



HAL
open science

Rôle respectif des processus cathodiques et anodiques sur la corrosion

N. Gruet, V. Soares-Teixeira, B. Laurent, B. Puga, O. Geneve, B. Gwinner, F.
Miserque, R. Robin

► To cite this version:

N. Gruet, V. Soares-Teixeira, B. Laurent, B. Puga, O. Geneve, et al.. Rôle respectif des processus cathodiques et anodiques sur la corrosion. Journées d'Electrochimie 2017, Jun 2017, Bordeaux, France. cea-02434018

HAL Id: cea-02434018

<https://cea.hal.science/cea-02434018>

Submitted on 9 Jan 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea den

RÔLE RESPECTIF DES PROCESSUS CATHODIQUES ET ANODIQUES SUR LA CORROSION

Journées d'Electrochimies 2017 | **N. GRUET**, V. SOARES-TEXEIRA, B. LAURENT, B. PUGA, O.
GENEVE, B. GWINNER, F. MISERQUE, R. ROBIN

26-29 JUIN 2017 -BORDEAUX

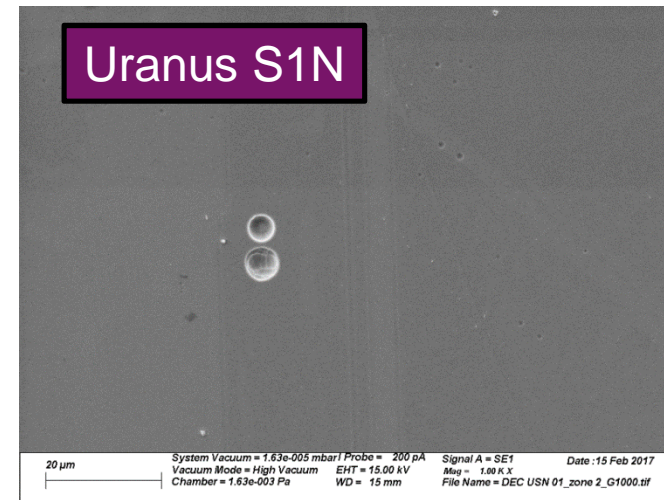
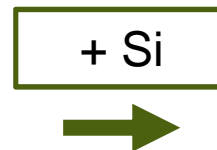
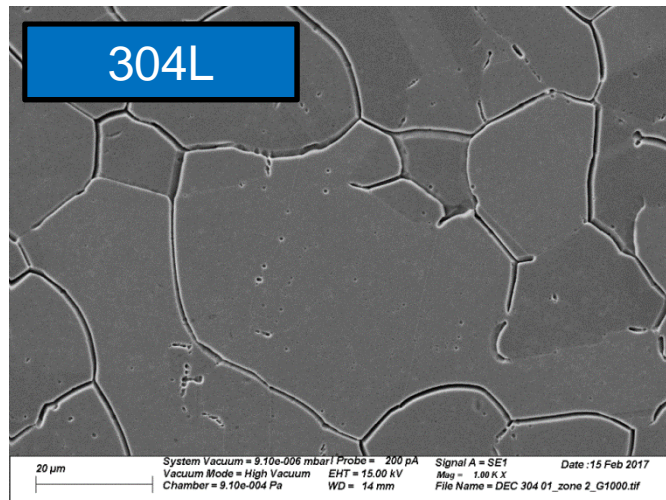
**GÉNÉRALITÉS SUR LA CORROSION
D'UN ACIER INOXYDABLE EN MILIEU
HNO₃**

Les aciers inoxydables austénitiques Fe-Cr-Ni...

- Matériaux d'intérêt pour les environnements chimiques, et en particulier pour les milieux acides et oxydants (i.e. HNO_3)
- Couche passive d'oxydes protectrice, composée majoritairement d'un oxyde de chrome (chromine $\equiv \text{Cr}_2\text{O}_3$) stable sur un large domaine de potentiel
- **Focus sur un acier inoxydable austénitique riche en Si**

304L	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Add.
%m*	70.3	17.8	9.5	0.3	1.5	0.6

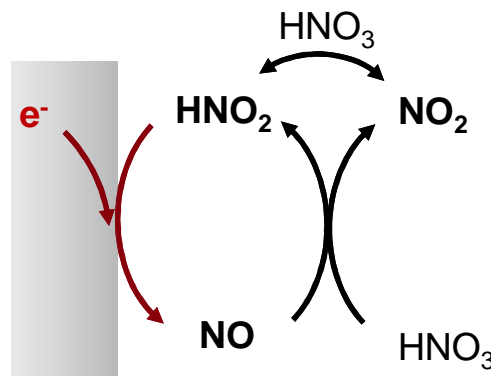
Si-rich	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Add.
%m*	59.8	18.8	15.1	3.5	2.0	0.8



* Analyse GD-MS

Un mécanisme complexe¹⁻⁴...

