT}{2F} \log [\text{H}\text{Ni}\text{O}_2^-]$$

$$(11) \quad E_T = E_T^\circ - 4 \times \frac{2,3RT}{F} \text{pH} - 3 \times \frac{2,3RT}{2F} \log [\text{Ni}^{2+}]$$

$$(12) \quad E_T = E_T^\circ + \frac{2,3RT}{2F} \text{pH} - 3 \times \frac{2,3RT}{2F} \log [\text{H}\text{Ni}\text{O}_2^-]$$

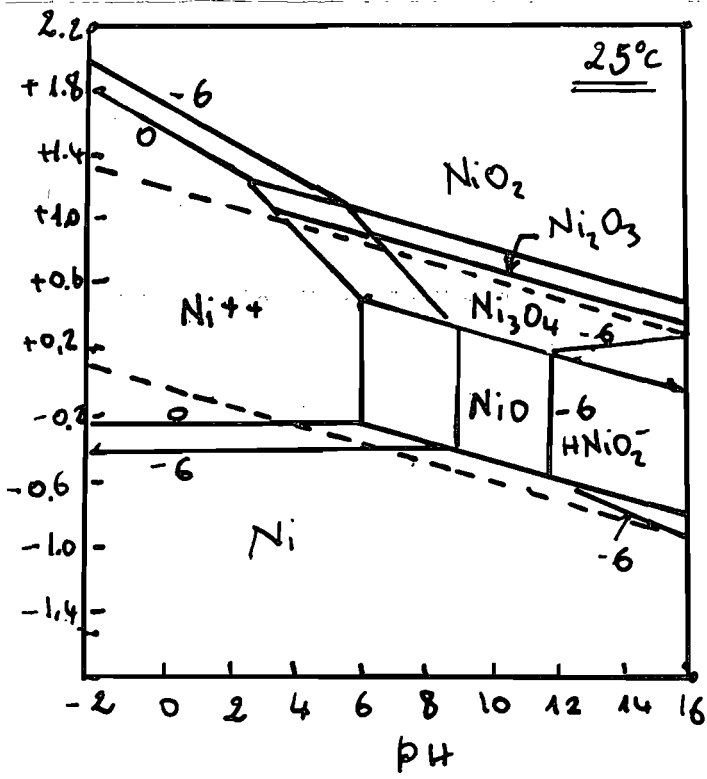
$$(13) \quad E_T = E_T^\circ - 3 \times \frac{2,3RT}{F} \text{pH} - \frac{2,3RT}{F} \log [\text{Ni}^{2+}]$$

$$(14) \quad E_T = E_T^\circ - 2 \times \frac{2,3RT}{F} \text{pH} - \frac{2,3RT}{2F} \log [\text{Ni}^{2+}]$$

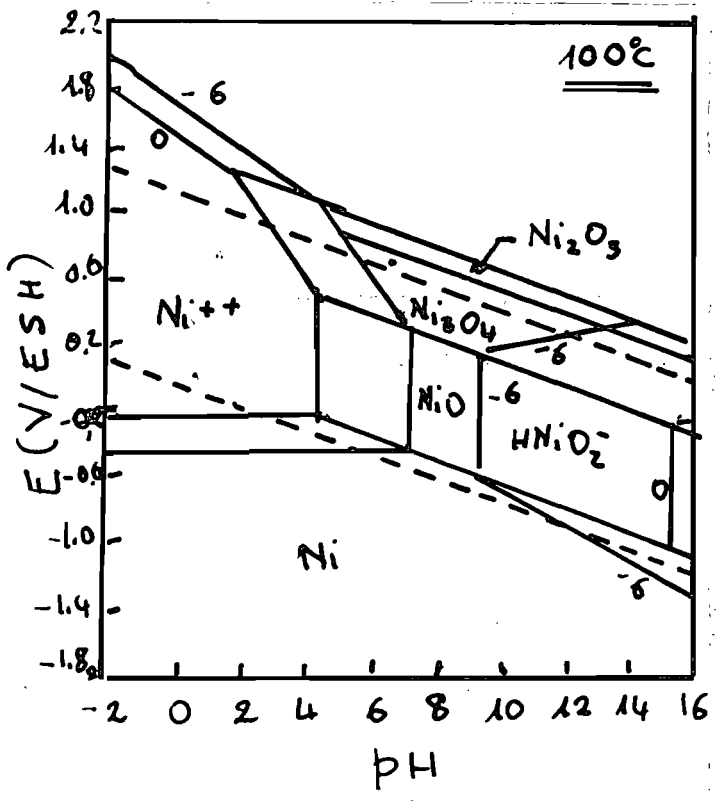
Tableau VII:

Les valeurs de E_T° calculées selon la méthode de Criss et Cobble sont rassemblées dans le tableau VII

