

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea den

APPORT DE LA SECM À L'ÉTUDE D'UN MÉCANISME DE CORROSION

CAS D'UN ACIER EN MILIEU HNO_3 CONCENTRÉ EN PRÉSENCE DE RU

Journées d'Electrochimies 2015 | [Raphaël ROBIN](#) (CEA), Vincent VIVIER (CNRS/LISE)
R. Lange (Thèse de doctorat, UPMC, Paris)

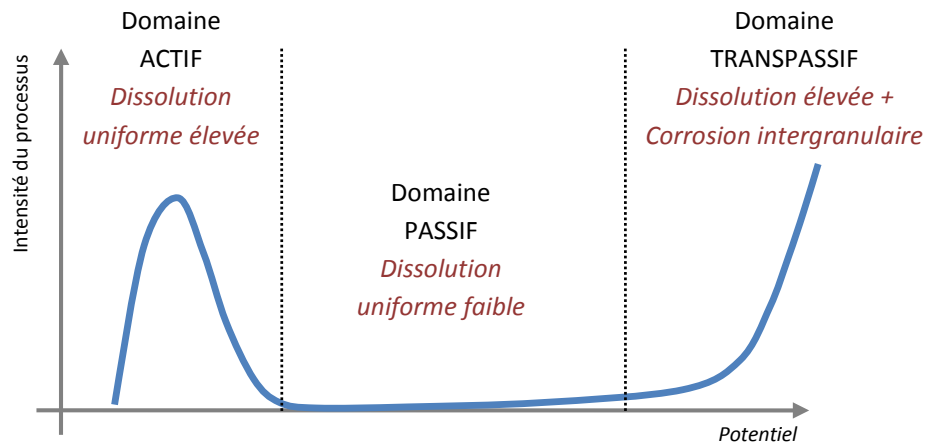
5-10 JUILLET 2015

GÉNÉRALITÉ SUR LA CORROSION D'UN ACIER EN MILIEU HNO_3

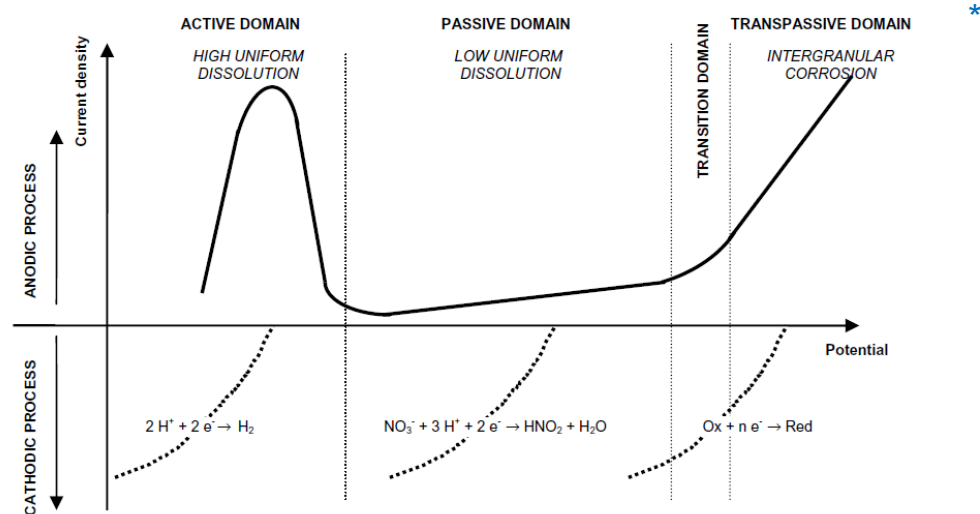
Les aciers inoxydables austénitiques Fe-Cr-Ni...

- 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

Comportement anodique



Processus de corrosion



- Pour un milieu HNO₃ défini ([H⁺] et T), **processus de corrosion « piloté » par la cinétique de la réaction de réduction** → E_{corr} de l'acier
- Situations conduisant à une « accélération » de la corrosion
 - Catalyse réduction de HNO₃ (ex. ions fer)
 - Réduction d'une espèce oxydante (ex. ion chrome VI)
 - Présence d'un « couplage galvanique » / **particules métalliques « nobles »**

