

COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE D'UNE ELECTRODE DE MANGANESE EN MILIEU PHOSPHORIQUE*

M. MELENDEZ et J. BRENET

Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, Faculté des Sciences,
Université de Strasbourg, France

Résumé—Les données cinétiques d'une électrode de manganèse plongée dans des solutions d'acide phosphorique à différents pH, ont été établies à l'aide des courbes de polarisation tracées par les méthodes potentiodynamiques.

Sur les bases de ces données et les bases théoriques des diagrammes tension-pH, on a mis en évidence les phénomènes de passivation du manganèse à partir de la formation des phosphates et de l'adsorption d'oxygène.

Il a été établi que la vitesse de corrosion spontanée est déterminée par la diffusion du phosphate de Mn(II) dans la solution.

Abstract—Kinetic data of a manganese electrode immersed in phosphoric acid solutions at different pH have been established with the aid of polarisation curves obtained by the potentiodynamic method.

The passivation phenomena of manganese by the formation of phosphates and the adsorption of oxygen have been obtained on the basis of the data and the theoretical of pH/potential diagrams.

It has been established that the rate of spontaneous corrosion is controlled by the diffusion of the Mn(II) phosphate in the solution.

Zusammenfassung—Die kinetischen Daten einer Mangan-Elektrode in Lösungen von Phosphorsäuren bei verschiedenen pH-Werten wurden mit Hilfe von Polarisationskurven ermittelt, die durch potentiodynamische Verfahren gefunden wurden.

Auf Grund dieser Daten und der theoretischen Grundlagen der Diagramme Spannung-pH, wurden die Vorgänge der Passivierung des Mangans, ausgehend von der Bildung von Phosphaten und der Adsorption von Sauerstoff, veranschulicht.

Es wurde dabei auch festgestellt, dass die Geschwindigkeit der Spontankorrosion durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Mn(II)-Phosphats in der Lösung bestimmt wird.

1. INTRODUCTION

DANS un travail précédent¹ nous avons établi les diagrammes tension-pH du manganèse en milieu phosphorique.

Maintenant nous aborderons la vérification expérimentale de ces diagrammes, avec une étude du comportement électrochimique d'une électrode de manganèse plongée dans une solution d'acide phosphorique pour différentes valeurs du pH. Ceci nous paraît intéressant en ce qui concerne la protection du métal ou éventuellement, la formation des oxydes.

Nous avons fait notre étude de la cinétique de la corrosion électrochimique idiomorphe du manganèse par le tracé des courbes de polarisation potentiodynamiques à vitesse constante.

L'électrode de travail utilisée a été faite d'un morceau plat (Fig. 1) de manganèse électrolytique Koch-Light hMn 11, pureté 4N5 (99,995 % de Mn), d'une surface de 20 mm² environ et enrobée dans une résine Analis No. 1385 AB, Transoptic Mounting Powder, résistante aux acides et alcalis.

L'échantillon ainsi préparé, était poli à sec sur papier émeri à grosseur de grains décroissante. Le brillant spéculaire était obtenu par un polissage sur feutre mouillé

* Manuscrit reçu le 20 octobre 1969.

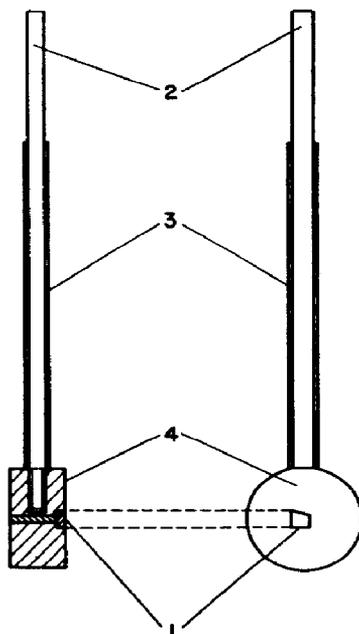


FIG. 1. Electrode de mesure. 1, électrode de manganèse, 2, tige de laiton, 3, gaine isolante, 4, résine.

d'alumine Durmax de finesse 3 H, 12 H, 24 H. L'électrode était ensuite lavée à l'eau courante puis distillée dégraissée et séchée à l'alcool. Elle était attaquée à l'acide chlorhydrique 1 M pendant 15 s, afin d'éliminer la couche morphe qui se forme sur la surface du métal par le polissage. Après, elle était relavée à l'eau courante et distillée et séchée à l'alcool.

Une diffraction électronique faite sur l'échantillon après cet traitement a établi l'existence d'une couche de Mn_3O_4 sur le manganèse.

Les solutions ont été préparées à partir d'acide orthophosphorique R.P. "Prolabo" (pour analyse, $d = 1,71$) et soude caustique R.P. "Prolabo" (pour analyse).

Nous avons utilisé une cellule de forme géométrique simple (Fig. 2), dans laquelle l'électrode de mesure communiquait avec une électrode de référence (type Hg/Hg₂Cl₂/KCl sat.); une vibration longitudinale de l'électrode de 50 c/s et de l'ordre de 1 mm d'amplitude assurait la constance de la couche de diffusion,² permettant un courant I à peu près constant, pour une tension U_h imposée.

La solution était constamment dégazée et purifiée de toute trace d'oxygène par un barbotage de bulles très fines d'azote, lequel était au préalable purifié par une solution de Cr(II) en contact avec un amalgame de zinc.

Le capillaire d'Haber Luggin, relié à l'électrode de référence au calomel saturé, était rendu solidaire de l'électrode de travail au moyen d'une glissière percée dans le couvercle de la cellule. Le capillaire approchait aussi près que possible l'électrode de travail pour diminuer au maximum la résistance entre la pointe du capillaire et la surface de l'électrode de manganèse. La solution du capillaire était du chlorure de potassium saturé. Le contact électrique avec la solution d'acide phosphorique était assuré par un fil très fin d'amiante dans la pointe du capillaire soudé à la flamme.

Nous avons négligé le potentiel de jonction entre les deux solutions, estimant que

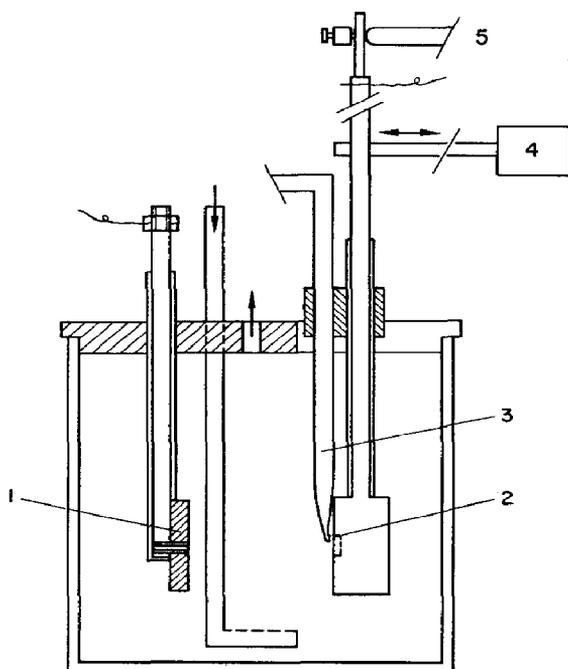


FIG. 2. Cellule de mesure. 1, contra électrode de platine, 2, électrode de mesure, 3, capillaire de Haber-Leiggen, 4, vibreur, 5, support fixe.

sa valeur est assez faible par rapport aux erreurs expérimentales dues aux imprécisions de l'appareillage.