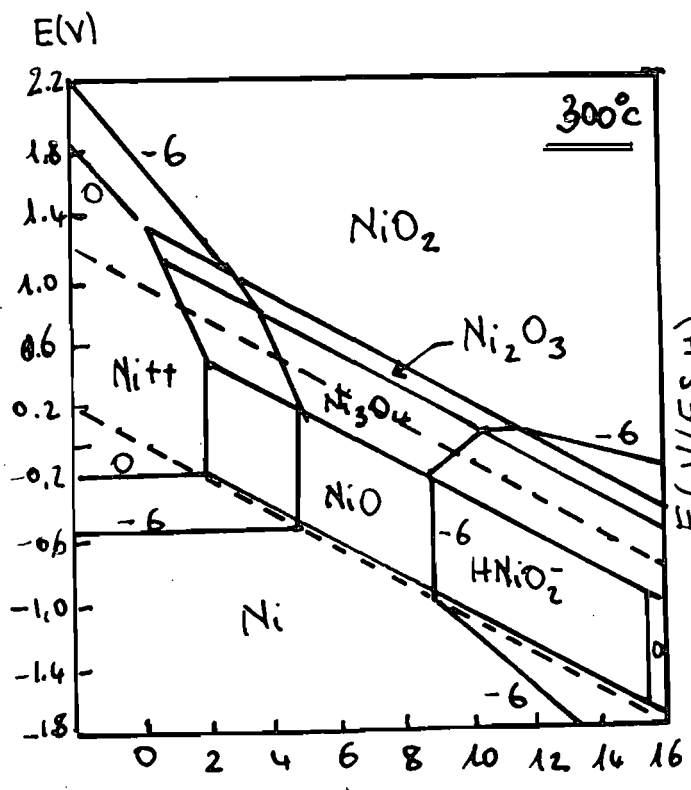
Réaction m°	$E^\circ_{25^\circ\text{C}}$	$E^\circ_{100^\circ\text{C}}$	$E^\circ_{200^\circ\text{C}}$	$E^\circ_{300^\circ\text{C}}$
(a)	0	0	0	0
(b)	1,228	1,167	1,092	1,017
(2)	0,116	0,091	0,062	0,034
(3)	0,876	0,842	0,811	0,779
(5)	1,305	1,291	1,266	1,241
(6)	1,434	1,405	1,378	1,350
(7) $[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$	0,648 pH = 9,20	0,663 pH = 7,33	0,779 pH = 5,93	0,889 pH = 4,97
(8) $[\text{HN}:\text{O}_2^-] = 10^{-6} \text{ M}$	0,876 pH = 11,98	0,842 pH = 9,43	0,811 pH = 9,25	0,779 pH = 8,95
(9)	-0,250	-0,229	-0,212	-0,189
(10)	0,648	0,663	0,779	0,889
(11)	1,977	1,804	1,637	1,465
(12)	-0,718	-0,872	-1,329	-1,778
(13)	1,753	1,633	1,513	1,391
(14)	1,593	1,519	1,446	1,370



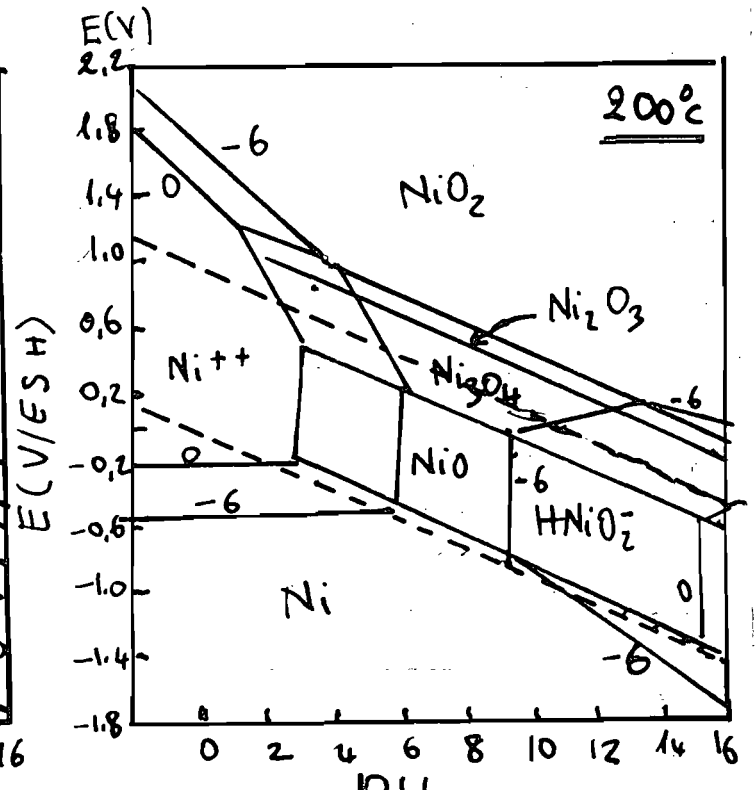
(a)



(b)



(d) pH



(c) pH

Figure 21- Diagramme d'équilibre potentiel-pH du nickel
 (a) à 25°C; (b) à 100°C; (c) à 200°C; (d) à 300°C.

III. 3- Discussion des diagrammes.

1/- Cas du système fer-eau.

L'examen des figures 15 à 20 montre qu'il se produit un élargissement des domaines de corrosion. Ceci est particulièrement vrai pour le triangle de corrosion alcaline.

En effet l'élargissement de cette zone est très marquée en passant de 25°C à 200°C. Cet élargissement traduirait donc la stabilisation de plus en plus grande de l'espèce anionique HFeO_2^- à mesure que la température augmente. On remarque par ailleurs que l'extension de cette zone se fait principalement en direction des potentiels moins nobles.

Ceci ne peut être sans conséquence pratique notamment en ce qui concerne la protection cathodique du fer et de l'acier en milieu caustique.

Beaucoup de structures métalliques enterrées ou immergées sont souvent protégées contre l'attaque du milieu par l'application d'un courant cathodique protecteur. Ce courant a pour rôle de polariser la structure dans la zone de potentiel correspondant à son immunité thermodynamique.

Au regard des figures 20 (a) et (b) ,il est évident qu'il faut s'attendre à une protection cathodique de plus en plus difficile et onéreuse lorsque la température augmente dans la mesure où l'énergie à fournir serait de plus en plus grande pour atteindre le domaine d'immunité.

Quant à la stabilité accrue de l'anion HFeO_2^- , nous pensons qu'elle serait à l'origine du phénomène bien connu mais inexpliqué de la fragilisation caustique ou "caustic cracking" de l'acier qui se produit en milieu alcalin ((NaOH le plus souvent) aux températures élevées.

Cette corrosion qui se manifeste par une fissuration intergranulaire sous contrainte de l'acier ne s'observe qu'aux températures élevées().

L'anion HFeO_2^- ne peut être que l'ion spécifique qui , combiné à la contrainte déclenche le processus.

2/- Cas du système nickel-eau.