MÉCANISME DE RÉDUCTION DE HNO_3 EN MILIEU CONCENTRÉ

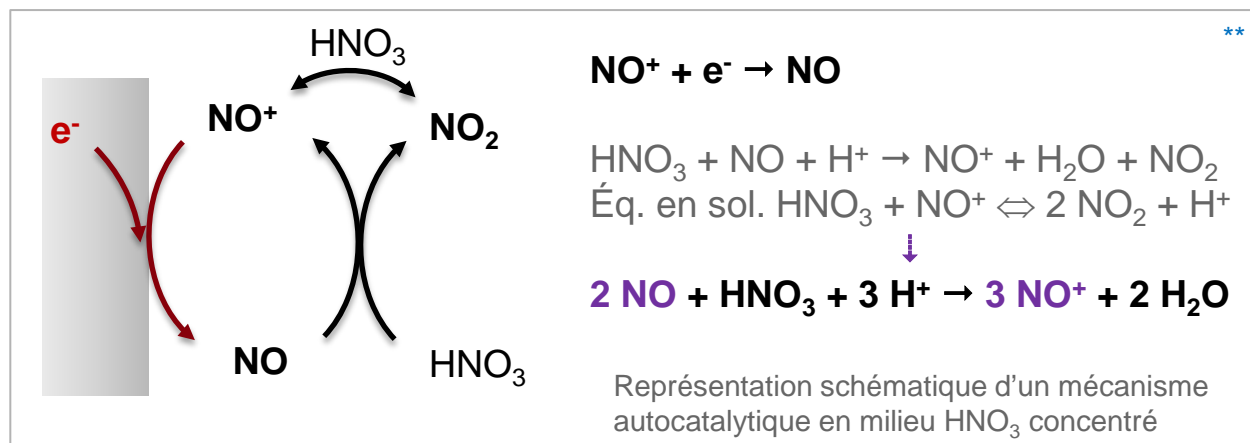
SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Un mécanisme complexe...

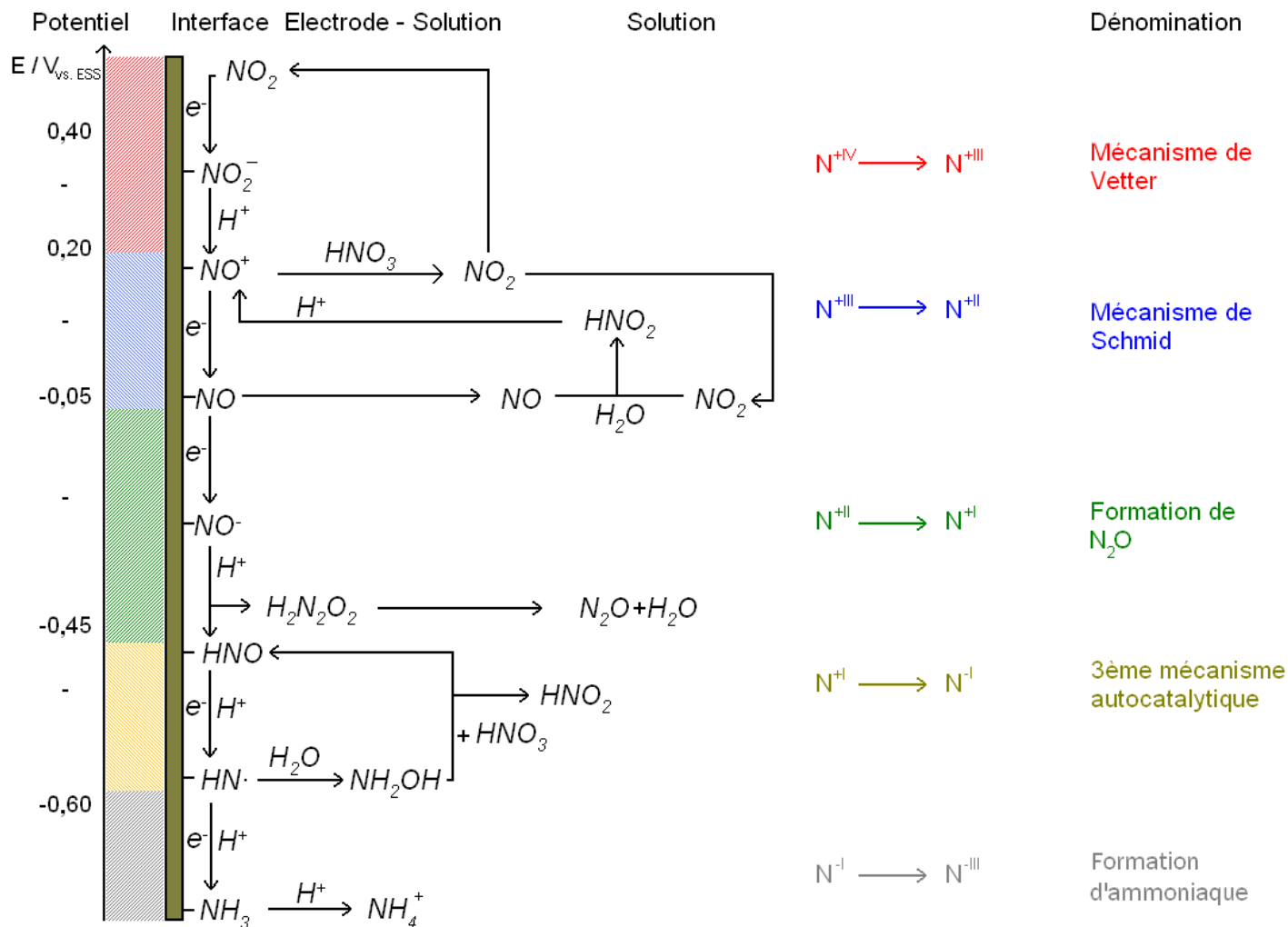
- De **nombreuses espèces azotées** impliquées à différents degrés d'oxydation
- Ion nitrate n'est pas l'espèce électroactive
- Plusieurs réactions mises en jeu dont *a minima* une étape de transfert de charge et une étape chimique en solution (**régénération de l'espèce électroactive**)
- Mécanisme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