On disposait d'un ensemble qui permet le tracé continu de courbes de polarisation. Il comprenait: un potentiostat "Tacussel" type PRT 2000 à réponse ultrarapide, un organe servo-moteur "Tacussel" type Servovit 9 A et un enregistreur potentiométrique "Tacussel" type EPL 1.

Avant chaque tracé de courbe de polarisation, l'électrode de manganèse et la solution étaient soumises à une pré-électrolyse cathodique à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 24 h, jusqu'à l'établissement du potentiel mixte d'équilibre ou potentiel de corrosion.

2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET INTERPRÉTATION DES COURBES DE POLARISATION ANODIQUES A 25°C

Les courbes obtenues par la méthode indiquée dans le paragraphe précédent, présentent les allures données sur les Figs. 3-7, représentant respectivement les courbes de polarisation anodiques relatives aux valeurs du pH 7,6, 6,6, 5,6, 4,6 et 3,6 pour une concentration en ions phosphate égale à 0,5 M.

La vitesse de programmation du potentiostat était réglée à $30 \text{ mV}/\text{min}$, vitesse élevée qui permet d'éviter la formation de produits de corrosion en grande quantité.

Dans la zone cathodique, il y a dégagement d'hydrogène sur l'électrode de manganèse, les potentiels imposés étant inférieurs au potentiel de corrosion. Le courant i_c diminue au fur et à mesure que le potentiel imposé augmente, et s'annule quand la tension réactionnelle atteint le potentiel de corrosion.

Le potentiel de corrosion est caractéristique du phénomène de corrosion spontanée, puisque le courant réactionnel total est nul et en première approximation, on

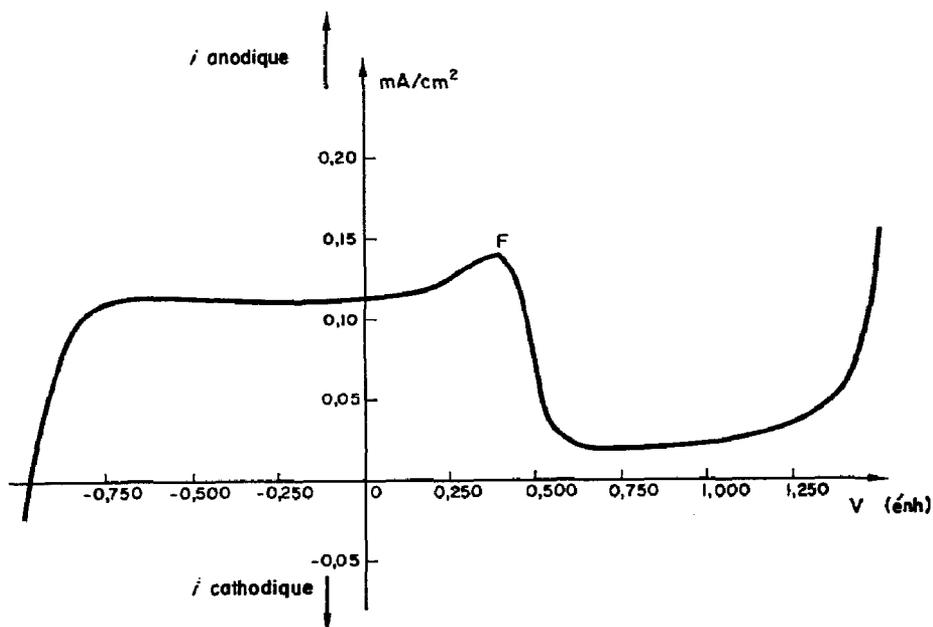


FIG. 3. Courbe de polarisation du Mn en milieu phosphorique 0,5 M à pH 7,6.
Vitesse de balayage, 30 mV/min.

peut considérer que tous les points de l'échantillon corrodé sont au même potentiel U_{cor} .

Le potentiel de corrosion du manganèse est une fonction de la valeur de pH de la solution, en accord avec,

$$U_{\text{cor}} = -0,817 - 0,0201 \text{ pH.} \quad (1)$$

On voit que le potentiel de corrosion se situe dans le diagramme tension-pH du

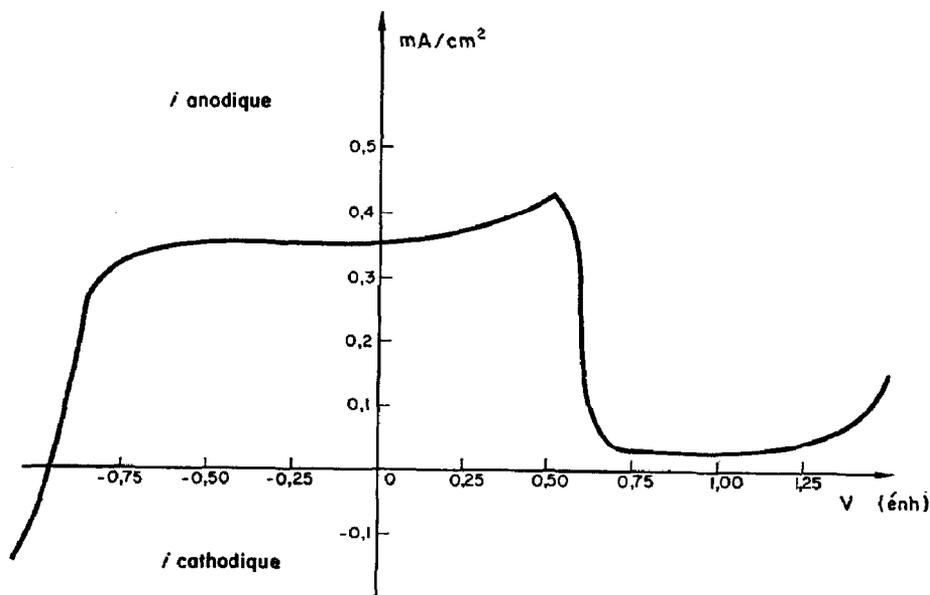


FIG. 4. Idem Fig. 3, pH 6,6.