- De nombreuses espèces azotées impliquées à différents degrés d'oxydation
- Ion nitrate n'est pas l'espèce électroactive
- Plusieurs réactions mises en jeu dont *a minima* une étape de transfert de charge et une étape chimique en solution (régénération de l'espèce électroactive)
- Mécanisme de nature autocatalytique
- ... et ceci est fonction du domaine de potentiel



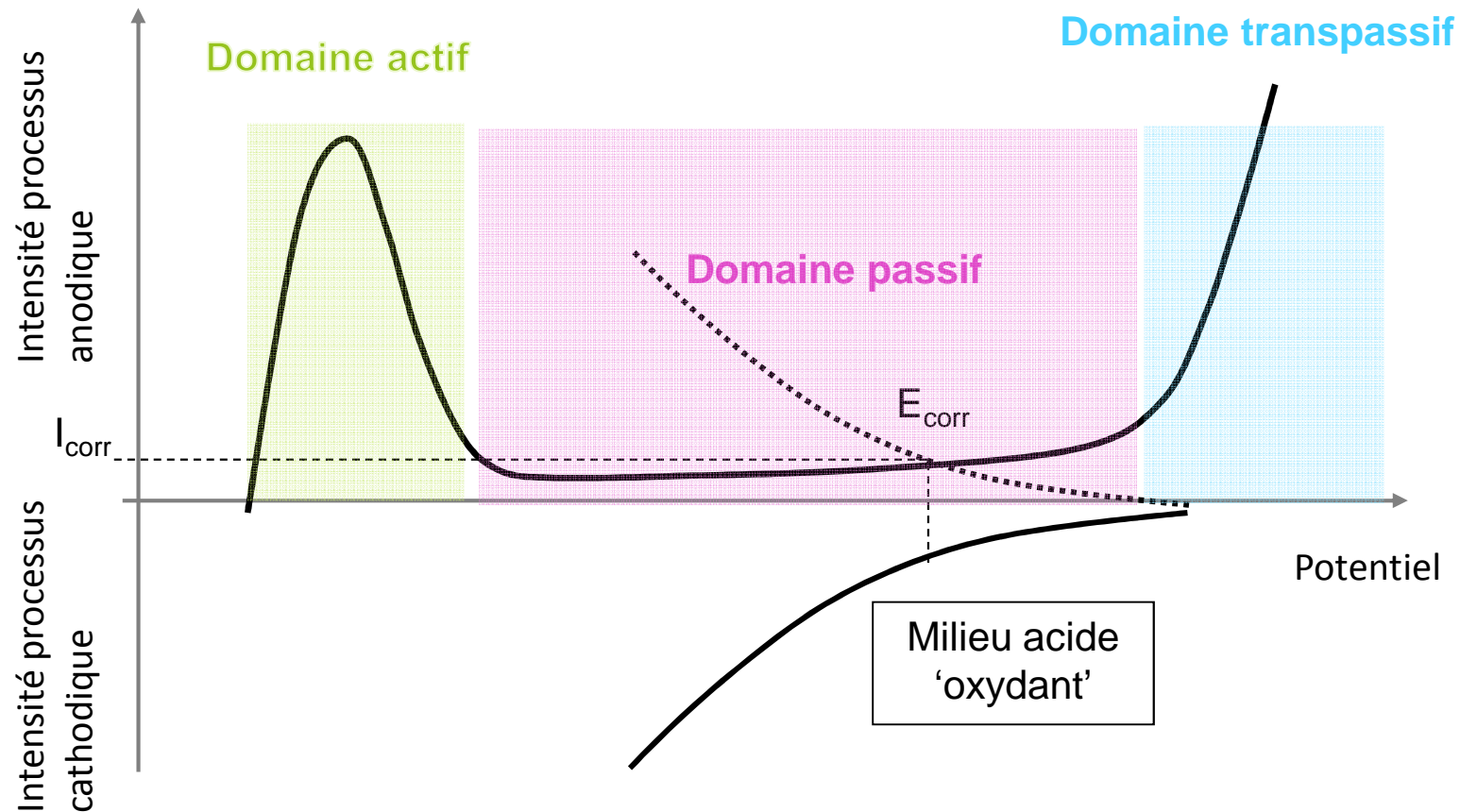
¹ F. Balbaud, Thèse de doctorat, UPMC, Paris, 1998

² D. Sicsic, Thèse de doctorat, UPMC, Paris, 2011

³ R. Lange, Thèse de doctorat, UPMC, Paris, 2012

⁴ M. Benoit, Thèse de doctorat, UPMC, Paris, 2016

Processus de corrosion



Séparer (si possible) les processus anodiques des processus cathodiques pour une meilleure compréhension des phénomènes de corrosion

**CORROSION D'UN ACIER INOXYDABLE
RICHE EN SI EN MILIEU HNO_3 ET EN
PRÉSENCE DE CATIONS
MÉTALLIQUES**

Séparer les processus anodiques des processus cathodiques pour une meilleure compréhension des phénomènes de corrosion de l'acier inoxydable riche en Si en milieu HNO_3

Démarche

- **Déterminer la courbe anodique** de l'acier inoxydable riche en Si dans **des conditions fixées en $[\text{HNO}_3]$ et T** à partir de courbes $I=f(t)$ et de mesures gravimétriques
- Rajouter des **cations métalliques** pour déterminer leur impact sur la réponse anodique
 - . Espèces catalytiques (Fe(III), Pd (II))
 - . Espèces plus oxydantes que le milieu (Pd(II), V(V))
 - . Mélange de plusieurs espèces (Fe(III), Pd(II), V(V),...)
- Focus sur les phénomènes de corrosion de l'acier inoxydable riche en Si en milieu HNO_3 et :
 - en **présence de V(V)**, espèce oxydante
 - en **présence de Cr(VI)**, espèce oxydante dont l'espèce réduite Cr(III) est majoritairement présent dans la couche protectrice d'oxydes

d'un acier inoxydable riche en Si en milieu HNO_3 et en présence d'autres cations métalliques