HNO₃ 4 mol/L à 25°C *

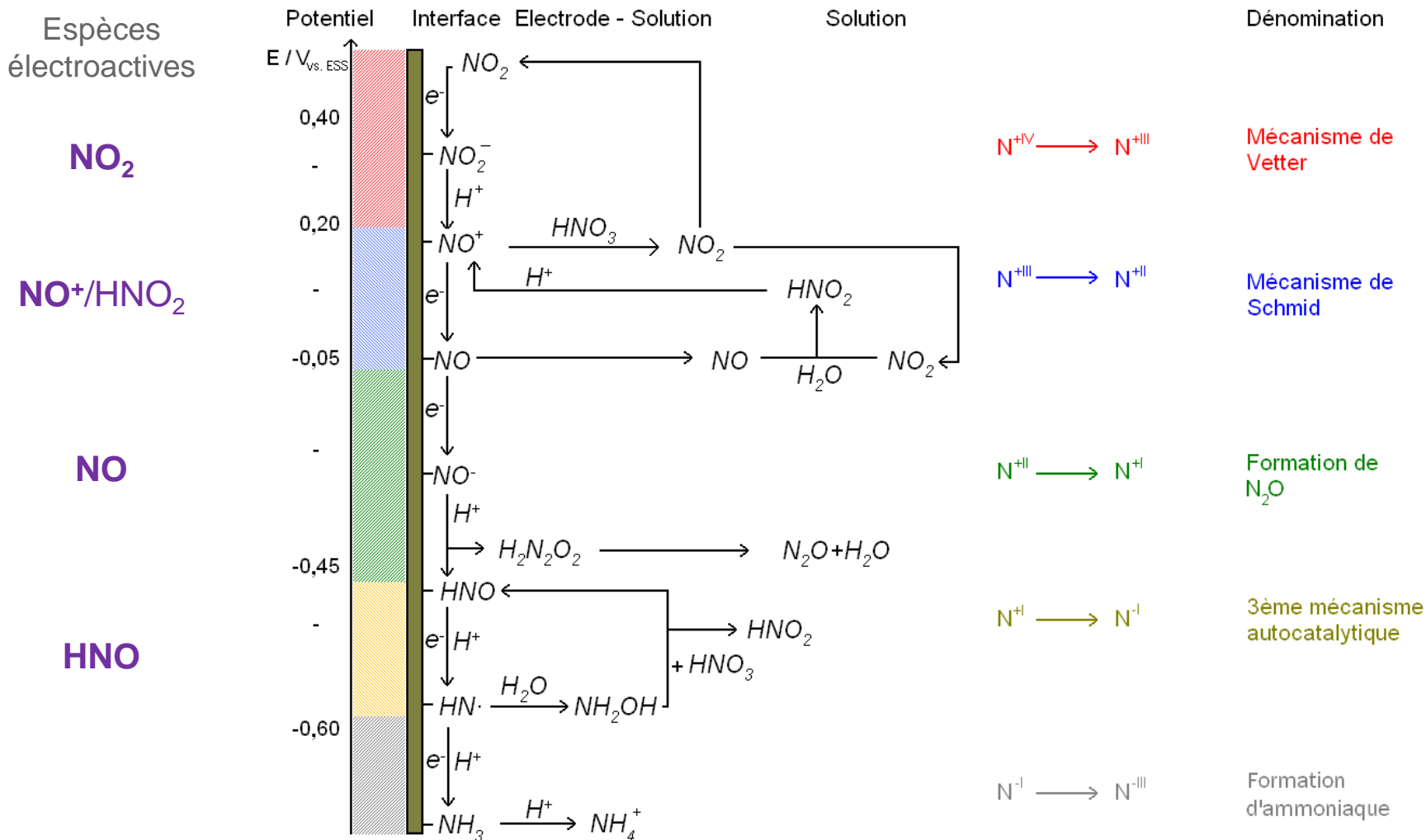
Espèces en solution	Concentration (mol.L ⁻¹)
NO ₂ ⁺	5 10 ⁻⁴
H ⁺ / NO ₃ ⁻	4,8
HNO ₃	3,2
NO ₂ / N ₂ O ₄	2 10 ⁻⁹
NO ⁺ /HNO ₂	210 ⁻⁵