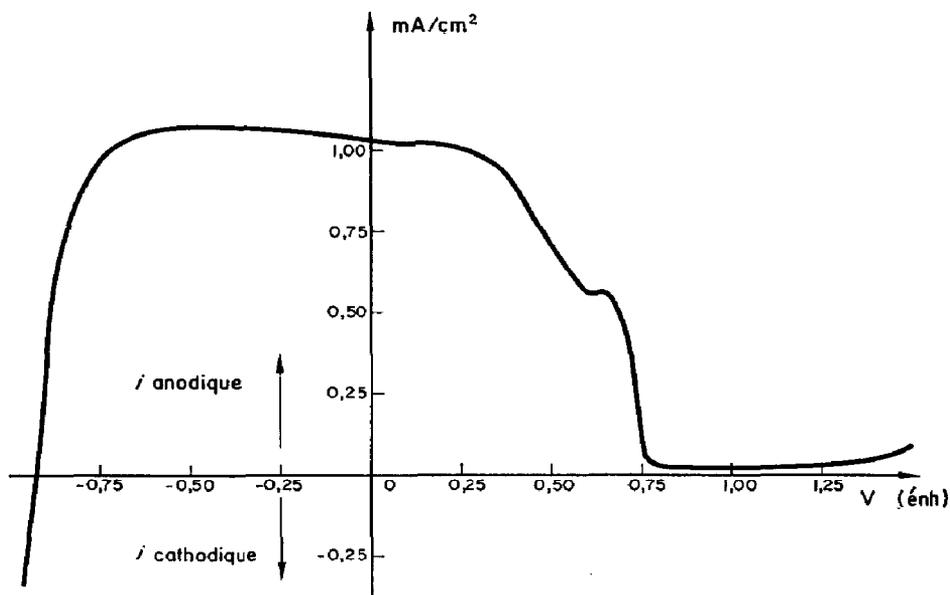
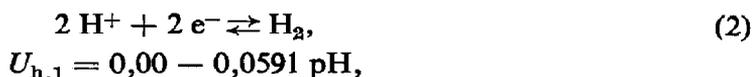


FIG. 5. Idem Fig. 3, pH 5,6.

manganèse en milieu phosphorique,¹ entre la droite "a" qui représente les circonstances d'équilibre de la réaction de réduction de l'hydrogène, lorsque sa pression partielle est égale à 1 atm à 25°C,



et la droite de la réaction électrochimique antagoniste qui correspond à l'oxydation du

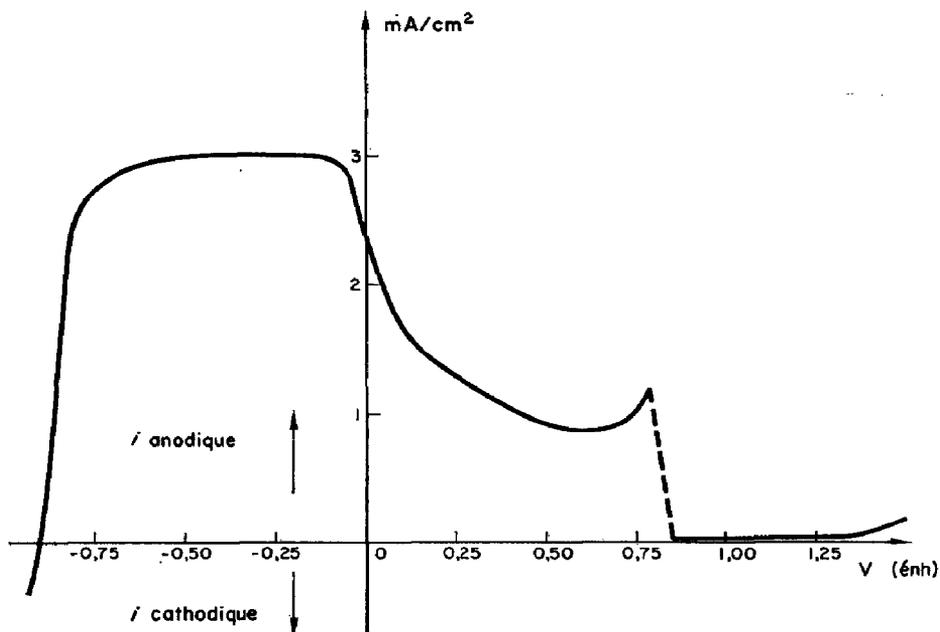


FIG. 6. Idem Fig. 3, pH 4,6.

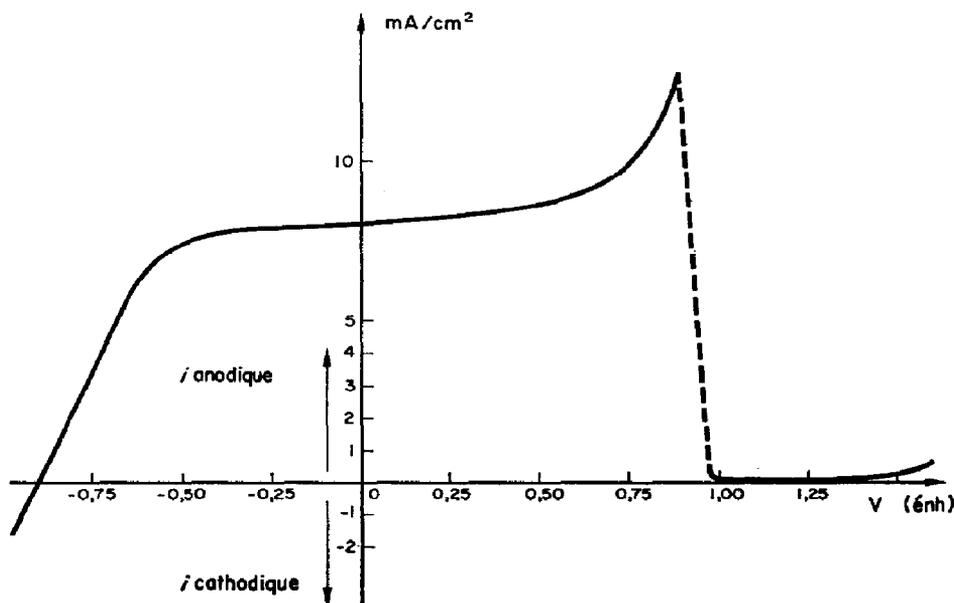
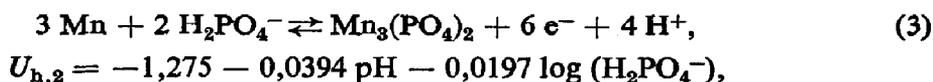
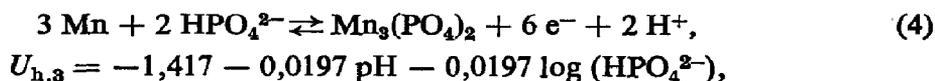


FIG. 7. Idem Fig. 3, pH 3,6.

manganèse en phosphate de Mn(II),



dans le domaine des pH compris entre 2 et 7,2, ou



pour les valeurs du pH entre 7,2 et 12.

Nous avons pu observer, que quand ce potentiel de corrosion s'établit, l'électrode de manganèse se couvre d'un film. Ce film est formé anodiquement par un composé plus ou moins insoluble de manganèse, lequel précipite sous forme d'une couche poreuse sur la surface active.

A travers les pores du film a lieu la diffusion des ions Mn^{2+} . En outre la couche poreuse se dissout chimiquement et se reforme au fur et à mesure électrochimiquement. Ces deux processus déterminent le courant limite de diffusion observé dans les branches anodiques des courbes de polarisation. On est en droit de penser que ce film est formé par le phosphate de Mn(II) conformément à ce qui a été établi dans la réaction (3) ou (4) et dans le diagramme tension-pH.