L'information essentielle qui se dégage des diagrammes potentiel-pH est la stabilité croissante des oxydes du Ni en fonction de la température principalement dans le domaine acide.

La zone de pH où les oxydes sont stables passe par un minimum à 100°C avant de croître sensiblement aux températures supérieures. Par ailleurs on retrouve ici aussi dans le triangle de corrosion basique une stabilité accrue de l'anion NiO_2^- en fonction de la température. Ceci est prévisible à travers les pentes de toutes les droites qui augmentent en valeur absolue en fonction de la température comme l'indique l'équation de Nernst (pente proportionnelle à T à travers $\frac{2,3RT}{nF}$).

Du point de vue de la corrosion, on peut tirer de ces observations les faits suivants:

a/- On constate que le domaine de stabilité de l'oxyde NiO situé entre 9 et 12 en pH à 25°C passe à 5 - 9 à 300°C. Par conséquent si cet oxyde peut être protecteur en milieu légèrement alcalin à la température ambiante, il peut perdre cette qualité à température plus élevée surtout en présence d'oxygène et conduire à une corrosion notable du métal.

b/- Les diagrammes révèlent aussi que si le processus cathodique est la décharge des ions H^+ , le potentiel de corrosion à 300°C sera tel que la corrosion du Ni sera impossible pour les valeurs de pH comprises entre 5 et 10. C'est peut-être la raison pour laquelle les alliages à base de nickel du type Inconel 600 présentent une excellente tenue vis-à-vis de la corrosion dans les réacteurs nucléaires à eau pressurisée.

Ces réacteurs sont en effet surpressurisés avec de l'hydrogène gazeux et opèrent dans le domaine de pH compris entre 7 et 10.

c/- A 300°C et dans les solutions de pH supérieurs à 10, la

stabilité de l'espèce HNiO_2^- peut-être là aussi rendre compte de la suscepti-
bilité à la corrosion fissurante sous contrainte des alliages à base de Ni
dans les milieux caustiques.

Lorsque les films protecteurs à basse température sont rompus par la con-
trainte, ils peuvent en effet mettre à nu des sites, et privilégiés la disso-
lution rapide.

A ce stade de notre travail, le manque de données thermodynamiques rela-
tives au chrome ne nous a pas permis de poursuivre davantage notre étude,
ce qui aurait bien complété ce mémoire.

Nous pensons toutefois que la procédure utilisée pour calculer les diagrammes
potentiel-pH du fer et du nickel peut révéler des informations précieuses
aux corrosionnistes.

Il convient toutefois de consolider sa validité par l'épreuve de l'expé-
rience. Dans cette optique nous avons fait des expériences électrochimiques
en usage en corrosion. Il s'agit du tracé des courbes de polarisation
linéaire des deux éléments et d'un acier inoxydable à différents pH et
différentes températures.

L'appareillage met en jeu un potentiostat dont nous donnerons brièvement
le principe de fonctionnement.

Chapitre IV

CONCLUSION.

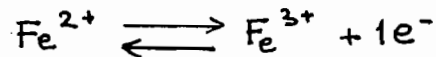
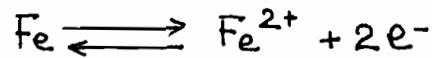
Chapitre IV.-CONCLUSION

IV.1- Techniques expérimentales : problématique.

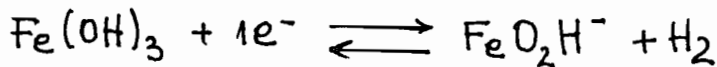
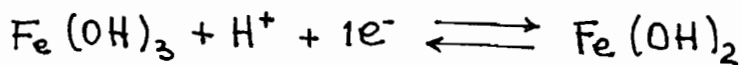
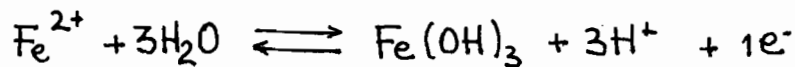
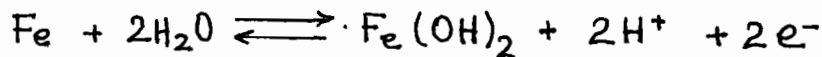
Nous venons de voir à travers les diagrammes d'équilibre qu'un métal peut être engagé dans diverses réactions chimiques et/ou électrochimiques suivant l'environnement.

Ces réactions modifient différemment l'équilibre à l'interface métal-milieu.

En solution aqueuse de pH donné, pour le fer par exemple, cet équilibre peut correspondre à une dissolution du fer métallique sous forme d'ions ferreux Fe^{2+} ou d'ions ferriques Fe^{3+} suivant les réactions:



ou encore sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes suivant les réactions:



Ainsi le diagramme de la figure 2 montre qu'aux valeurs de pH acides (de 0 à 4 environ) au fur et à mesure que le potentiel d'électrode croît (par rapport à l'électrode de référence à hydrogène), le fer passe du domaine de l'immunité à celui de la dissolution entre -0,62 volt et 0,77 volt, puis sous forme d'ions Fe^{3+} au-dessus de 0,77 volt et enfin aux plus forts potentiels sous forme d'ions ferrates FeO_4^{2-} .

Par contre aux pH moins acides, le diagramme thermodynamique montre que des hydroxydes comme Fe_3O_4 , Fe_2O_3 peuvent devenir stables et en conséquence précipiter sous forme solide à l'interface métal-solution.

Ces films solides peuvent alors rendre le métal passif vis à vis de la solution à condition qu'ils soient compacts et adhérents à la surface du métal.