MÉCANISME DE RÉDUCTION EN MILIEU HNO_3 CONCENTRÉ



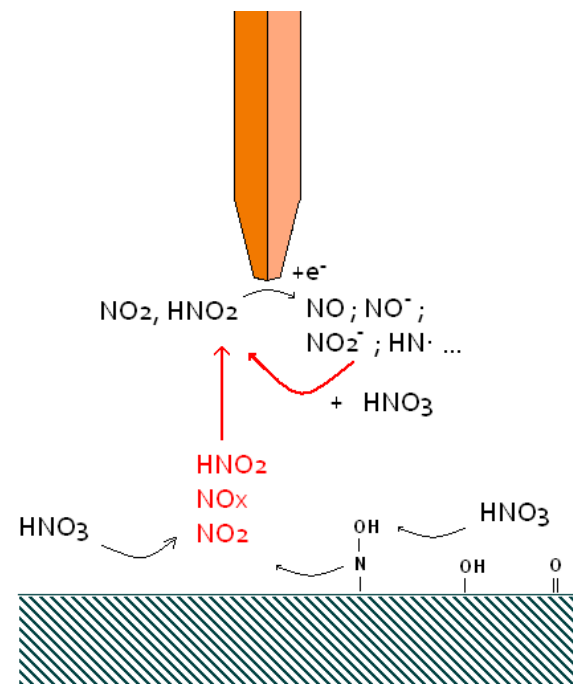
MÉCANISME DE RÉDUCTION EN MILIEU HNO₃ CONCENTRÉ



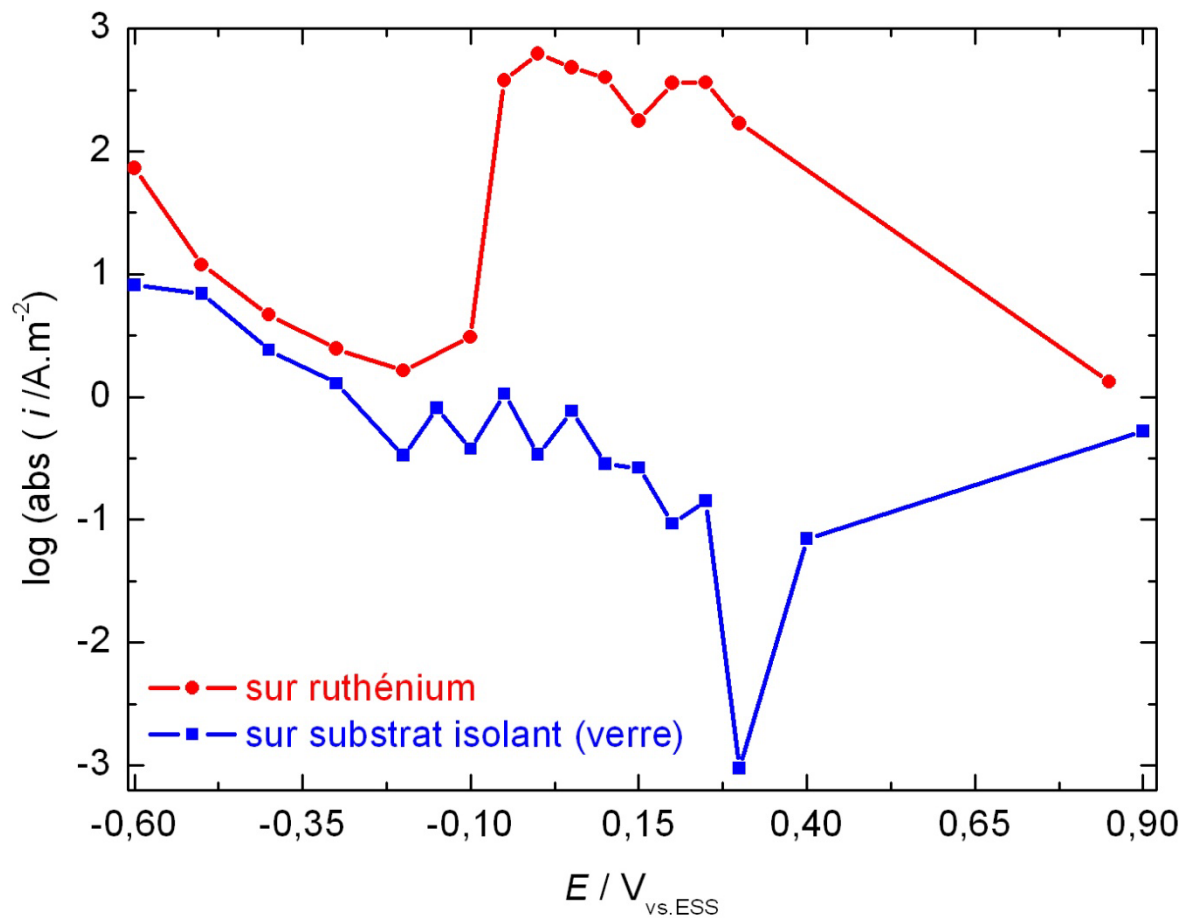
**ETUDE DU MÉCANISME DE
RÉDUCTION DE HNO₃ EN PRÉSENCE
DE RUTHÉNIUM PAR UNE APPROCHE
LOCALE**