Nous continuerons notre analyse par l'interprétation de la courbe de polarisation obtenue à pH 7,6 et qui était la plus reproductible.

Dans la zone anodique, à partir du potentiel de corrosion, on peut observer d'abord une forte augmentation du courant total, jusqu'à l'établissement du courant limite de diffusion qui a une valeur de 0,11 mA/cm² environ.

L'existence de ce courant limite et le fait que le potentiel de corrosion s'élève quand l'agitation cesse, nous indiquent la présence certaine d'une polarisation de concentration qui contrôle la réaction anodique, comme on peut le voir sur la Fig. 8.

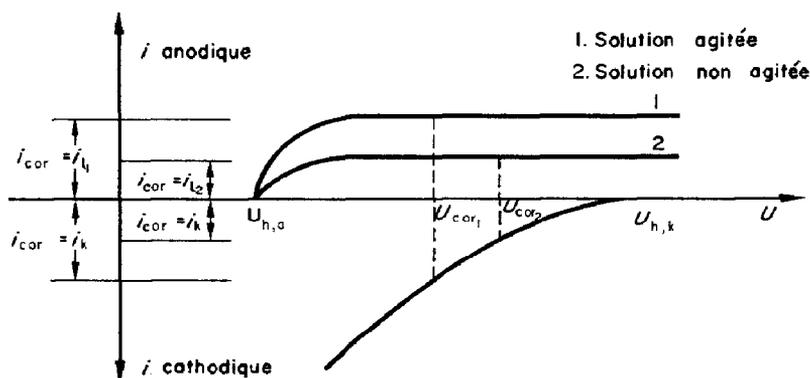
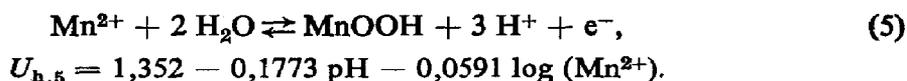


FIG. 8

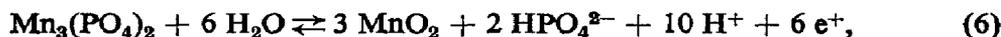
Quand on trace la courbe de polarisation dans le sens des potentiels négatifs vers les potentiels positifs, à partir de $+0,125$ V(énh), le courant, qui jusqu'à ce moment avait une valeur indépendante du potentiel, augmente. Ceci nous indique qu'une autre réaction s'amorce, mettant en jeu des ions différents.

Cette réaction qui modifie les conditions de diffusion des ions Mn^{2+} dans les pores du film, pourrait être la suivante,



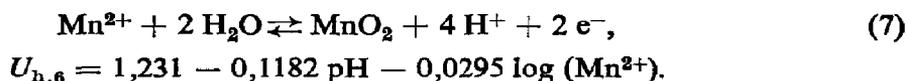
A partir de $+0,290$ V(énh), nous nous trouvons en face de deux possibilités pour expliquer l'augmentation de la densité du courant:

(a) Il y a formation d'une couche de passivation non poreuse conformément à la réaction (6),



ou

(b) Il y a formation du bioxyde de manganèse par contact direct du manganèse métal avec la solution par l'intermédiaire des pores de la couche de phosphate de Mn(II). Ce bioxyde inhibe le processus de dissolution du métal, avec la formation d'un film de passivation non poreux. La réaction serait par conséquent



Quand le potentiel varie vers des valeurs plus positives que $+0,400$ V(énh) la vitesse de formation du film commence à excéder la vitesse de dissolution chimique et le métal a tendance à présenter une passivation.

Clerbois et Massart³ considèrent que ce potentiel est le potentiel vrai de passivation; c'est à la tension à partir de laquelle le processus électrochimique théoriquement passivant est suffisamment rapide pour provoquer une augmentation décelable de la surface passive de l'électrode.

A $0,625$ V(énh) la formation du film de passivation est complète et la surface entière de l'électrode est couverte par un film protecteur non poreux. A partir de ce point, la vitesse du processus anodique n'est pas déterminée par le potentiel, mais par la vitesse de dissolution chimique du film protecteur dans l'électrolyte.

Le courant résiduel qui correspond à la dissolution chimique du film protecteur de MnO_2 dans la zone de passivation, mesuré à partir des courbes de polarisation, varie de $18 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à $72 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour les valeurs de pH comprises respectivement entre 7,6 et 3,6.

La différence entre le potentiel de passivation (+0,400 V(énh) dans notre cas) et le potentiel où la passivation est totale, est appelée par Clerbois et Massart³ "surtension de passivation". Si cette surtension du processus de formation anodique de la couche protectrice est très faible et si la vitesse de dissolution chimique du film est insignifiante, les deux potentiels se confondent. A ce moment là, la valeur commune des deux potentiels s'apparente à celle de la tension de Flade (de Zoubov⁴).

Dans notre étude sur la corrosion électrochimique du manganèse, nous avons pu observer que cette surtension de passivation est plus faible en milieu acide qu'en milieu neutre.

Vetter⁵ identifie le potentiel de Flade au potentiel de passivation (point F de la courbe de polarisation, Fig. 3). Si nous prenons dans notre travail expérimental ce point comme le potentiel de Flade, on remarque que le potentiel de Flade du manganèse se situe sur la droite d'équation (Fig. 9),

$$U_{h,F} = 1,340 - 0,118 \text{ pH.} \quad (8)$$

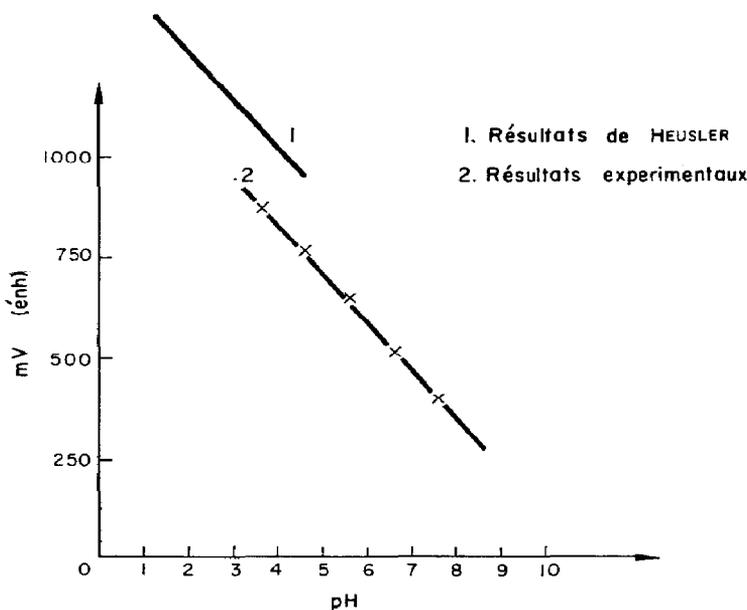


FIG. 9. Dépendance du potentiel de Flade du pH.