En bref, le diagramme de Pourbaix potentiel-pH donne des renseignements fort précieux sur la possibilité d'existence thermodynamique de tel ou tel produit de réaction entre le métal et la solution, suivant les valeurs respectives du potentiel de l'électrode métallique et du pH de la solution. Par contre, si ce type de diagramme précise les conditions d'équilibre thermodynamique des divers produits possibles de réactions, il ne peut fournir aucune indication sur la cinétique de formation de ces produits et sur leur aptitude à protéger le métal contre la poursuite d'une réaction. En d'autres termes il ne suffit pas de savoir que tel oxyde ou hydroxyde est thermodynamiquement stable pour certaines valeurs du pH et du potentiel pour pouvoir affirmer que cet oxyde ou cet hydroxyde formera un film passivant. Les méthodes électrochimiques potentiostatique et potentiocinétique (ou potentiodynamique) ont pour but de compléter ces informations thermodynamiques. Ces méthodes utilisent actuellement des appareils appelés potentiostats.

a/-Méthode potentiostatique.

Elle consiste à appliquer un potentiel constant à l'électrode métallique étudiée immergée dans une solution de pH connu en la couplant à une électrode auxiliaire (platine en général).

Initialement on utilisait une source de courant à force électromotrice V constante (fournie par une batterie d'accumulateurs) dont le rôle est de débiter un courant I à travers une résistance potentiométrique.

Le potentiel E appliqué à la cellule électrolytique formée par l'électrode auxiliaire peut varier dans une large intervalle de valeurs en déplaçant le curseur C qui sépare ainsi la résistance totale potentiométrique en deux parties de résistance R_1 et R_2 respectivement. On mesure d'autre part le courant i traversant la cellule électrolytique de résistance r .

Les conditions nécessaires pour tracer la courbe $i=f(E)$ afin qu'à chaque valeur initiale appliquée E , celle-ci reste constante jusqu'à ce que l'équilibre électrochimique soit réalisée sont les suivantes:

- le courant I traversant la résistance $(R_1 + R_2)$ doit être nettement plus élevée que le courant i traversant le circuit extérieur au potentiomètre.

$$I \gg i$$

$$(R_1 + R_2) \ll r$$

$$(R_1 + R_2) \ll R_3$$

R_3 est la résistance de tout le circuit extérieur à la cellule (somme des résistances de l'appareil de mesure du courant, des conducteurs, des contacts électriques, ...);

$$- R_3 \ll r$$

Les variations de potentiel des électrodes seront d'autant plus faibles que les valeurs de i et R_3 sont plus petites;

- il faut que la contre électrode soit impolarisable. Cette dernière condition restrictive est en fait irréalisable car il est impossible d'éliminer complètement à la fois la polarisation de l'électrode supplémentaire et la chute ohmique dans l'électrolyte.

Pour cette raison on a été conduit à utiliser le dispositif à trois électrodes alimentées par un potentiostat.

Le tracé de la courbe potentiostatique consiste à appliquer successivement

à l'électrode de fer des potentiels correspondant au domaine d'immunité du fer ($E < -0,62$ volt), de corrosion ($-0,62 < E < 0,50$ volt), de passivité ($0,50 < E < 1,20$ volts).

L'électrode de fer sera soumise à chaque potentiel choisi et fixé pendant un temps suffisant pour être assuré que l'équilibre du système soit atteint. On mesure alors le courant traversant la cellule électrolytique. On construit ainsi point par point une courbe potentiostatique.

b/ Méthode potentiocinétique.

Il s'agit d'une variante de la méthode potentiostatique. Elle consiste cette fois à faire varier continuellement le potentiel appliqué à l'électrode de fer en adoptant une vitesse de variation du potentiel assez lente pour qu'à chaque instant on puisse supposer que l'équilibre à l'interface métal-solution soit atteint.

On mesure également en continu la variation de l'intensité i traversant la cellule.

A l'heure actuelle, les études potentiostatiques et potentiocinétiques sont effectuées à l'aide de potentiostats.

Ces derniers sont des appareils qui comportent en leur sein un générateur de courant continu (une alimentation) et qui assurent une régulation automatique de la différence de potentiel $E_I - E_R$ (figure 23) entre une électrode indicatrice (I) et une électrode de référence (R). Le montage est à trois électrodes ; l'une des électrodes dites électrode auxiliaire (A) sert uniquement à assurer le passage du courant dans le circuit d'électrolyse qui constitue l'autre partie du montage. La différence de potentiel que l'on veut imposer entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence est affectée sur un potentiomètre alimenté par une source à haute stabilité.

Cette tension de référence ΔE , appelée tension de consigne est comparée périodiquement à la différence de potentiel entre les deux électrodes concernées. L'écart éventuel décelé par le comparateur, élément incorporé à l'appareil, est amplifié, puis agit sur le générateur de courant qui alimente le circuit d'électrolyse de manière que la tension appliquée V varie dans le sens convenable pour que la différence $E_I - E_R$ reprenne la valeur affichée ΔE .

Dans les manipulations de type potentiodynamique un dispositif électronique ou mécanique (servomécanisme) impose une variation simple et choisie à la tension de consigne. L'emploi d'une régulation électronique permet de réduire rentablement le signal d'erreur et le temps de réponse.

Les caractéristiques principales d'un potentiostat sont la puissance maximale de sortie et son temps de réponse. L'appareil peut être utilisé comme:

- potentiostat,
- générateur de tension régulée,
- générateur de courant d'intensité régulée.

Le potentiostat utilisée dans le cadre de cette étude a une puissance maximum disponible de 30 watts; son temps de réponse est inférieur à $10 \mu s$.

Le signal d'erreur est de l'ordre du millivolt.

