

04.86.29

Perméation électrochimique d'hydrogène dans un acier ferritique Influence des oxydes superficiels

J.R. Collet Lacoste

Proyectos Agua Pesada y Departamento Química, División Físico Química,
Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires (Argentine)

Nous avons mesuré la perméation d'hydrogène, dans un acier ferritique, à l'aide de la technique électrochimique, en employant comme solution de chargement, une solution basique de pH 13.

Un modèle cinétique, basé sur la réduction des oxydes superficiels pendant la polarisation cathodique, a été développé pour interpréter les anomalies observées sur les courbes de perméation.

Les courbes de perméation ont alors été analysées mathématiquement en considérant une augmentation linéaire, avec le temps, de la concentration d'hydrogène, juste sous la surface cathodique pendant le chargement. On obtient une équation qui permet d'évaluer le coefficient de diffusion avec une plus grande précision, la valeur de ce coefficient pour cet acier étant de

$$D = 5 \cdot 10^{-3} \exp(-3,2 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Par ailleurs, nous avons étudié l'influence du traitement de surface des éprouvettes sur les courbes de perméation, en discutant l'importance de la quantité et de la distribution de l'oxyde sur la surface cathodique.

INTRODUCTION

La mesure du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les alliages entre 278 et 363 K se fait généralement d'après la technique de perméation électrochimique (1, 2).

Cette technique a un avantage : elle emploie des instruments de mesure plus simples et aussi sensibles que ceux employés dans la technique en phase gazeuse, réduisant sensiblement le temps nécessaire de chaque expérience.

Cependant, elle a aussi des désavantages :

- 1) la gamme des températures de travail est habituellement limitée,
- 2) les éprouvettes doivent être en contact avec des solutions aqueuses qui favorisent certaines réactions chimiques altérant la composition et la structure de la surface (3, 4, 5). Ces changements modifient l'équilibre entre l'hydrogène adsorbé sur la surface et celui qui a été absorbé au sein du métal près de cette surface, en influant sur le flux d'hydrogène qui traverse l'éprouvette.

Par rapport à ce dernier désavantage, on a observé (3) que lorsqu'on fait un essai de perméation d'hydrogène dans des solutions de NaOH 0,1 N (pH 13), on obtient, après la période transitoire, une augmentation lente et généralement linéaire du flux d'hydrogène qui n'atteint pas l'état stationnaire.

Dans ce travail, on a essayé de prouver que cette augmentation du flux est une conséquence des changements produits à la surface, et que, dans ce cas particulier, elle est due à la formation puis à l'élimination des oxydes.

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériau

Le matériau employé dans cette étude est un acier ferritique dont la composition est la suivante :

C : 0,14 - S : 0,006 - Si : 0,25 - Al : 0,05
Mn : 1,11 - Ca : 0,005 - Cr : 0,002.

Au microscope optique, il présente des inclusions complexes de MnS , $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, MnO et Al_2O_3 dans des proportions variables. La grandeur de ces inclusions varie entre 0,05 et 30 μm de longueur, alignées entre des bandes de perlite.

On a fait des disques de 2 cm de diamètre et de 0,1 à 0,25 cm d'épaisseur. Ces disques ont reçu un traitement thermique sous vide à 580°C pendant une heure. Ensuite, une partie des disques a été polie au papier 600 ; d'autres ont été polis à 3 μm avec de la pâte diamant et d'autres encore polis électrolytiquement.

Du côté de la détection de l'hydrogène, on a déposé électrochimiquement une mince couche de palladium pour éviter la dissolution anodique du fer.

Technique de perméation

Les courbes de perméation ont été faites dans une cellule à double compartiment, semblable à celle développée par Devanathan et Stachurski (1). Elle est formée par deux cellules identiques en verre entre lesquelles on met une pièce d'acrylique ; c'est dans cette pièce que l'on installe l'éprouvette. Des couronnes circulaires de gomme siliconée évitent le contact entre solutions ou leur passage d'une cellule à l'autre. Les cellules se trouvent dans un thermostat. La température du système est mesurée avec une erreur de $\pm 0,5^\circ C$.