- Postulat : la courbe anodique de l'acier considéré ne dépend que de $[\text{H}^+]$, T et $[\text{NO}_3^-]$ ⁵⁻⁸

Rôle	élément	Couple considéré	$E^0(\text{mV/ESH})$ à 25°C dans l'eau ⁹	Demi équation
Catalyseur de la réaction de réduction de HNO_3	Fe(III)	Fe(II)/Fe(III)	770	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
	Pd(II)	Pd(II)/Pd	987	$\text{Pd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pd(s)}$
		Pd(IV)/Pd(II)	1194	$\text{PdO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
Ions oxydants (peuvent se réduire en milieu HNO_3)	V(V)	V(V)/V(IV)	1004	$\text{VO}_2^+ + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
	Pd(II)	Pd(II)/Pd	987	$\text{Pd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pd(s)}$
		Pd(IV)/Pd(II)	1194	$\text{PdO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
	Cr(VI)	Cr(VI)/Cr(III)	1366	$\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
	HNO_3	$\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$	934	

⁵ P. Fauvet et al., *Journal of Nuclear Materials* 375 (2008)

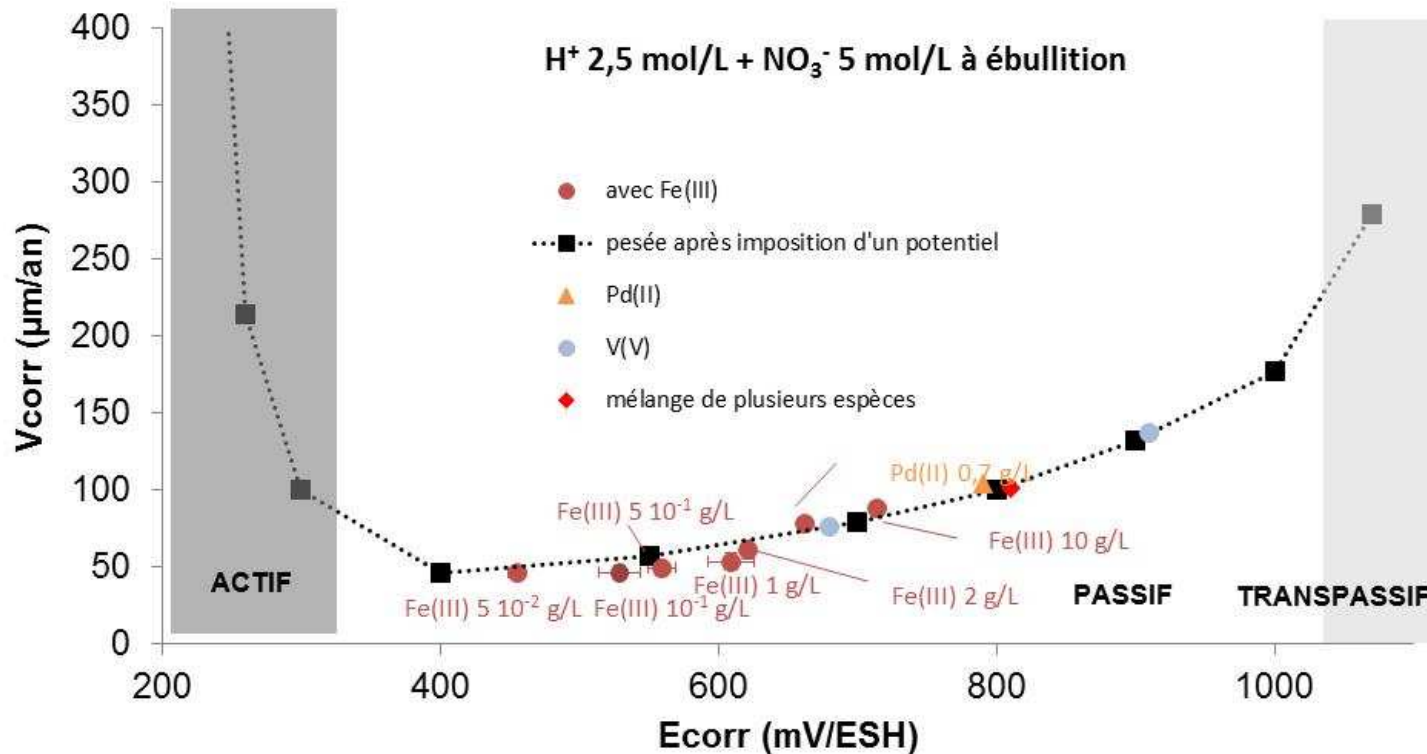
⁶ R. J. L. Andon, *Br. Corr. J.*, 21 (1986)

⁷ E. M. Horn, *Metalurgia I Odlewnictwo* 16 (1990)

⁸ S. Leistikow, *Metallurgy and foundry Engineering* 18 (1992)