Heusler⁶ a trouvé par la méthode de la self-passivation de Flade⁷ la relation suivante entre le potentiel de Flade du manganèse et le pH pour des pH compris entre 0,6 et 4,2,

$$U_{h,F} = 1,50 - 0,118 \text{ pH.} \quad (9)$$

Nous voyons que la droite⁸ qui donne le potentiel de Flade en fonction du pH appartient à la famille de droites qui donne les conditions d'équilibre entre les ions Mn^{2+} et les bioxydes de manganèse du diagramme tension-pH du système manganèse-eau.

Ce fait permet de penser que la passivation du manganèse en solution d'acide phosphorique est due à la formation d'un film de passivation de bioxyde de manganèse à travers des pores de la couche de phosphate, comme nous l'avons établi précédemment, réaction (7).

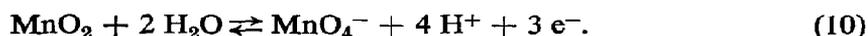
La diffraction électronique faite sur le manganèse passivé a donné seulement deux anneaux de très faible intensité, qui se trouvent parmi les anneaux des bioxydes de manganèse, mais ces renseignements sont insuffisants pour préciser de quelle variété de bioxyde il s'agit.

La raison de l'imprécision de la diffraction électronique est que le produit qui forme la couche protectrice n'est pas, peut-être, bien cristallisé et forme par conséquent un film amorphe sur l'électrode de manganèse.

On doit donc envisager, comme nous l'avons noté,¹ la formation d'oxydes du type γ - MnO_2 , non stoechiométriques, qui sont les oxydes dont l'enthalpie libre de formation est la plus élevée en valeur absolue.^{8,9}

Comme on peut le prévoir à partir du diagramme tension—pH aux environs de +0,800 V(éhh) le dégagement d'oxygène sur l'électrode doit commencer. En effet, vers 0,780 V(éhh), le courant augmente et nous avons constaté un dégagement de gaz sur l'électrode de manganèse. Au commencement, ce dégagement est plus lent que celui auquel on peut s'attendre. On est donc conduit à admettre la possibilité d'adsorption d'oxygène sur le manganèse, adsorption qui a déjà été constaté sur d'autres métaux comme le chrome, le fer, le nickel, *etc.*¹⁰

A partir de +1,000 V(éhh), la pente de la courbe augmente par la formation des ions MnO_4^- d'après la réaction



A partir de +1,240 V(éhh), le courant croît rapidement, ce qui indique que la désorption anodique d'oxygène se produit,¹⁰ accompagnée d'une corrosion anodique avec formation d'ions MnO_4^- .

3. ETUDE DE L'ADSORPTION D'OXYGENE SUR L'ELECTRODE DE MANGANESE

Nous avons remarqué que la forme de la courbe de polarisation potentiodynamique tracée à partir des potentiels nobles vers les potentiels moins nobles, dépend du traitement antérieur de l'électrode. Nous appellerons cette courbe "courbe de polarisation retour" pour la différencier de la courbe qu'on trace vers les potentiels plus nobles, qui aura le nom de "courbe de polarisation aller".

Ainsi, quand on trace la courbe de polarisation retour à partir de potentiels moins nobles que le potentiel d'équilibre de la réaction de décomposition de l'eau avec dégagement d'oxygène, la courbe qu'on obtient est similaire à la courbe aller (courbe a de la Fig. 10).

Pourtant, si on trace la courbe retour à partir de potentiels qui se trouvent dans la zone de dégagement de l'oxygène, on obtient des courbes qui présentent l'allure donnée par la courbe b de la Fig. 10.

On voit sur cette courbe que la dépassivation se produit à un potentiel plus bas que dans le cas antérieur. Nous avons pu remarquer que cette diminution est fonction du temps pendant lequel l'électrode est restée dans la zone de dégagement d'oxygène.

Avant d'atteindre le potentiel de dépassivation, la courbe présente aussi une section cathodique qui commence à partir du potentiel d'équilibre de la réaction

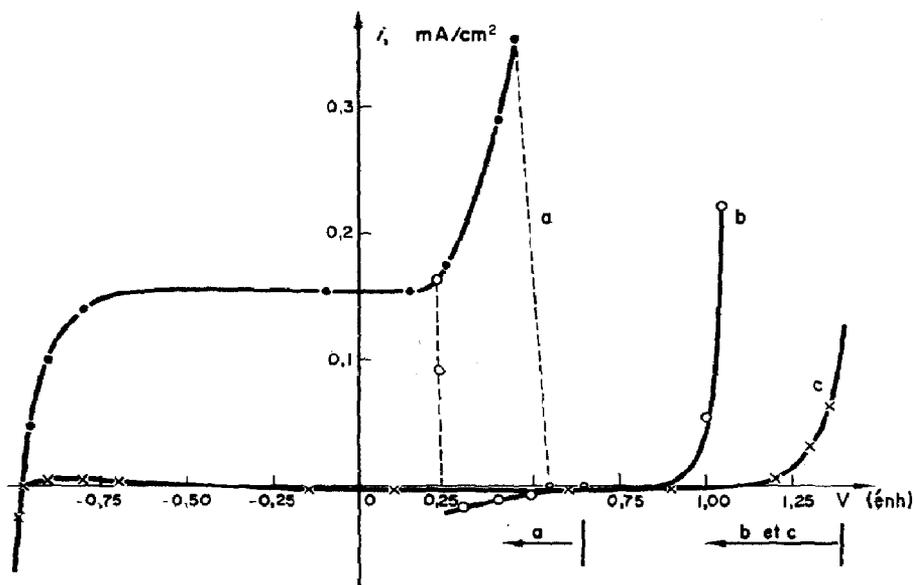


FIG. 10. Courbe de polarisation de retour à pH 7,6.

d'oxydation de l'eau. Par conséquent, la dissolution chimique de la couche d'oxyde se trouve inhibée dans cette région et la dépassivation doit se produire par réduction électrochimique du bioxyde de manganèse, ce que justifie la présence de courant cathodique.

Ces observations sur les allures différentes que présentent les courbes retour selon qu'il y a eu dégagement d'oxygène sur l'électrode ou non, nous confirment l'adsorption d'oxygène, soit par le métal, soit par une variété non stoechiométrique d'un oxyde de manganèse.

Par contre, quand on trace la courbe de polarisation aller selon la méthode déjà établie dans le paragraphe antérieur et que l'on trace immédiatement la courbe retour, cette dernière à l'allure de la courbe c de la Fig. 10. Sur cette courbe, la zone anodique a presque complètement disparu. On peut la retrouver seulement à $-0,500$ V(énh).

La partie de la courbe comprise entre $+1,000$ V(énh) et $-0,500$ V(énh) a un faible courant cathodique d'à peu près $-3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Vers $-0,500$ V(énh), la courbe passe dans la zone anodique et on trouve le courant maximal à $-0,875$ V(énh) qui est égal à $3,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Par conséquent, nous estimons que la couche de phosphate de Mn(II) doit jouer un rôle très important dans l'adsorption d'oxygène par l'électrode de manganèse.

Nous venons donc de démontrer, au cours de l'interprétation des différentes courbes de polarisation retour, que pour obtenir une passivation presque complète du manganèse, il nous a fallu successivement:

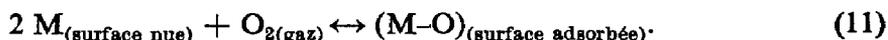
- (a) former une couche de phosphate du Mn(II),
- (b) former une couche d'un oxyde de manganèse,
- (c) dégazer de l'oxygène sur l'électrode métallique.