Dans la figure 1, on montre le circuit électrique employé. On produit l'hydrogène électrolytiquement en appliquant une densité de courant cathodique constante au moyen d'un galvanostat (G) d'un côté de l'éprouvette (surface cathodique). La plus grande partie de l'hydrogène se recombine, mais une petite partie diffuse à travers l'éprouvette comme hydrogène atomique, arrive du côté opposé où il est oxydé instantanément par application,

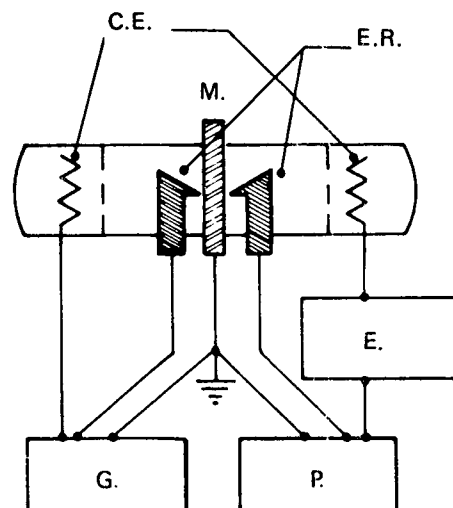


Figure 1. - Schéma des cellules de perméation. C.E. : contre électrodes de Pt. E.R. : électrodes de référence. M. : pièce d'acrylique dans laquelle on installe l'éprouvette à étudier. E. : enregistreur. G. : galvanostat. P. : potentiostat.

avec le potentiostat (P), d'un potentiel anodique constant (+ 200 mV ECS), produisant ainsi un courant directement proportionnel à la quantité d'hydrogène ayant traversé l'épaisseur. Ce courant est enregistré en fonction du temps par l'enregistreur (E).

On a fait varier entre 1 et 10 mA.cm⁻² les densités de courant cathodique employées selon la composition de la solution et la quantité d'hydrogène qu'on voulait faire pénétrer dans l'éprouvette.

On a employé comme électrolyte cathodique des solutions aqueuses de NaOH 0,1 N ou de NaOH 0,1 N avec KCN 0,1 N (ce dernier pour augmenter la perméation) (6) et comme électrolyte anodique une solution aqueuse de NaOH 0,1 N. Ces solutions ont été préalablement électrolysées pendant 24 h.

RESULTATS ET DISCUSSION

Perméation d'hydrogène dans le milieu basique

Quand on emploie une solution de pH 13 (comme solution cathodique), on observe que le courant de perméation n'atteint pas un état stationnaire après la période transitoire ; il continue à augmenter en général linéairement avec le temps, ce que l'on peut observer sur les figures 2 et 3.

Si l'on considère le diagramme de Pourbaix pour le fer, on observe qu'à pH 13 et au potentiel de corrosion, l'acier se trouve dans la zone de passivation dans laquelle la surface est recouverte par une couche mince et stable

d'oxyde qui protège l'acier d'une oxydation ultérieure. Pour commencer à charger l'hydrogène, il faut passer du potentiel de corrosion à un potentiel de réduction du proton à ce pH, ce qui veut dire, dans le diagramme de Pourbaix, passer de la zone de passivation à celle d'immunité où le métal peut exister en contact avec la solution et qui rend instable l'oxyde formé pendant la passivation.