⁹ M. Pourbaix "Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C", Ed. G autier-Villars & Cie, Paris (1963)

d'un acier inoxydable riche en Si en milieu HNO_3 et en présence d'autres cations métalliques



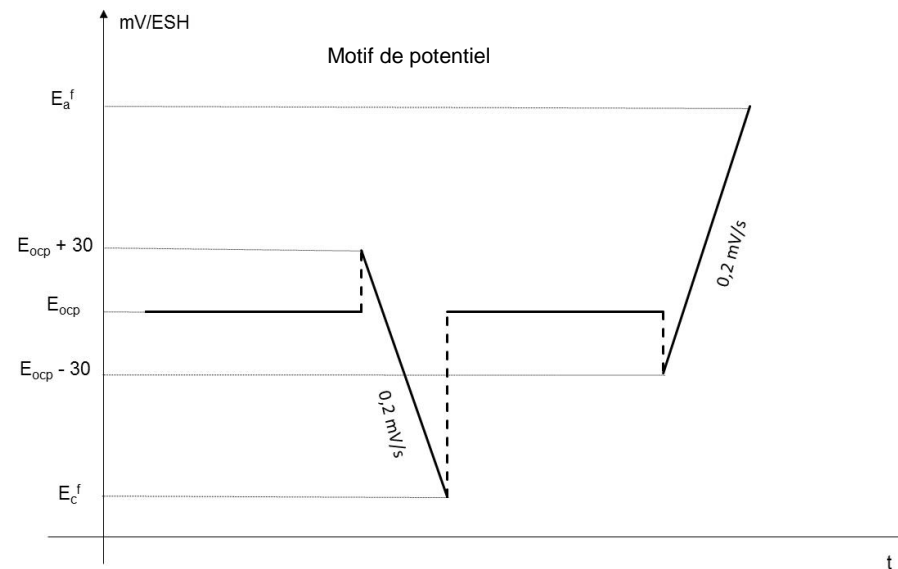
Pour $450 < E$ (mV/ESH) < 920 et en présence de Fe(III), Pd(II) et V(V), la réponse anodique est unique pour $[\text{H}^+]$, $[\text{NO}_3^-]$ et T fixées

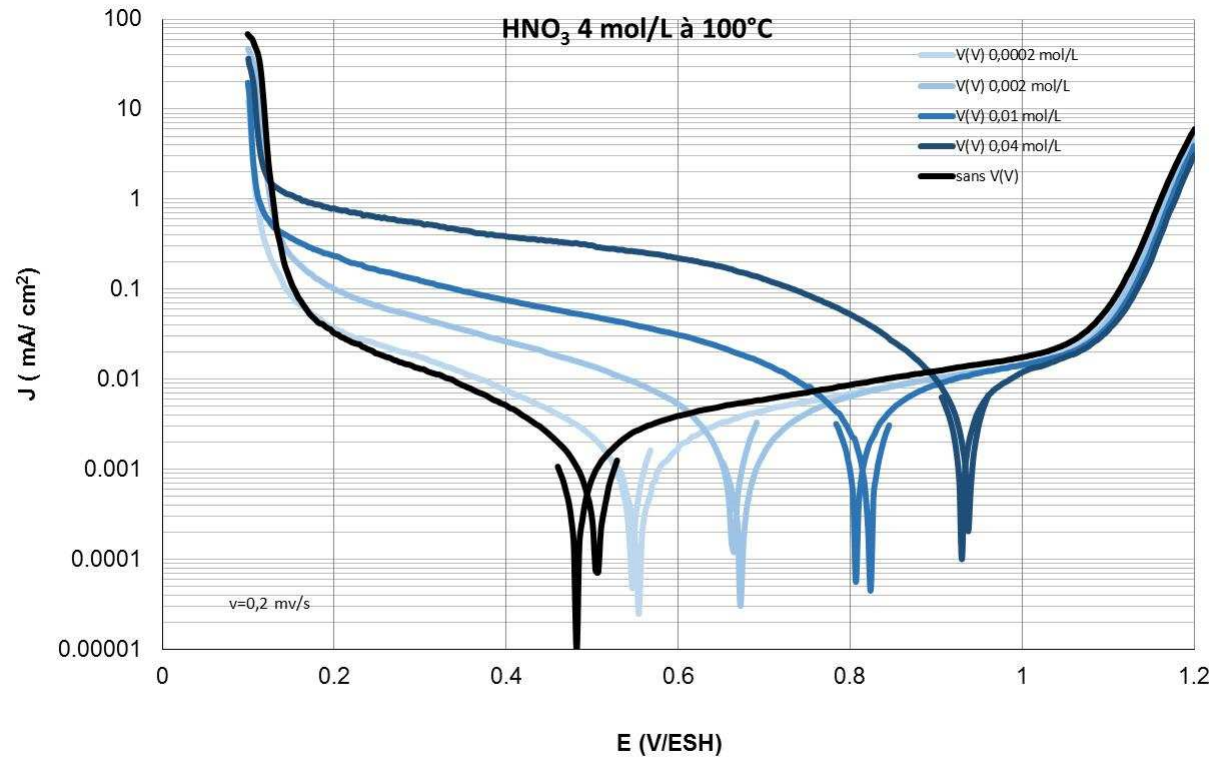
**CORROSION D'UN ACIER INOXYDABLE
RICHE EN SI EN MILIEU HNO_3 ET EN
PRÉSENCE DE VANADIUM(V)**

- En milieu HNO_3 , V(V) et V(IV) co-existent
- Le vanadium(V) a un pouvoir oxydant élevé



Risque important d'augmenter la corrosion de l'acier riche en Si en milieu HNO_3 mais le V(V) n'a pas d'impact sur les processus anodiques. Quel est l'impact du V(V) sur les processus cathodiques?