D'après ce qui a été exposé antérieurement, il semble que la couche de phosphate ait un domaine de stabilité beaucoup plus grand que ne l'indique le diagramme

tension-pH en milieu phosphorique;¹ ce domaine de stabilité peut être étendu aussi à la zone d'oxydation de l'eau avec dégagement d'oxygène. Alors, il est possible que l'oxygène soit aussi adsorbé par le phosphate de manganèse, en formant un film d'oxygène qui provoque la passivation du métal.

Les phénomènes de passivité dus à un effet de protection qui serait exercé par un film d'oxygène adsorbé recouvrant la totalité de la surface, ont été développés en particulier par Uhlig.¹¹

Benard¹² présente la réaction de passivation de la façon suivante:



Les atomes d'oxygène adsorbés par la surface du métal captent des électrons libres du métal en se transformant en O_2^{2-} et le métal se charge positivement.

Vannerberg¹³ propose le mécanisme suivant pour la désorption de l'oxygène:

1. Réduction cathodique avec dégagement d'hydrogène gazeux,



qui provoque la désorption de l'oxygène adsorbé.

2. Réaction des ions H^+ avec l'oxygène adsorbé à la surface métallique qui se trouve sous forme de O_2^{2-} :



O_2H^- est instable et se décompose en fournissant de l'oxygène.

3. Passage des atomes métalliques à l'état ionique.

Raviv et Gabriel¹⁴ ont établi un diagramme d'adsorption des gaz participant à la couche protectrice des métaux. Ils distinguent trois domaines différents:

I. *Domaine d'adsorption*, c'est le domaine qui se trouve entre +1,245 et -0,055 V(énh).

II. *Domaine de désorption cathodique*, à partir de -0,055 V(énh) dans le sens des potentiels négatifs.

III. *Domaine de désorption anodique*, à partir de +1,245 V(énh), dans le sens des potentiels positifs.

Sur le courbe de polarisation c de la Fig. 10 avant laquelle nous avons soumis le manganèse à un traitement préalable, successivement de formation de phosphate et d'oxydation, on peut distinguer clairement ces trois domaines.

4. ETUDE DE LA VARIATION DU COURANT DE CORROSION SPONTANÉE EN FONCTION DU pH

Le détermination exacte du courant de corrosion est parfois très complexe, en particulier, si plusieurs réactions d'électrode différentes se produisent au niveau de l'interface métal-solution, comme c'est le cas du manganèse, dans lequel on peut envisager

- la réaction électrochimique de réduction du proton,
- la réaction électrochimique de dissolution du métal (corrosion pure),
- la réaction électrochimique de formation du phosphate de manganèse,
- et la réaction chimique de dissolution de la couche de phosphate.

Cependant, la méthode des droites de Tafel¹⁶ pour la détermination du courant de corrosion spontanée, est basée sur le cas simple où l'électrode plongée dans un milieu corrodant est le siège seulement des deux premières réactions antagonistes citées ci-dessus.

Stern¹⁶ a développé une autre méthode basée sur la résistance de polarisation $(\partial\eta/\partial i)_{i \rightarrow 0}$ pour faibles surtensions ($\eta < 50$ mV).

Ces deux méthodes ne sont pas applicables à notre étude, en premier lieu parce qu'il y a un phénomène de polarisation de concentration qui agit sur la réaction anodique et qui détermine un courant limite de diffusion. En outre, étant donné que les tensions d'équilibre $U_{h,H}$ et $U_{h,Me}$ des systèmes représentés par les réactions 2 et 3 sont trop éloignées l'une de l'autre, on peut obtenir les droites de Tafel correspondant au dégagement d'hydrogène seulement quand la valeur du potentiel imposé est telle que

$$U_h < U_{h,Me}.$$

Cependant, les droites de Tafel obtenues dans ces conditions, ne rendent pas compte des vrais phénomènes qui se produisent sur l'électrode, quand la surtension tend vers zéro, étant donné que pour des valeurs assez fortes de la surtension, il faut s'attendre à des modifications de la surface de l'électrode. En conséquence, le dégagement d'hydrogène se produit dans des conditions différentes dans les deux cas, ce qui ne rend pas valable le calcul du courant de corrosion à partir de cette droite.

Pour la détermination du courant de corrosion spontanée, nous ferons l'hypothèse suivante:

(a) *Hypothèse*: Etant donnée que la différence entre U_{cor} et $U_{h,Me}$ est suffisamment grande, le courant limite de diffusion peut s'établir à des potentiels plus négatifs que le potentiel de corrosion.

(b) *Vérification de l'hypothèse*: d'après l'hypothèse, quand le système est à l'équilibre, c'est-à-dire à courant réactionnel nul, on a par la Fig. 8

$$i_{cor} = i_k = i_{a,1} \quad (14)$$

$i_{a,1}$ = courant limite de diffusion du processus anodique.

La vitesse de corrosion, dans ce cas, est contrôlée par le processus de diffusion à travers la couche protectrice de phosphate et par la vitesse de dissolution chimique de la couche de phosphate de manganèse.

Donc, l'expression du courant total en fonction de la surtension peut être écrite

$$i_t = i_a - i_k = i_{a,1} - i_{cor} \exp \left\{ - \frac{n(1 - \alpha_H)}{RT} \eta_{exp} \right\}. \quad (15)$$

Ceci indique que si on trace la surtension en fonction du $\log(i_{a,1} - i_t)$, on doit obtenir la droite de Tafel de la réaction de dégagement d'hydrogène dans la zone où existe le courant limite de diffusion.

Sur la Fig. 11, nous représentons dans un diagramme potentiel- $\log i$ les courbes de polarisation anodique, cathodique et la courbe $\log(i_{a,1} - i_t)$ en fonction de la surtension déduite de la branche anodique de la courbe de polarisation, qui est plus reproductible.

Notre hypothèse est alors confirmée par le fait que la courbe $\log(i_a - i_t)$ est une droite et cette droite est la droite de Tafel du dégagement d'hydrogène. L'ordonnée