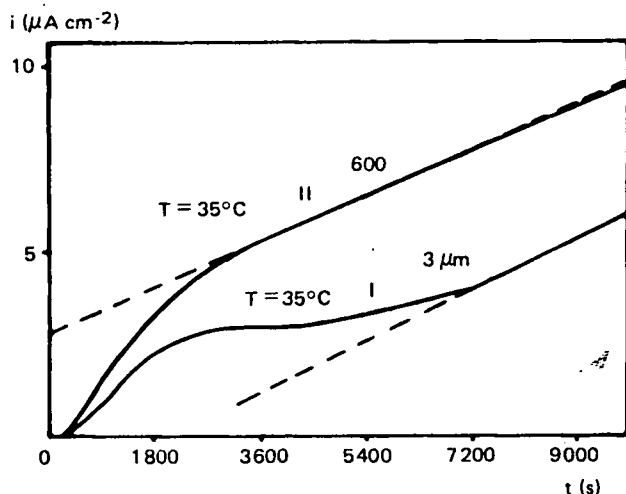


Figure 2. - Influence du mode de préparation de la surface sur les courbes de perméation.
Courbe I : $L = 0,194 \text{ cm}$, $i_c = 3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, polissage $3 \mu\text{m}$.
Courbe II : $L = 0,200 \text{ cm}$, $i_c = 3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, papier polissage 600.

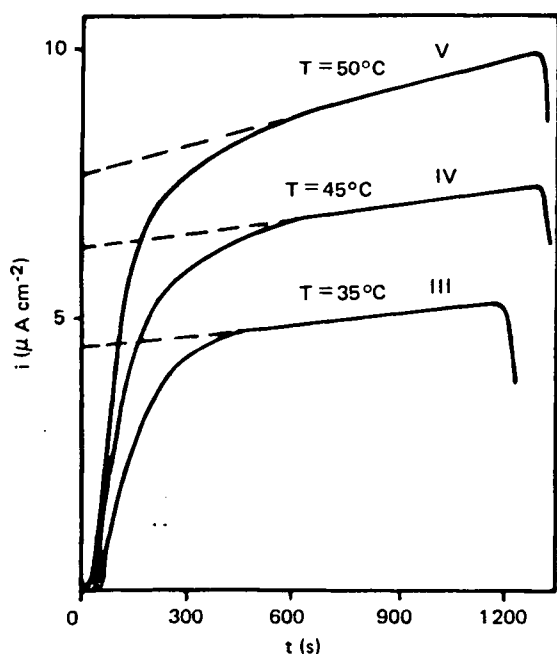


Figure 3. - Courbes faites sur une même éprouvette à des températures différentes.

La réduction de cet oxyde augmente la proportion de métal nu. C'est sur le métal nu que l'hydrogène est adsorbé. L'augmentation du taux de recouvrement en hydrogène de la surface produit un accroissement dans l'efficacité de l'entrée d'hydrogène dans l'éprouvette, ce qui se traduit par une élévation continue, dans le temps, du courant de perméation.

Le diagramme de Pourbaix ne dit rien sur la cinétique de ce processus. D'après ce que l'on a déjà exposé, il est évident que l'augmentation du courant de perméation est en relation directe avec la cinétique de dissolution des oxydes, qui dépend à son tour de la distribution et de l'épaisseur de ceux-ci à la surface, de la température et du potentiel cathodique appliqué. Pour pouvoir approfondir l'étude de cette variation du courant de perméation, on a fait des expériences dans lesquelles l'hydrogène a été chargé pendant plus de 3 h intensiostatiquement. Pendant la première demi-heure, on a obtenu une période transitoire diffusive comme celle de la courbe II de la figure 2. Ensuite, le flux augmentait lentement dans le temps. Dans les premières minutes après cette période transitoire, la pente de la courbe est devenue constante pour ensuite commencer à diminuer très lentement avec le temps.

Dans la figure 4 on a représenté graphiquement le logarithme de la dérivée du courant de perméation par rapport au temps ($\ln a = f(t)$). On obtient une relation linéaire. Pour expliquer, en premier lieu, l'augmentation du courant de perméation après la période transitoire et, en deuxième lieu, la relation linéaire trouvée entre $\ln a$ et le temps, nous allons donner un modèle basé sur les hypothèses suivantes :