Principe

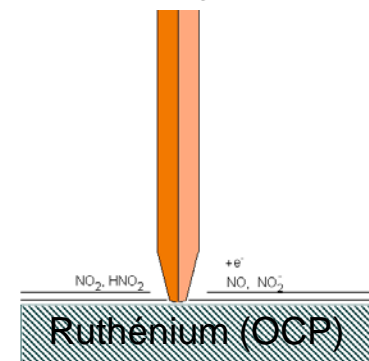
- Outil SECM (« Scanning ElectroChemical Microscopy »)
- **Etude de la réduction de HNO_3 sur une sonde de platine (microélectrode)**
 Courbe de polarisation à l'état « stationnaire » (chronoampérométrie)
- Base de l'étude :
 - Les espèces électroactives qui autocatalysent la réduction sont différentes suivant le domaine de potentiel étudié
- **Identification des espèces générées par un substrat à l'abandon (en circuit ouvert)**
 - Ruthénium (massif)
 - Acier 304L
 - Acier 304L + dépôt $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- Milieu réactionnel : HNO_3 8 mol/L à l'ambiante



Espèces générées sur substrat de ruthénium massif

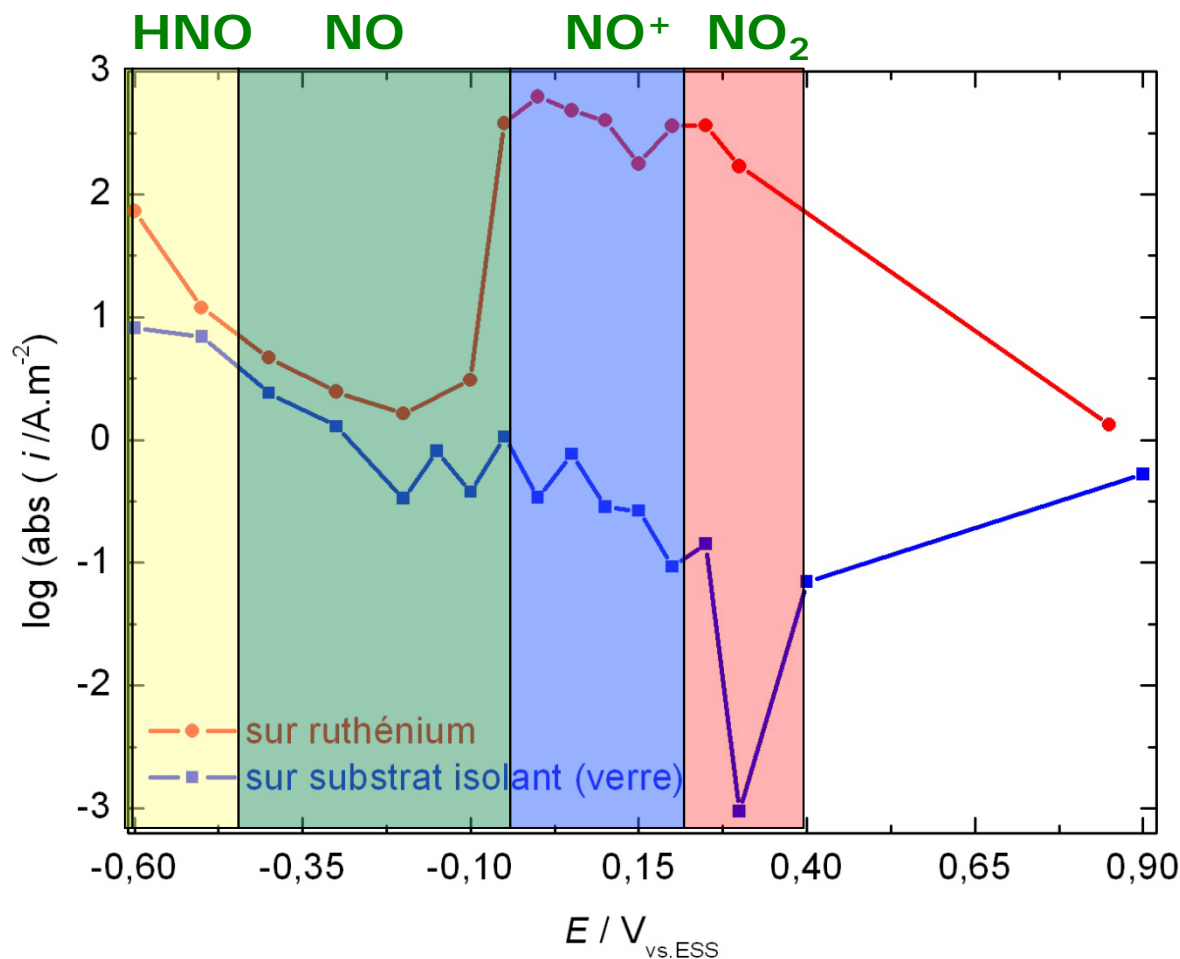


Chronoampérométrie
 μ -électrode Pt (\varnothing 25 μm)
 I stationnaire après 400 s ;
 $d_{S-S} = 2 \mu\text{m}$, HNO_3 8 mol/L à Tamb.

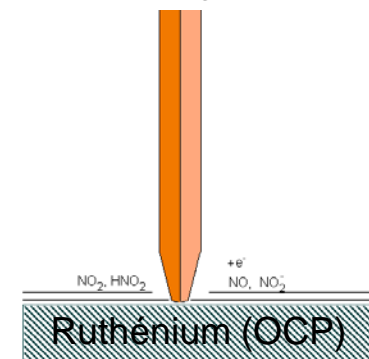


2 mécanismes autocatalytiques initiés

Espèces générées sur substrat de ruthénium massif

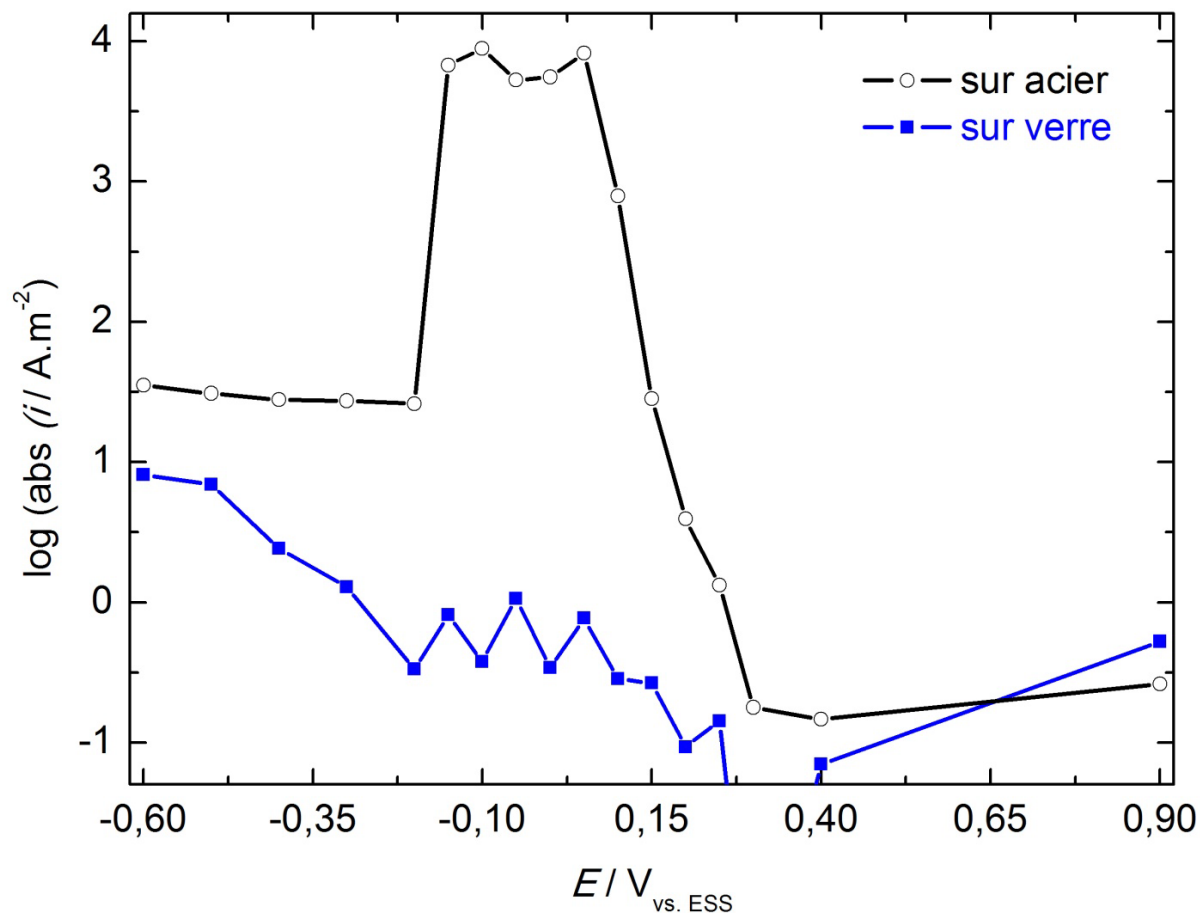


Chronoampérométrie
 μ -électrode Pt (\varnothing 25 μm)
 I stationnaire après 400 s ;
 $d_{\text{s-s}} = 2 \mu\text{m}$, HNO_3 8 mol/L à Tamb.