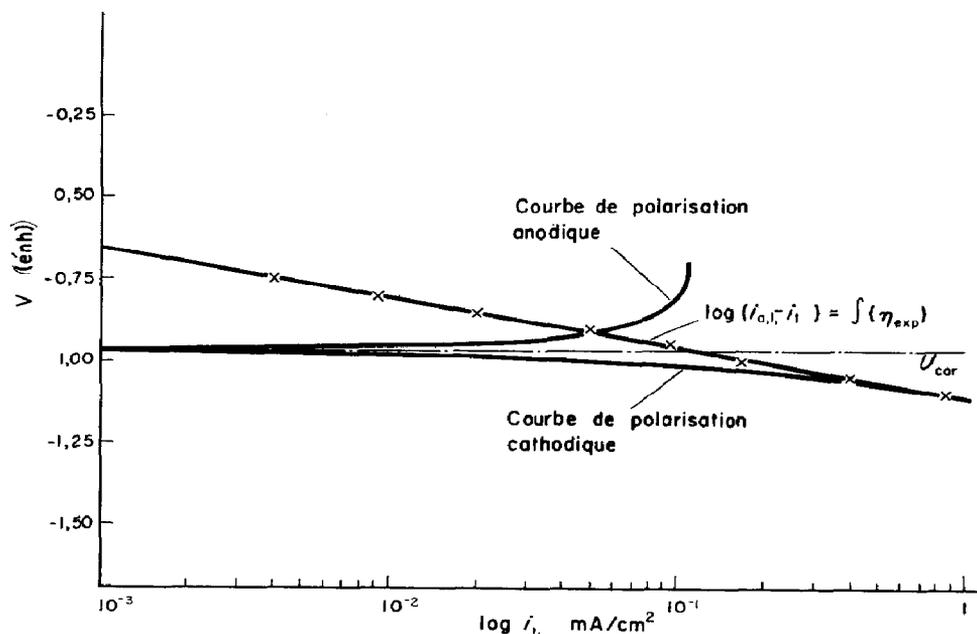


FIG. 11. Droite de Tafel du dégagement d'hydrogène à pH 7,6.

du point d'intersection de cette droite avec la courbe de polarisation cathodique détermine le potentiel auquel la réaction anodique cesse d'intervenir.

La pente de la droite de Tafel du dégagement d'hydrogène sur l'électrode de manganèse ainsi obtenue ($-0,152$) est plus grande que la valeur de $0,117$ déterminée par Hurlen et Valand¹⁷ dans des solutions du type



ou



Cette différence est due sûrement à l'existence de la couche de phosphate de manganèse qui empêche le dégagement d'hydrogène de se produire dans l'interface métal-solution.

Horiuti¹⁸ a constaté dans le cas du fer par exemple, qu'un empoisonnement de l'électrode conduit à un accroissement des pentes des droites de Tafel du dégagement d'hydrogène a des valeurs supérieures à $2 RT/F$.

Les valeurs du courant de corrosion en fonction du pH, trouvées expérimentalement sont:

TABLEAU 1

| | pH | | | | | |
|--------------------|------|------|------|------|------|--|
| i_{cor} | 3,6 | 4,6 | 5,6 | 6,6 | 7,6 | |
| mA/cm ² | 7,90 | 3,00 | 1,06 | 0,35 | 0,11 | |

En accord avec ces valeurs, la relation courant-de-corrosion-pH est

$$\log i_{\text{cor}} = 2,604 - 0,466 \text{ pH.} \quad (16)$$

Dans la Fig. 12, nous représentons cette équation sur un diagramme $\log i$ -pH.

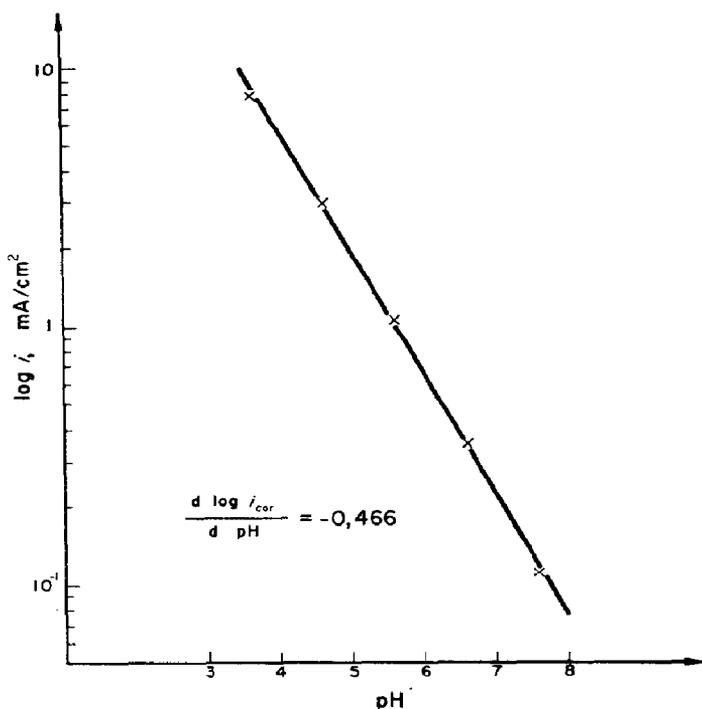


FIG. 12. Log i_{cor} en fonction du pH.

Nous voyons que la courant de corrosion spontanée du manganèse en milieu phosphorique est contrôlé par le pH. Par conséquent, nous estimons que le courant i_{oor} correspond au courant limite de diffusion du phosphate de Mn(II) et représente la densité de courant de formation du film de phosphate qui est continuellement dissoute, selon l'équation



Au courant de diffusion la solution est saturée de phosphate Mn(II) dans la région toute proche de l'électrode. D'après Vetter et Abend¹⁹ ce courant de diffusion dépend de la concentration de saturation c_s dans l'acide phosphorique,

$$i_{1,q} = i_{oor} = zF \cdot D \frac{c_s}{\delta} \quad (18)$$

ou z est la valence, F le Faraday, D le coefficient de diffusion et δ le épaisseur de la couche de diffusion.

Jaulmes et Brun²⁰ ont étudié la solubilité du phosphate de Mn(II) en fonction du pH. Nous avons porté leurs valeurs sur un graphique $\log c_s/\text{pH}$ (Fig. 13). On constate que ces valeurs sont sur la droite

$$\log c_s = 0,881 - 0,480 \text{pH}, \quad (19)$$

en prenant le logarithme dans (18), on a

$$\log i_{oor} = \log \frac{zFD}{\delta} + \log c_s. \quad (20)$$

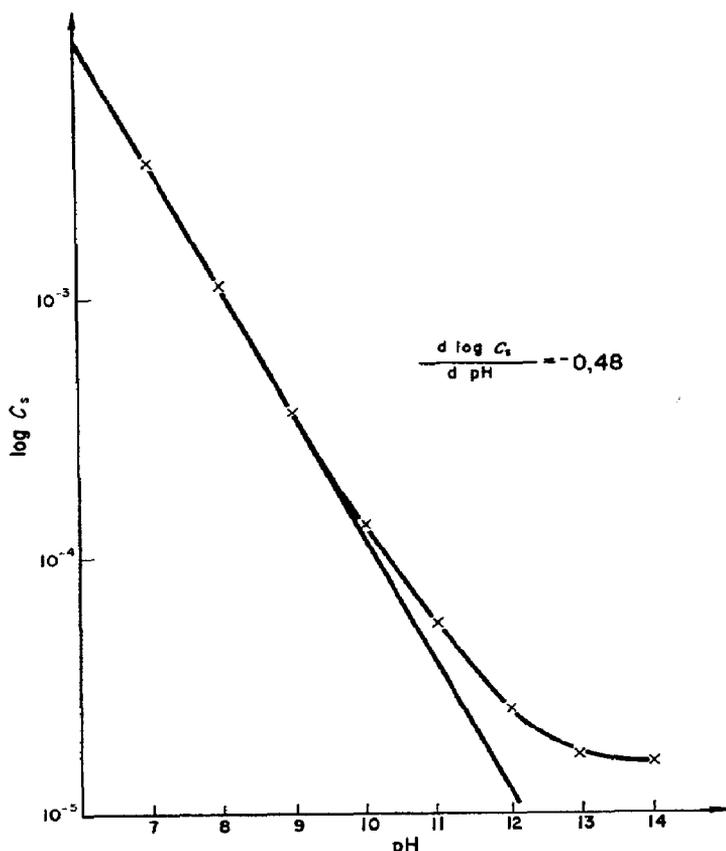


FIG. 13. Log c_s du phosphate de Mn(II) en fonction du pH.