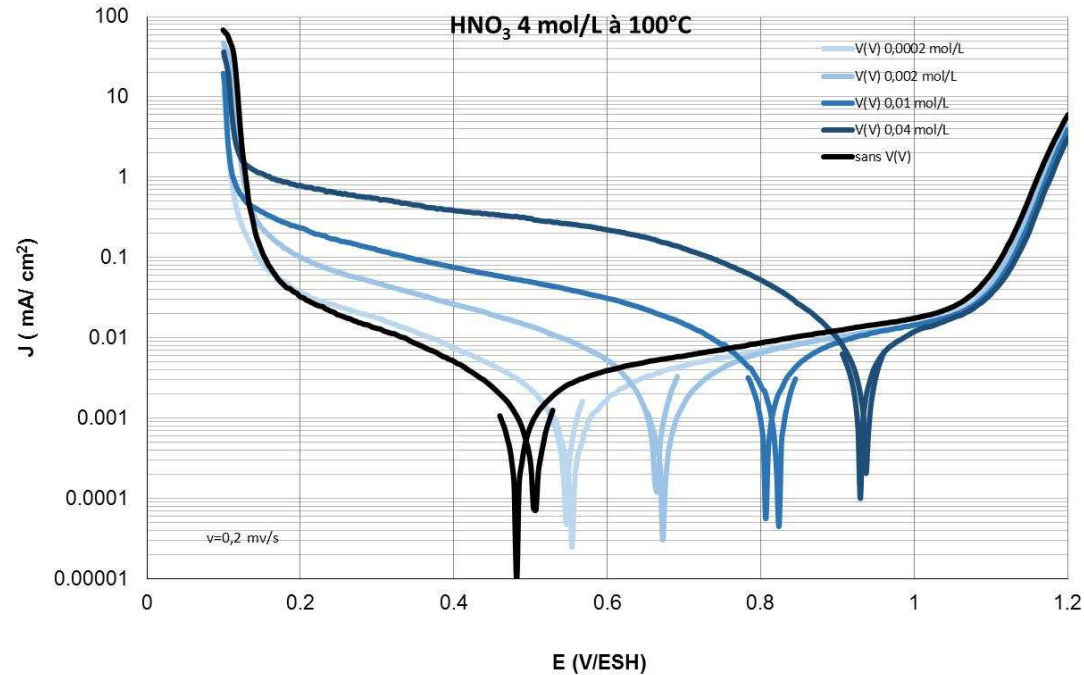




- Q_d [V(V)] augmente :
 - E_{corr} se déplace vers le domaine transpassif
 - Pour $E < E_{\text{corr}}$, J augmente
 - Palier passif et domaine de transpassivité identiques → **processus anodiques pilotée par la vitesse de dissolution du matériau**