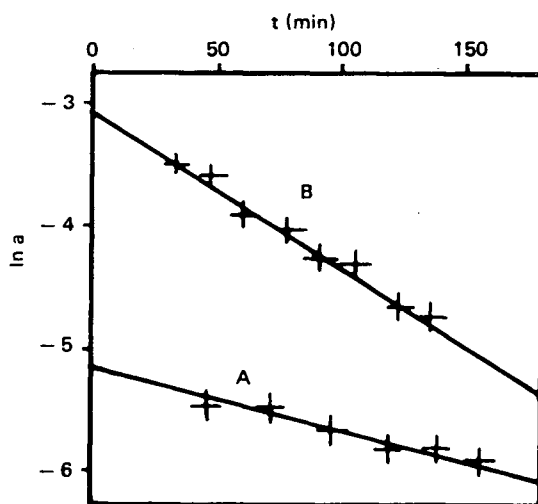


Figure 4. - Evolution, en fonction du temps, du $\ln (dJ(L,t)/dt) = \ln a$ (en unités arbitraires).
 $T = 30^\circ\text{C}$, $i_c = 5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.
Courbe A sans CN^- . Courbe B avec CN^- .

– la surface d'entrée de l'hydrogène est couverte partiellement par l'oxyde ; soit X la proportion entre surface couverte et surface totale, en supposant que la vitesse de diminution de surface couverte est proportionnelle à la quantité de surface couverte elle-même (cinétique d'ordre 1), nous avons l'équation

$$-\frac{dX}{dt} = \lambda(i_c, T) X; \quad [1]$$

– après la période transitoire de diffusion, cette dernière augmente si lentement qu'il est valable de considérer que le profil de concentration en hydrogène est linéaire dans l'éprouvette (état stationnaire), et qu'il passe de $C_o(t)$ quand $X = 0$ à zéro quand $X = L$. Le flux à l'entrée est donc égal à celui de la sortie et égal à :

$$J(O, t) = J(L, t) = \frac{D C_o(t)}{L}; \quad [2]$$

– l'oxyde est imperméable à l'hydrogène, ou bien la perméabilité est si faible qu'elle devient insignifiante par rapport à la surface libre de l'oxyde (7) ;

– on considère qu'à température et courant constants, la concentration superficielle de l'hydrogène adsorbé sur la surface libre de l'oxyde est constante (8) ;

Ces deux dernières conditions permettent de conclure que le flux à l'entrée est proportionnel à la quantité de surface libre d'oxyde, c'est-à-dire :

$$J(O, t) = \frac{D C_o(\infty)}{L} (1 - X) \quad [3]$$

où

$D C_o(\infty)/L$ est le flux là où la surface est exempte d'oxyde ($X = 0$)

$C_o(\infty)$ est la concentration maximale à cette densité de courant de chargement, température et état de surface.

D'après les équations [2] et [3], égalées et dérivées par rapport au temps, on déduit :

$$\frac{d C_o(t)}{dt} = -C_o(\infty) \frac{d X}{dt} \quad [4]$$

soit, en considérant les équations [1], [2] et [3] :

$$\frac{d C_o(t)}{dt} = C_o(\infty) \lambda(i_c, T) \left(1 - \frac{C_o(t)}{C_o(\infty)}\right) \quad [5]$$

La solution de cette équation différentielle démontre que :

$$C_o(t) = C_o(\infty) - \left(C_o(\infty) - C_o(0)\right) \exp[-\lambda(i_c, T) t] \quad [6]$$

En tenant compte de l'équation [2], nous arrivons finalement à l'expression pour le flux de :

$$J(L, t) = \frac{D}{L} C_o(\infty) - \frac{D}{L} \left(C_o(\infty) - C_o(0)\right) \exp[-\lambda(i_c, T) t] \quad [7]$$

Dans le cas où $\lambda(i_c, T) \ll 1$, nous pouvons rapprocher l'exponentielle de l'équation [6] des deux premiers termes du développement en série, d'où l'on obtient :

$$C_o(t) = C_o(0) + \left(C_o(\infty) - C_o(0)\right) \lambda(i_c, T) t = C_o(0) + \alpha t \quad [8]$$

équation qui explique l'augmentation linéaire du flux et que nous utiliserons plus tard pour calculer le coefficient de diffusion de la période transitoire.