Donc, d'après (19) et (20),

$$\log i_{\text{cor}} = \log \frac{zFD}{\delta} + 0,881 - 0,48 \text{ pH.} \quad (21)$$

Si on fait la dérivation, on a

$$\frac{\partial \log i_{\text{cor}}}{\partial \text{pH}} = -0,480,$$

valeur très proche de celle que nous trouvons

$$\frac{\partial \log i_{\text{cor}}}{\partial \text{pH}} = -0,466.$$

Nous voyons ainsi confirmée notre hypothèse: que la vitesse de corrosion spontanée est déterminée par la diffusion du phosphate de Mn(II) et non par le processus de dégagement d'hydrogène.

Quelques expériences ont été faites dans l'acide phosphorique à des concentrations plus faibles. Pour une concentration de 10^{-2} M de H_3PO_4 (Fig. 14) à pH 7,6, on trouve toujours la zone qui correspond au film protecteur poreux de phosphate de manganèse et aussi une faible passivation, due au bioxyde.

Le dégagement d'oxygène se produit sans être adsorbé sur l'électrode. Ceci est

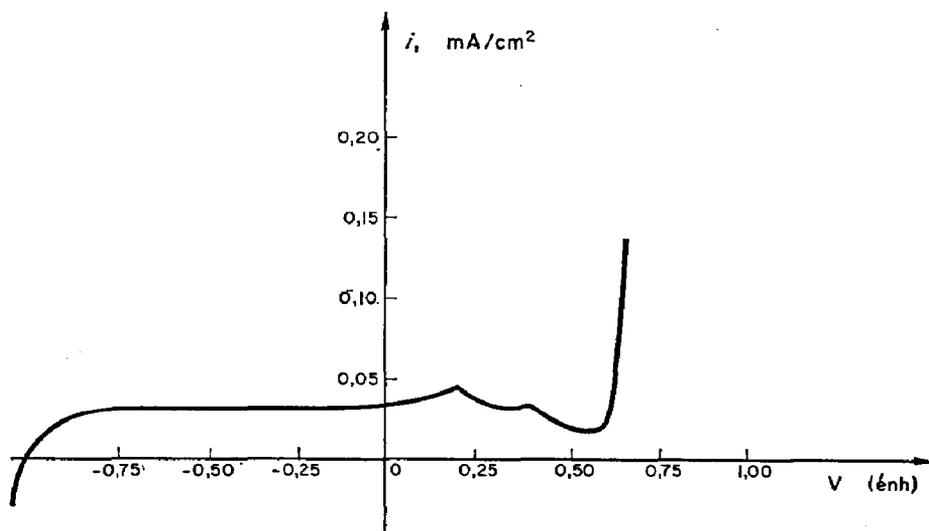


FIG. 14. Courbe de polarisation du Mn en Milieu H_3PO_4 10^{-2} M + NaOH à pH 7,6. Vitesse de Dalayage, 30 mV/min.

constaté par le fort accorissement du courant au potentiel de $+0,7$ V(éNh), qui correspond au potentiel thermodynamique redox de la réaction d'oxydation de l'eau en oxygène gazeux.

A partir de ce potentiel, on observe une forte corrosion du métal.

Des expériences faites en milieu sulfurique à des concentrations différentes ont démontré qu'il s'agit de réactions assez rapides et qu'il n'y a pas de zone de passivation.

Le métal demeure actif pendant tout le tracé de la couche de polarisation anodique.

Tous ces travaux sont en accord avec ceux d'Agladze et Gdzlishvili.²¹ Ces auteurs ont démontré que le manganèse est de plus en plus passivable en solutions d'acide sulfurique à concentrations comprises entre 10 N et 22 N, où la solubilité du sulfate de manganèse est relativement basse.

6. CONCLUSION

Les courbes de polarisation du manganèse ont montré que le manganèse plongé dans une solution d'acide phosphorique présente une passivité instable mais que dans certaines conditions, cette passivation peut devenir métastable par adsorption d'oxygène.

En conclusion, nous avons mis en évidence le phénomène de passivation du manganèse à partir de la formation de phosphates et de l'adsorption d'oxygène sur ce métal. Ces deux résultats nous paraissent intéressants pour la protection du métal, ou éventuellement pour former des oxydes susceptibles de réduction et oxydation, ce qui pourrait être applicable à certains types d'électrodes dans des cellules électrochimiques de type particulier.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. MELENDEZ et J. BRENET, *Electrochim. Acta* **15**, 173 (1970).
2. A. J. LINDSEY, *J. phys. Chem.* **56**, 439 (1952).
3. F. CLERBOIS et J. MASSART, *Corros. Sci.* **2**, 1 (1962).

4. M. DE ZOUBOV, *C.r. 11ème réunion CITCE* (1959).
5. K. J. VETTER, *Electrochemical Kinetics*. Academic Press, London (1967).
6. K. E. HEUSLER, *J. electrochem. Soc.* **110**, 703 (1963).
7. F. FLADE, *Z. phys. Chem.* **76**, 513 (1911).
8. J. P. GABANO et J. BRENET, *Z. Elektrochem.* **62**, 467 (1958); **63**, 563 (1959).
9. H. BODE, A. SCHMIER und D. BERNDT, *Z. Elektrochem.* **66**, 586 (1962).
10. S. RAVIV, E. RABINOVITZ et S. MALKIELY, *Mém. Sci. Rev. Mét.* **63**, 90 (1966).
11. H. H. UHLIG, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **58**, 843 (1954).
12. J. BENARD, *L'oxydation des métaux*. Gauthier-Villars, Paris (1962).
13. N. C. VANNERBERG, *Prog. inorg. Chem.* **4**, 125 (1962).
14. S. RAVIV et I. GABRIEL, *Mét. Corr. Ind.* **41**, 488 (1966).
15. J. TAFEL, *Z. phys. Chem.* **50**, 641 (1905).
16. M. STERN, *Corrosion* **14**, 440 (1958).
17. T. HURLEN et T. VALAND, *Electrochim. Acta* **9**, 1077 (1964).
18. J. HORIUTI et M. POLANYI, *Acta Physicochim. URSS* **2**, 305 (1935).
19. K. J. VETTER et R. ABEND, *J. Oberflach.* **15**, 146 (1959).
20. P. JAULMES et S. BRUN, *Trav. Soc. Pharm. Montpellier* **25**, 98 (1965).
21. R. I. AGLADZE and M. YA. GDZELISHVILI, *Elektrochim. Margantsa, Akad. Nauk Gruz S.S.R.* **1**, 139 (1957).