Donc, processus de corrosion ne sont pilotés que par les processus cathodiques

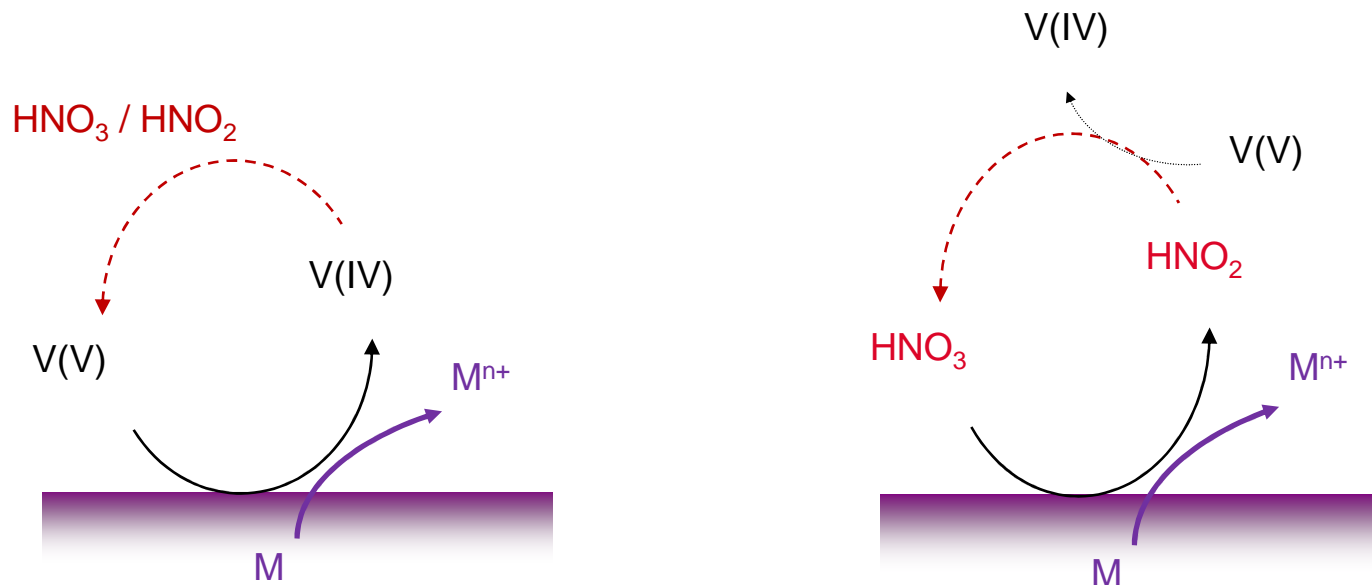
IMPACT DU VANADIUM(V) SUR LA CORROSION



	[V(V)] (mol/L)	E _{corr} (mV/ESH)	J _{corr} (A/cm ²)
HNO ₃ 4 mol/L à 100°C	/	500	10 ⁻⁶
	0,0002	553	2,5.10 ⁻⁶
	0,002	650	4.10 ⁻⁶
	0,01	820	6,3.10 ⁻⁶
	0,04	930	8.10 ⁻⁶

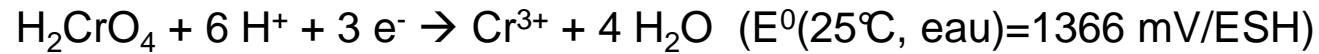
■ E_{corr} et J_{corr} (α V_{corr}) augmentent quand [V(V)] ↑

- 2 processus de corrosion proposés pour l'acier riche en Si en milieu HNO_3 et en présence de V(V)
 - Pas d'impact des processus anodiques sur les phénomènes de corrosion
 - 2 espèces susceptibles de se réduire HNO_2 & V(V)



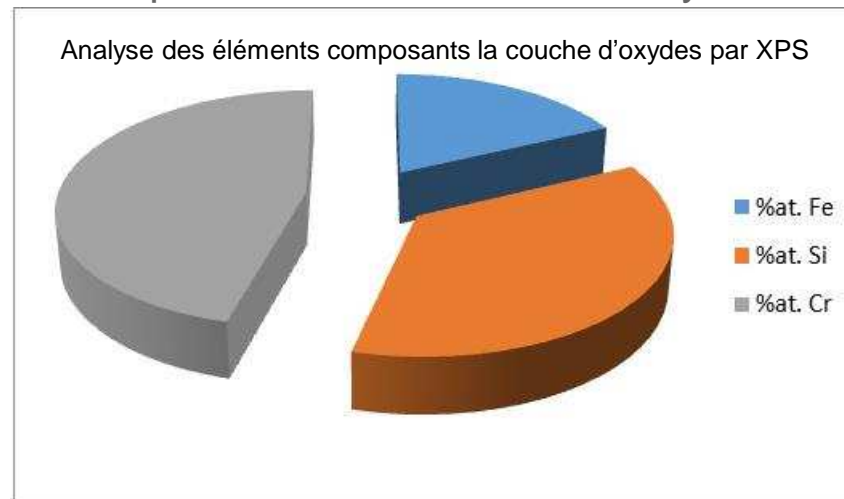
**CORROSION D'UN ACIER INOXYDABLE
RICHE EN SI EN MILIEU HNO_3 ET EN
PRÉSENCE DE CHROME(VI)**

- En milieu HNO_3 , Cr(III) et Cr(VI) existent
- Cr(VI) pouvoir oxydant élevé (tout comme le V(V))

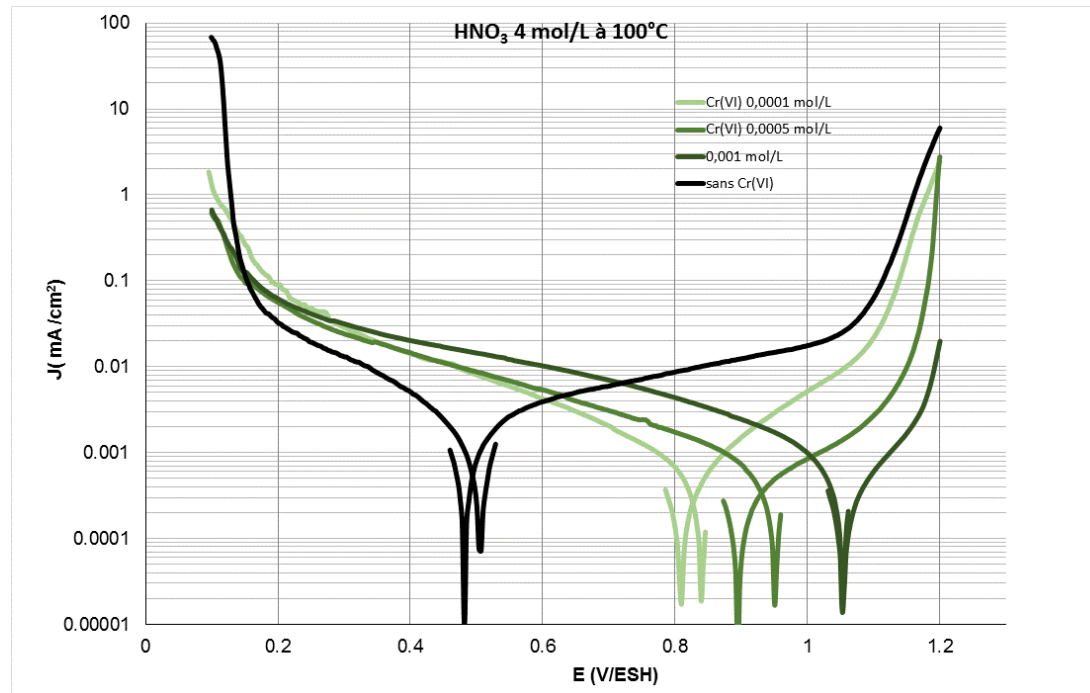


Risque important d'augmenter la corrosion de l'acier riche en Si en milieu HNO_3

- ET Cr(III) majoritairement présent dans la couche d'oxydes de l'acier riche en Si