Si l'on dérive l'équation [7] par rapport au temps, et si l'on prend le logarithme népérien, on obtient :

$$\ln a = \ln \frac{d J(L, t)}{dt} = \quad [9]$$

$$\ln \left[\frac{\lambda D}{L} \left(C_o(\infty) - C_o(0)\right) \right] - \lambda(i_c, T) t$$

qui prédit la relation linéaire expérimentale de la figure 4 et qui nous donne une interprétation physique de la pente.

Expérimentalement, nous avons observé que cette pente augmente selon l'augmentation de la densité du courant de chargement i_c , de la température, ou lorsqu'on emploie du KCN dans la solution de chargement.

Si on augmente la densité de courant de chargement, la concentration de l'hydrogène en contact avec l'oxyde augmente aussi, provoquant une plus grande vitesse de réduction ; si la température est plus haute, la constante de vitesse de réaction entre l'hydrogène et l'oxyde augmente également.

Traitement mathématique de la période transitoire

On peut interpréter mathématiquement l'augmentation du flux d'hydrogène avec le temps pendant la période transitoire, le chargement étant fait dans un milieu basique. Cette interprétation est faite en tenant compte des lois de Fick, et en supposant qu'elles sont ici valables. Les conditions initiales et de limites seraient alors les suivantes :

$$C = 0 \quad 0 < x < L \quad t = 0 \quad [10]$$

$$C = 0 \quad x = L \quad t > 0 \text{ (potentiel anodique)} \quad [11]$$

$$C_o(t) = C_o(0) + \alpha t \quad x = 0 \quad t > 0 \text{ (potentiel cathodique)} \quad [12]$$

La première condition est garantie en faisant une ligne de base basse et constante (avant de commencer à charger l'hydrogène) ; la seconde est la conséquence du haut potentiel anodique appliqué (2) ; la troisième a été interprétée physiquement (voir § « Perméation d'hydrogène dans un milieu basique ») et est obtenue en contrôlant, dans certaines limites, la densité de courant de chargement et la température.

En tenant compte de la seconde loi de Fick et des conditions initiales et de limites déjà mentionnées, on arrive à une équation du profil de concentration égale à :

$$C(x,t) = \left(C_o(0) + \alpha t \right) \frac{(L-x)}{L} + \frac{2 C_o(0)}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 t D}{L^2}\right) \text{sen} \left[n\pi \frac{(L-x)}{L} \right] + \frac{2 L^2 \alpha}{D \pi^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^3} \left[1 - \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 t D}{L^2}\right) \right] \text{sen} \left[n\pi \frac{(L-x)}{L} \right] \quad [13]$$

où D est le coefficient de diffusion dans l'acier, indépendant de la concentration.

On mesure donc le flux d'hydrogène en $x = L$ et, compte tenu de la première loi de Fick et de l'équation [13], on obtient :

$$\frac{J_T}{J_o} = \frac{6T + 6K - 1 + 12K \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 T) - \frac{12}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 T)}{(6K - 1)} \quad [14]$$

où :

$$J_o = \frac{D F}{L} \left(C_o(0) - \frac{\alpha L^2}{6D} \right) \quad [15]$$

est le courant de perméation et l'ordonnée à l'origine qui est obtenue, si on extrapole le courant de perméation quand elle commence à augmenter linéairement

T est un terme sans dimension, égal à tD/L^2

F est la constante de Faraday

K est une constante pour chaque courbe, qui doit être calculée selon :

$$K = \frac{C_o(0) D}{\alpha L^2} = \frac{1}{6} + \frac{J_o D}{\alpha L^2} \quad [16]$$

a est la pente de la courbe de perméation pour temps longs, qui doit être évaluée avec les mêmes dimensions que J_o , par unité de temps.

Dans la figure 5, on peut voir les différentes courbes pour différentes valeurs de K ; les lignes pointillées sont les extrapolations des courants de perméation pour temps longs, qui ont une valeur J_o pour $t = 0$. Sur la courbe pour $K = 0,65$, on voit comment on évalue la constante a.