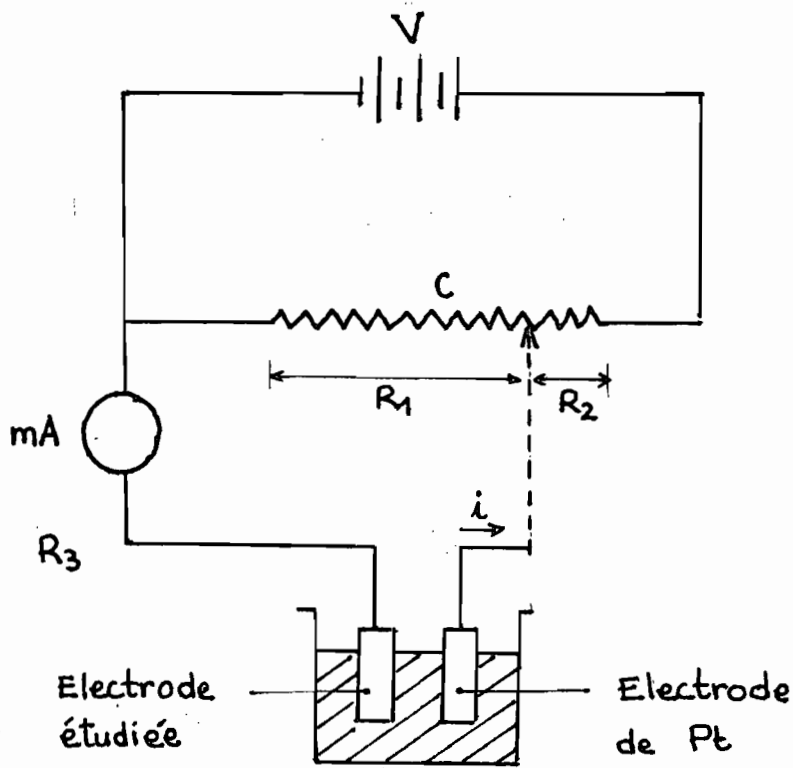


Figure 22- Schéma d'un montage potentiostatique à deux électrodes.

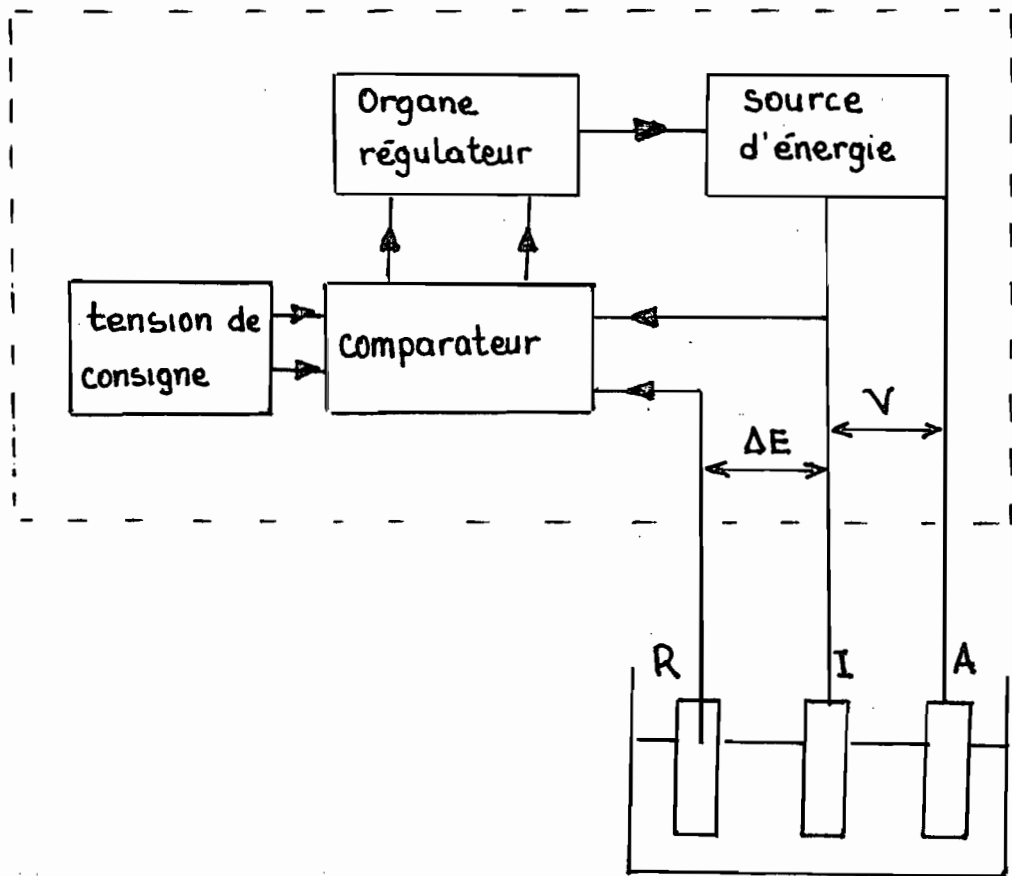


Figure 23- Schéma de principe d'un potentiostat.

IV.2- Conditions expérimentales.

Tous les essais prévus n'ont pas pu être effectués dans le cadre de cette étude. Nous nous sommes limités à l'étude du fer qui a été testé à 25°C et 60°C dans deux solutions, l'une acide (H_2SO_4) de pH=1,4 et l'autre de potasse de pH=13,6. L'électrode de fer de surface $0,78 \text{ cm}^2$ a été prélevé sur un barreau cylindrique d'acier doux non traité thermiquement.

Ces spécifications nous sont inconnues.

Les tests électrochimiques effectués sont du type potentiocinétique uniquement. La vitesse de balayage dans tous les cas a été de 2 mV/s soit 7,2 V/h. Les résultats apparaissent dans les figures 24 à 27.

A 25°C et en milieu acide, il apparaît ^{que le fer} présente la transition "actif-passif" caractéristique des matériaux passivables. Le potentiel d'équilibre est déplacé vers des valeurs plus négatives quand on passe de 25°C à 60°C. Ce déplacement confirme la tendance prévue par le calcul thermodynamique que nous avons effectué sur la base de la méthode des entropies ioniques de Criss et Cobble.

Rappelons que l'élargissement du domaine de corrosion en rapport avec ce déplacement constitue un inconvénient majeur pour la protection cathodique du fer à température élevée.

Par ailleurs le pic d'activation déjà assez élevé à 25°C (480 mA/cm^2) n'apparaît plus à température plus élevée, en l'occurrence à 60°C. Ceci met en évidence la dissolution importante d'un oxyde éventuel protecteur correspondant au même domaine de potentiels.