Rôle du Cr(VI) sur la corrosion de l'acier inoxydable riche en Si en milieu HNO_3 ?

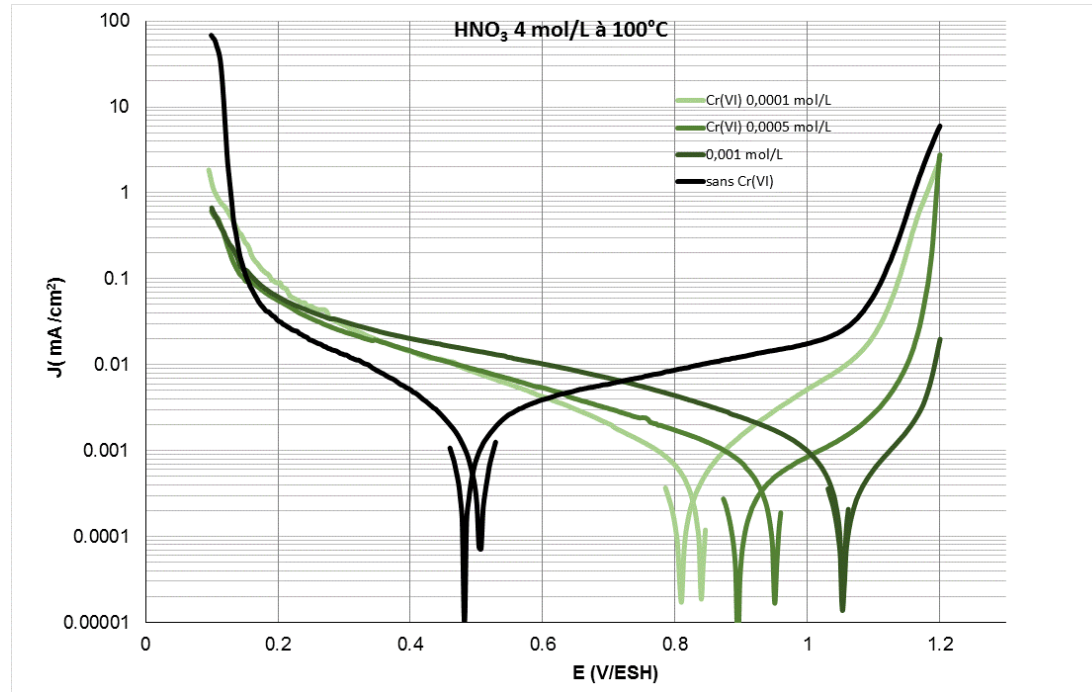


■ Qd [Cr(VI)] augmente :

- E_{corr} déplacé vers le domaine transpassif
- E < E_{corr}, J augmente
- J_{passif} diminue et transition passif-transpassif déplacé vers des potentiels plus électropositifs



En présence de Cr(VI), les processus de corrosion sont pilotés à la fois par les processus anodiques et cathodiques



	[Cr(VI)] (mol/L)	E _{corr} (mV/ESH)	J _{corr} (A/cm ²)
HNO ₃ 4 mol/L à 100°C	/	500	10 ⁻⁶
	10 ⁻⁴	810	5.10 ⁻⁷
	5.10 ⁻⁴	930	4.10 ⁻⁷
	10 ⁻³	1050	3,2.10 ⁻⁷

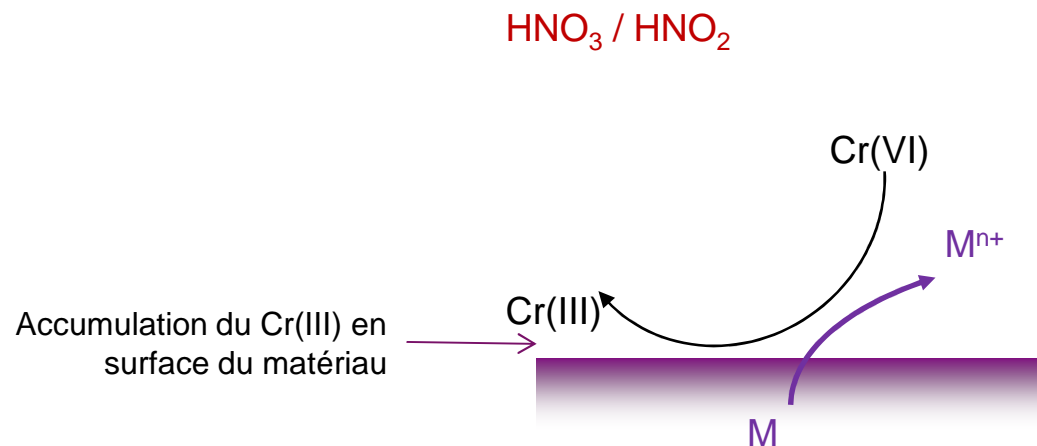


E_{corr} augmente et J_{corr} ($\propto V_{corr}$) diminue quand [Cr(VI)] \uparrow
Dans ces conditions, le Cr(VI) semble être un inhibiteur de corrosion