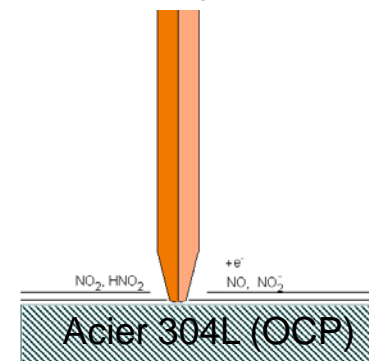


NO⁺ et NO₂ générés par la présence de Ru

Espèces générées sur substrat d'acier

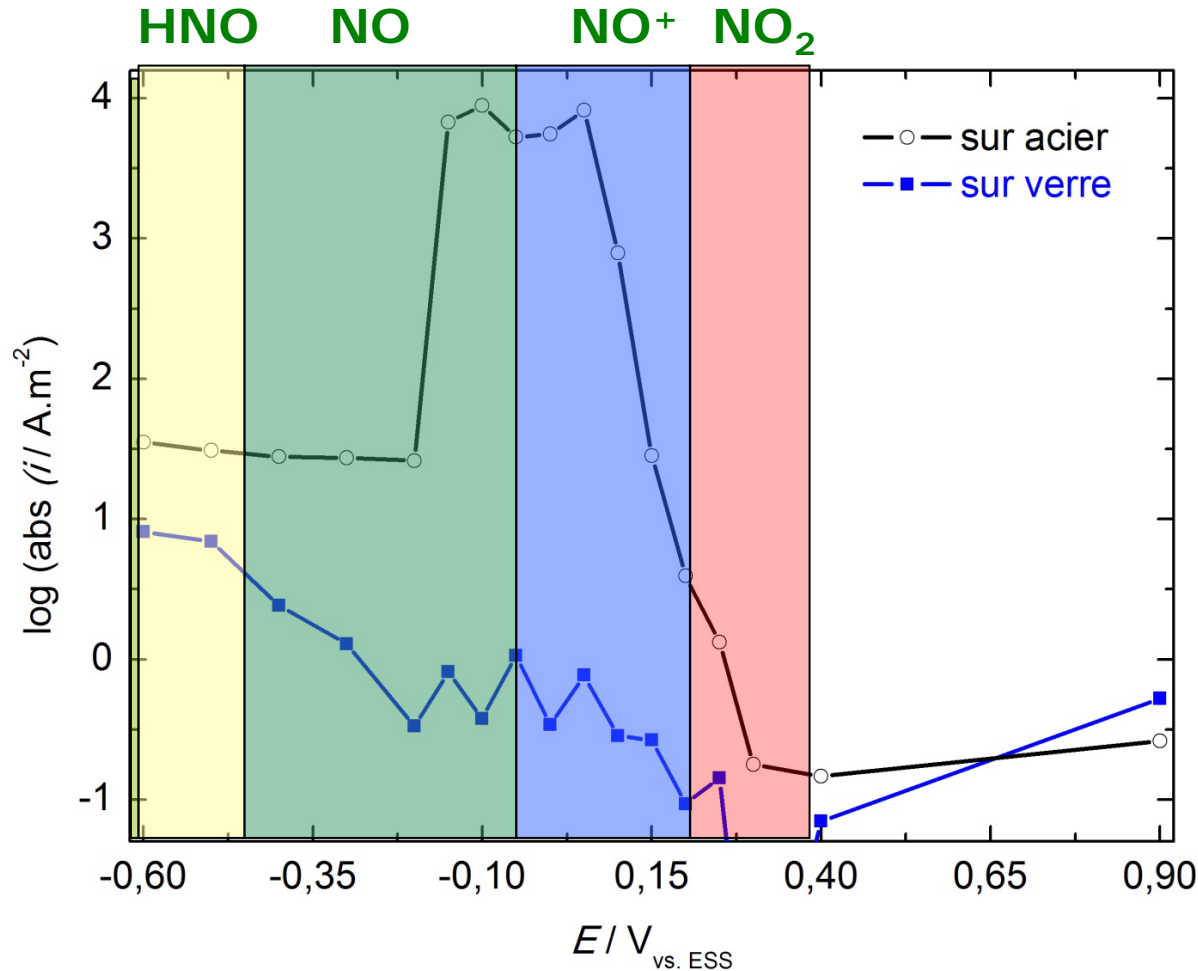


Chronoampérométrie
 μ -électrode Pt (\varnothing 25 μm)
I stationnaire après 400 s ;
 $d_{\text{S-S}} = 2 \mu\text{m}$, HNO_3 8 mol/L à T_{amb} .