Enfin notons que pour une même valeur de potentiel, l'intensité s'accroît à mesure que la température augmente.

Tous ces faits indiquent la mauvaise tenue du fer dans les conditions de pH étudiées lorsque la température augmente.

On peut faire à peu près les mêmes observations en milieu alcalin, en par-

ticulier, le déplacement du potentiel vers des valeurs moins nobles se confirme. Par contre l'intensité du pic d'activation dans ce domaine de pH est plus faible. Nous pensons que cela est lié aux conditions expérimentales dont le contrôle n'a pas été très rigoureux.

A travers ces quelques résultats, il est permis de penser que la méthode de Criss et Cobble peut être étendue aux diagrammes potentiel/pH des autres métaux.

Il serait intéressant de rechercher les données thermodynamiques relatives à ces métaux et de construire les diagrammes correspondant aux températures supérieures à 25°C.

Toutefois, les calculs nombreux et fastidieux commandent d'automatiser la procédure.

Figure 24- Milieu H_2SO_4 , 1N
25°C; pH=1,4

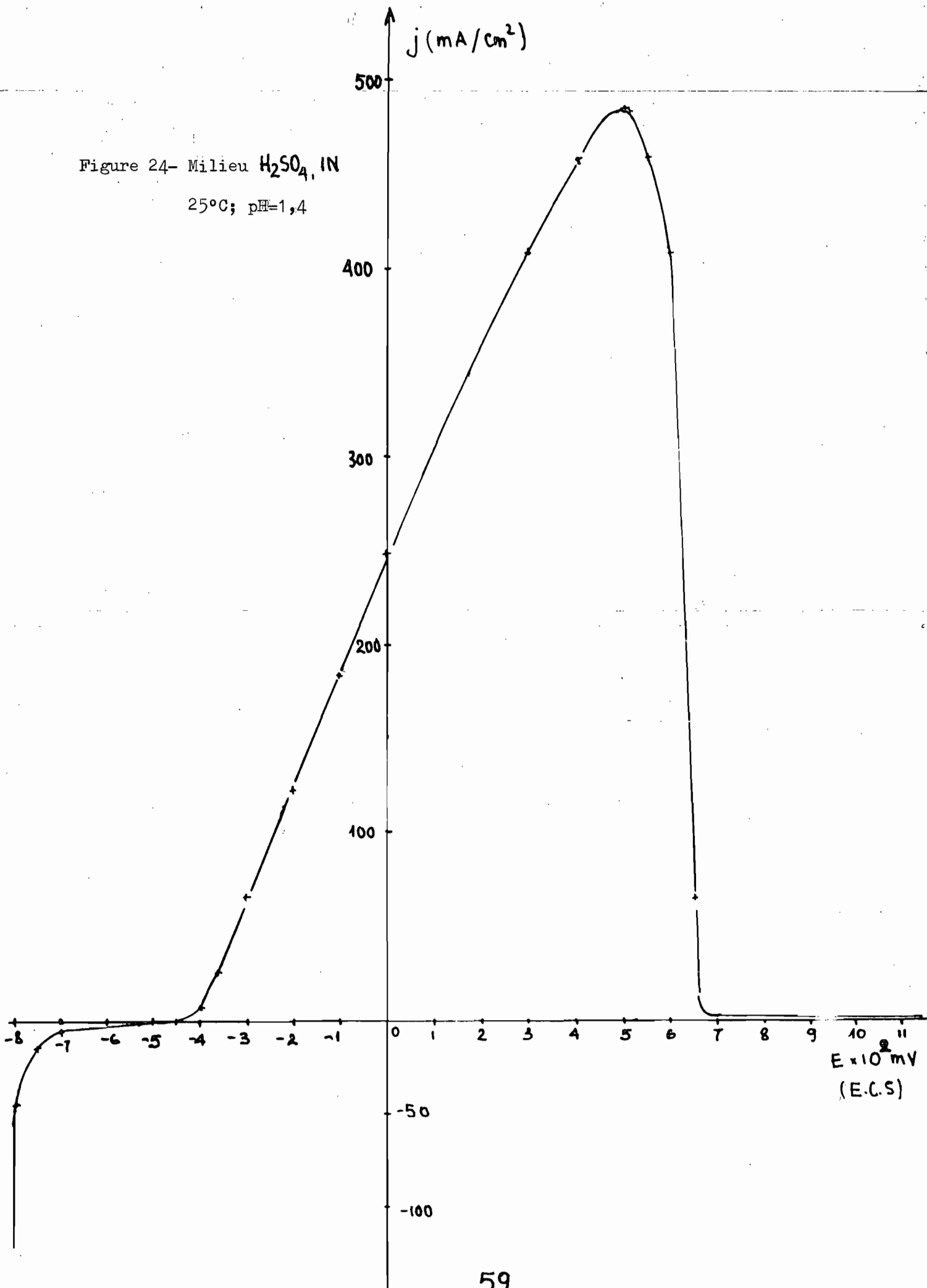
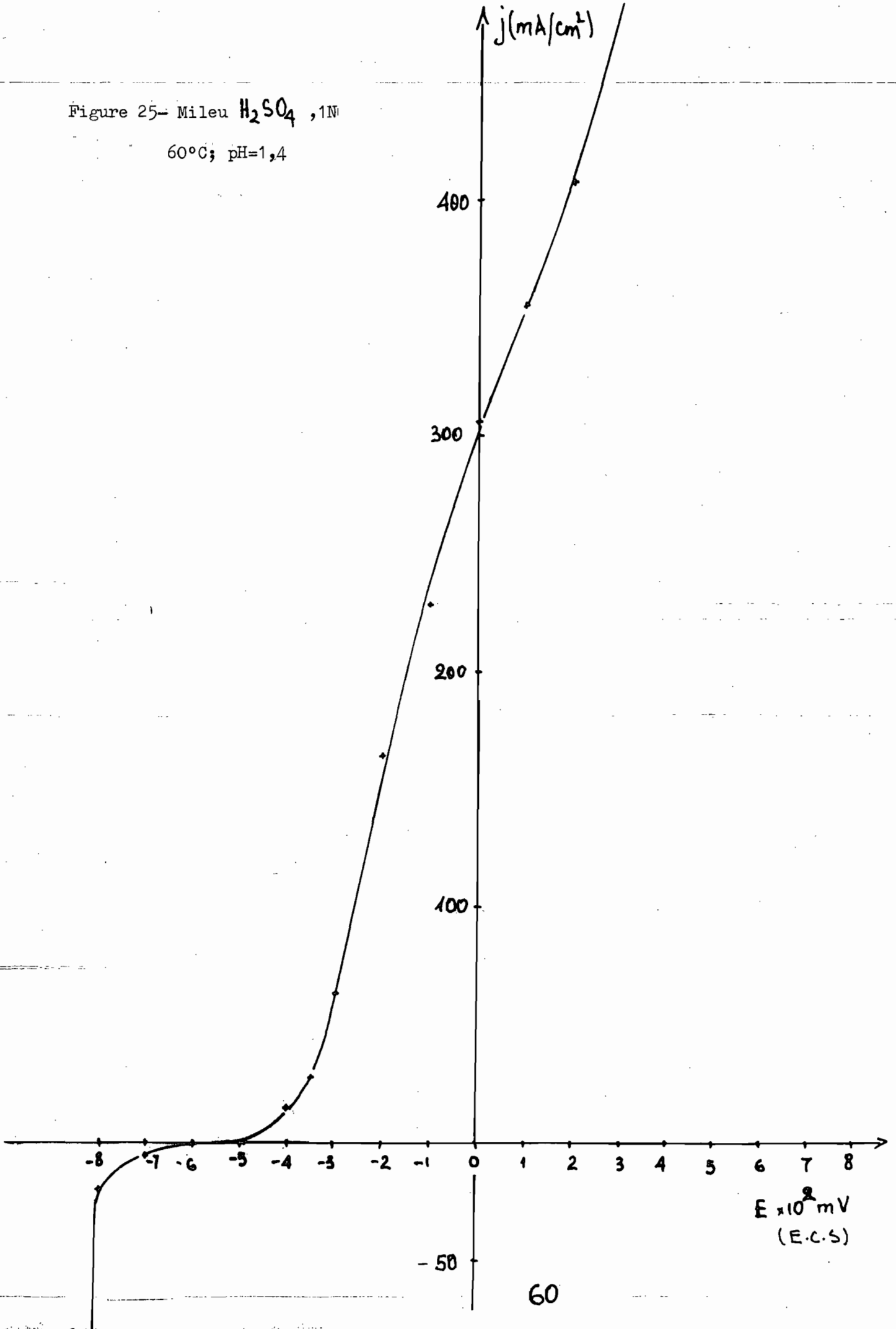