- Processus de corrosion proposé pour l'acier riche en Si en milieu HNO_3 et en présence de Cr(VI)
 - Les processus anodiques et cathodiques semblent piloter les processus de corrosion
 - Cr(VI) accélère les processus cathodiques
 - Présence de Cr(VI) ralentit les processus anodiques



Cr(VI) se réduit en Cr(III) qui s'accumule sur la couche d'oxydes et renforce ainsi la passivité du matériau et donc rend l'acier plus résistant à la corrosion



- A $[\text{HNO}_3]$ et T fixées, les **processus de corrosion ne sont pilotés que par les processus cathodiques** même en présence d'espèces oxydantes comme Fe(III), V(V) et Pd(II)
 - permet de simplifier et minimiser les essais
 - permet de cibler des essais sur les processus cathodiques pour une meilleure compréhension des processus de corrosion

Impact du V(V) et du Cr(VI) sur la corrosion des aciers inoxydables riche en Si en milieu HNO_3

- Le **vanadium(V)**, espèce à fort pouvoir oxydant, 2 propositions de mécanismes :
 - réaction de réduction du V(V) en V(IV)
 - réaction de réduction de V(V) permet de générer du HNO_2
- Le **chrome(VI)**, espèce à fort pouvoir oxydant dont l'espèce réduite Cr(III) est majoritairement présent dans la couche protectrice d'oxydes
 - réaction de réduction du Cr(VI) en Cr(III) qui s'accumule sur la couche d'oxydes et renforce ainsi la passivité du matériau

Remerciements

Comité d'organisation des JE

Mes collègues du CEA : Michel, Nadia, Nelly,
les deux Pierre, Alexis, Inès, Christian

AREVA

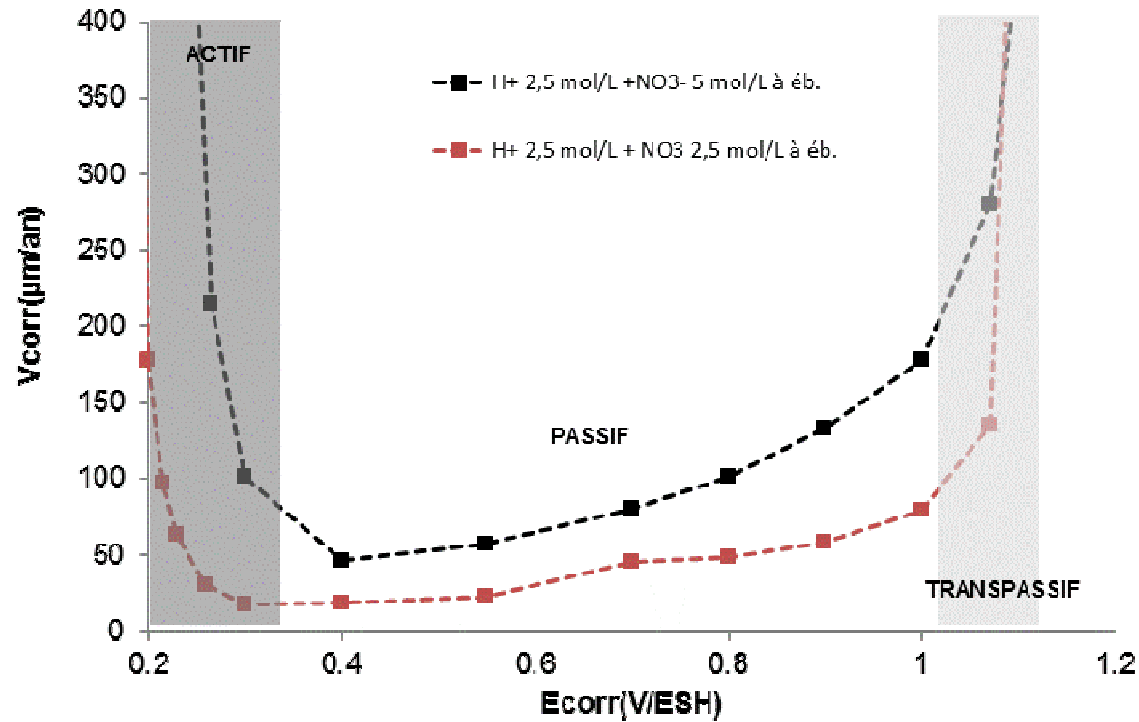
ET MERCI à VOUS

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
T. +33 (0)1 69 08 20 51 (secrétariat) | F. +33 (0)1 69 08 15 86

DEN/DANS
DPC
SCCME

Etablissement public à caractère industriel et commercial | R.C.S Paris B 775 685 019

d'un acier inoxydable riche en Si en milieu HNO_3



■ Dans le domaine passif, $V_{\text{corr}} \propto [\text{NO}_3^-]$