Mesure du coefficient de diffusion

Sur les figures 2 et 3 on montre différentes courbes obtenues en solution de pH 13, où l'augmentation linéaire du flux de l'hydrogène, après un certain temps, devient

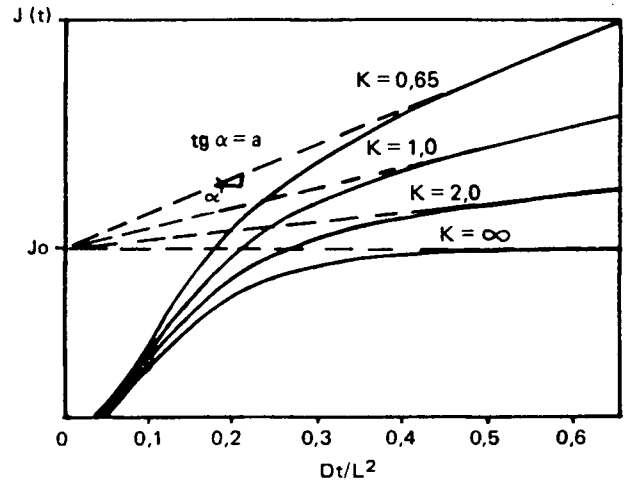


Figure 5. - Représentation graphique de l'équation [14] pour différentes valeurs de K.

évidente. Sur le tableau I on a les valeurs des coefficients de diffusion obtenues en faisant les calculs à l'aide de l'équation [14] sur différents points des courbes II, III, IV et V. En général, il y a des coïncidences entre les courbes expérimentales et celles prédites par les lois de Fick. Les premières valeurs dans la courbe II sont plus élevées que celles que l'on attendait ; la cause de ce phénomène sera expliquée plus loin.

En comparant les coefficients de diffusion des courbes II et III, on peut observer que le dernier est cinq fois plus grand que celui de la courbe II, bien que l'on ait employé le même matériau, et que les expériences aient été faites à la même température. L'explication de cette différence est en rapport avec le phénomène de piégeage et les mécanismes de diffusion (9, 10, 11) en accord avec l'histoire antérieure du matériau ; mais l'interprétation de ces différences n'est pas le but de ce travail.

Si la plus grande partie de l'hydrogène diffuse par le réseau, les coefficients de diffusion calculés à différentes températures doivent suivre la loi d'Arrhénius.

Sur la figure 6 on montre la variation du coefficient de diffusion avec la température. Pour obtenir ce graphique, on a réalisé des chargements et des désorptions successifs d'hydrogène sur la même éprouvette à différentes températures. On a calculé le coefficient de diffusion de chaque chargement à l'aide de l'équation [14]. Pour essayer d'éliminer l'effet des pièges sur le coefficient de diffusion, on a réalisé un préchargement à de basses densités de courant pendant 12 h. Les chiffres

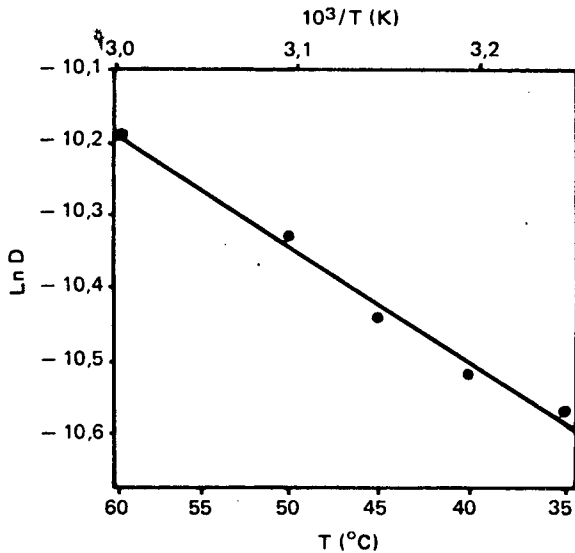


Figure 6. — Evolution, en fonction de la température, du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans cet acier.

obtenus ont conduit à une équation empirique pour le coefficient de diffusion en rapport avec la température :

$$D = 5 \cdot 10^{-3} \exp(-3,2 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad [17]$$