Figure 25- Milieu H_2SO_4 , 1N

60°C; pH=1,4



-50

60

$E \times 10^2$ mV
(E.C.S.)

Figure 26-- Milieu KOH, 1N
25°C; pH=13,6

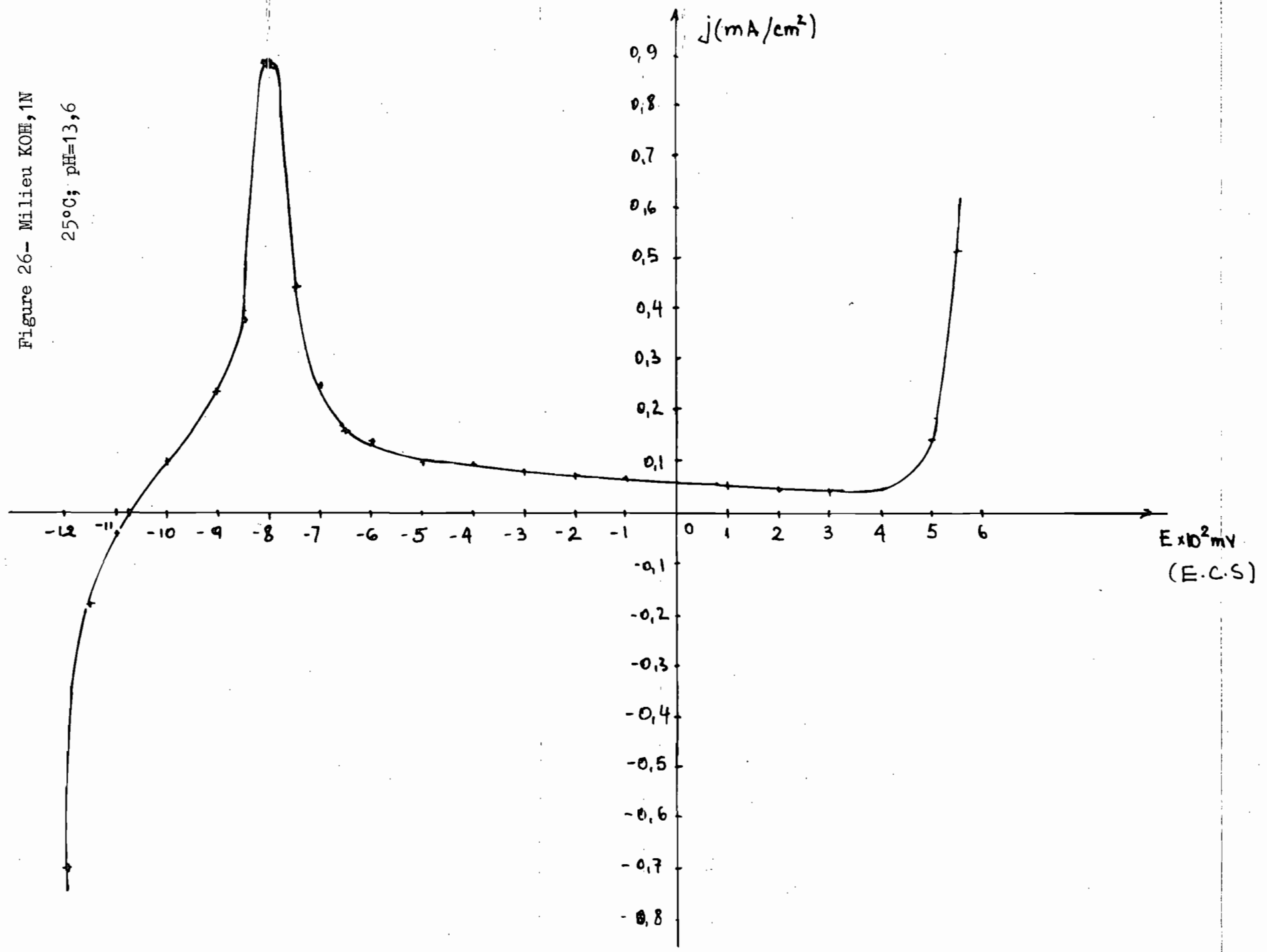
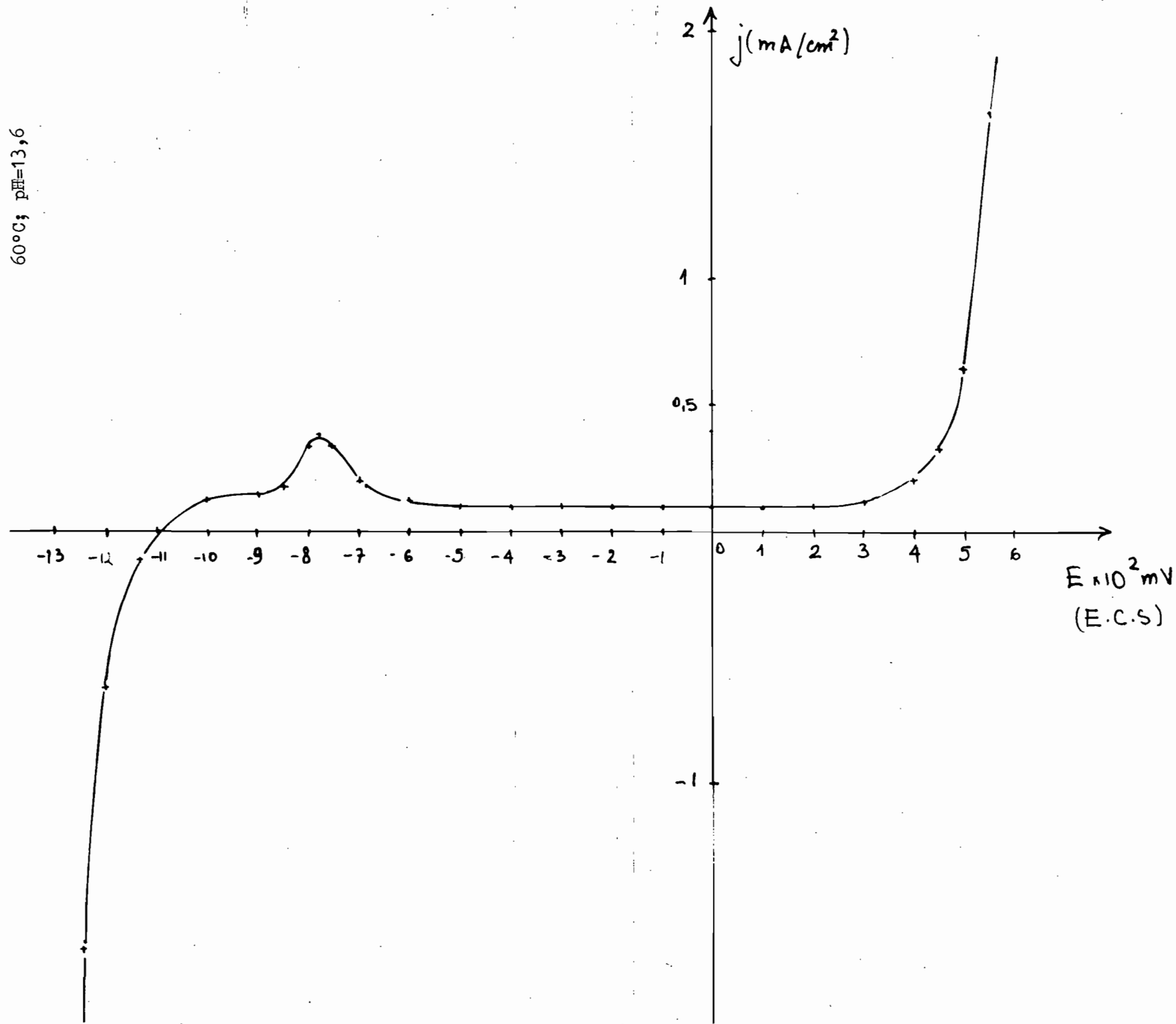


Figure 27- Milieu KOH, 1N
60°C; pH=13,6



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) M. POURBAIX "Atlas des équilibres électrochimiques à 25°C",
Gauthier Villars, Paris 1963.
- (2) Confert référence (1) , page 334
- (3) Confert référence (1) , page 335
- (4) Confert référence (1) , page 336
- (5) D. LEWIS , First Annual Report: the thermodynamics of corrosion
processes; AB Atomenergi, Stockholm 1966
- (6) C.M. CRISS et J. M. COBBLE , J. Am. Chem. Soc. 86(1964), p.5390
- (7) R. E. CONNICK et R. E. POWELL, J. Chem. Phys. 21(1953), p.2206
- (8) A. M. COUTURE et K. J. LAIDLER, Can. J. Chem. 35 (1957), p.202