Dans certains cas, on n'a pas trouvé de courbe théorique qui puisse coïncider avec la courbe expérimentale. Nous pensons que cette irrégularité est due à une altération du coefficient de diffusion pendant la période transitoire. Un argument expérimental en faveur de cette hypothèse est la décohésion entre matrice et inclusion que l'on peut voir, au microscope électronique, dans les éprouvettes après essai de perméation d'hydrogène et dont l'effet est plus visible à mesure que l'on augmente le courant de chargement et, par suite, la concentration de l'hydrogène dans l'éprouvette.

Influence du polissage sur le premier chargement

Si l'on fait le premier chargement dans des éprouvettes polies à la pâte diamant ou bien polies électrolytiquement, on observe, après la période transitoire, que le flux n'augmente pas linéairement pendant les premières minutes comme il le fait en général ; on peut observer sur la figure 2, courbe I, que le flux est d'abord constant puis commence ensuite à varier d'une façon linéaire. Cet effet est en rapport avec la grande quantité d'oxydes produits pendant le polissage, conséquence du contact entre l'éprouvette et la haute concentration d'oxygène présente dans l'air humide ; la durée de cet effet dépend de l'irrégularité de l'épaisseur de la couche et cette irrégularité dépend de la préparation de la surface. La couche a une épaisseur telle que lorsqu'on produit de l'hydrogène et que la réduction commence, on ne

peut pas percevoir immédiatement qu'il y a une augmentation de la surface libre d'oxyde, et le courant reste invariable, après quoi, une fois que l'épaisseur de la couche a diminué, la surface commence à augmenter d'une façon accélérée comme on peut l'observer par les changements produits dans le courant de perméation. Le système arrive enfin à un état dont la cinétique est d'ordre 1 (équation [1]) pour l'augmentation de la surface libre d'oxyde. L'influence du traitement de la surface sur la durée de ce phénomène peut être observée si l'on compare les courbes obtenues en chargeant pour la première fois de l'hydrogène dans des éprouvettes dont l'état de la surface est différent. Dans la figure 2, on compare deux courbes, l'une polie à la pâte diamant (courbe I), l'autre polie au papier 600 (courbe II). Le phénomène est évident dans le cas de la courbe I ; par contre, dans le cas de la courbe II, la vitesse à laquelle il se produit est telle qu'on ne peut pas l'observer, à cause de sa superposition avec la période transitoire. Dans ces cas, cependant, si on calcule le coefficient de diffusion à l'aide de l'équation [14] sur différents points de la courbe, on observe que ceux qui ont été obtenus pour des temps courts, sont plus grands que ceux calculés à temps longs. On a sur le tableau I, à titre d'exemple, les valeurs de la courbe II, figure 2.

La raison pour laquelle on obtient des coefficients de diffusion plus élevés dans les premières minutes est qu'en supposant l'équation [14] valable pendant tout le processus, on néglige la quantité d'hydrogène entrée dans l'éprouvette pendant ces premières minutes.

TABLEAU I : Calcul du coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) à différentes valeurs du temps pour les courbes II, III, IV, V.

$T = t/D/L^2$	Courbe II D . 10 ⁶	Courbe III D . 10 ⁵	Courbe IV D . 10 ⁵	Courbe V D . 10 ⁵
0,050	8,33	2,60	2,84	3,25
0,075	5,81	2,46	2,93	3,30
0,100	5,33	2,50	2,97	3,25
0,125	5,05	2,52	3,00	3,34
0,150	5,12	2,58	2,93	3,32
0,175	4,96	2,60	3,03	3,29
0,200	5,03	2,54	2,97	3,28
0,225	5,00	2,60	2,93	3,31
0,250	5,00	2,60	2,94	3,24
0,275	5,09	2,62	2,91	3,20
0,300	5,00	2,56	2,88	3,22
0,325	4,95	2,53	2,90	3,21
0,350	5,01	2,58	2,87	3,23
0,375	5,02	2,54	2,93	3,22