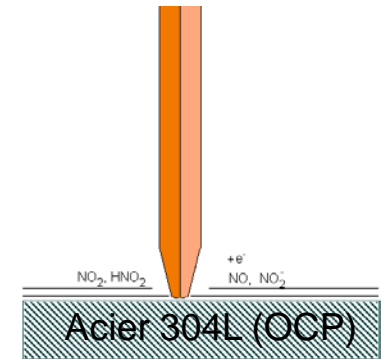


1 mécanisme
autocatalytique initié

Espèces générées sur substrat d'acier

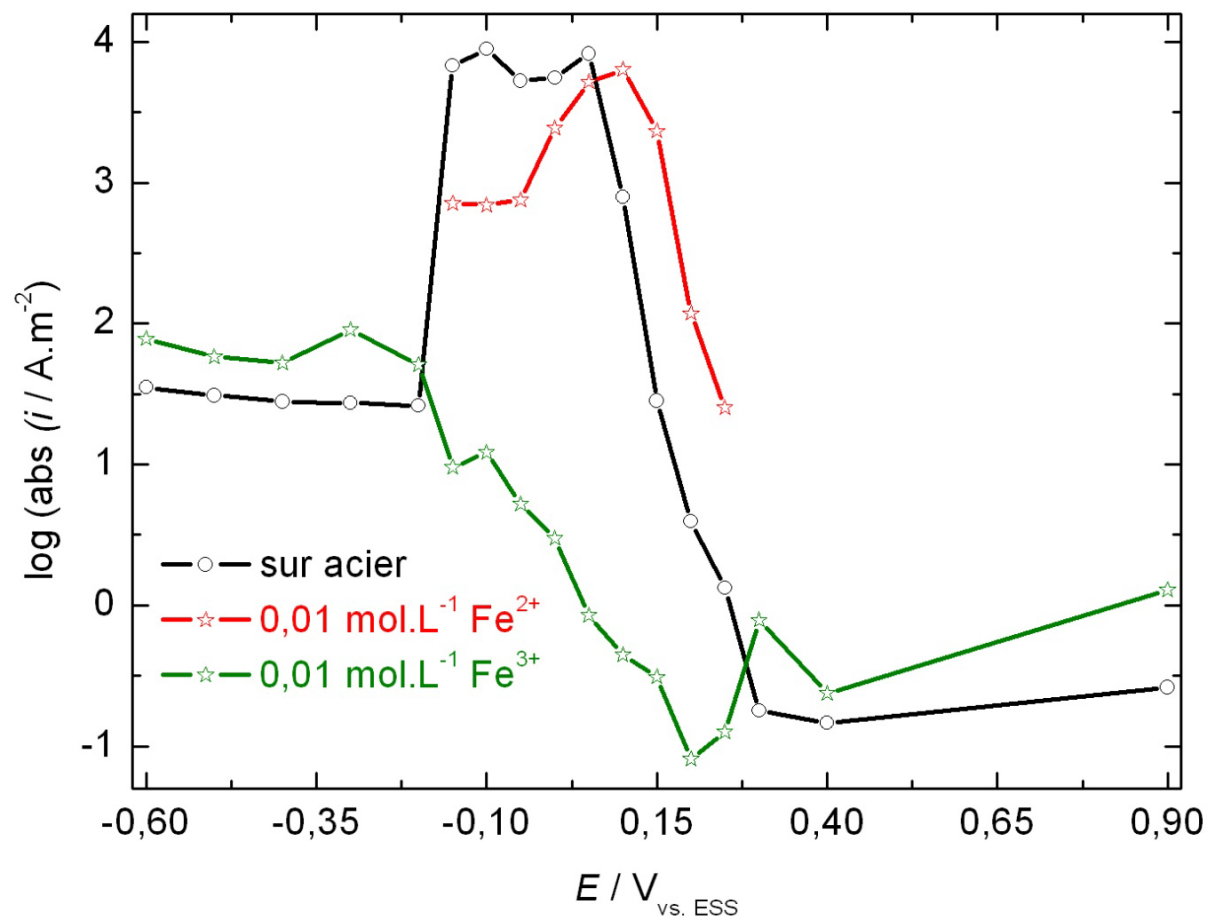


Chronoampérométrie
 μ -électrode Pt (\varnothing 25 μm)
I stationnaire après 400 s ;
 $d_{\text{S-S}} = 2 \mu\text{m}$, HNO_3 8 mol/L à T_{amb} .



NO^+ généré
par la présence de l'acier
MAIS
<I> élevé non attendu

Espèces générées sur substrat d'acier

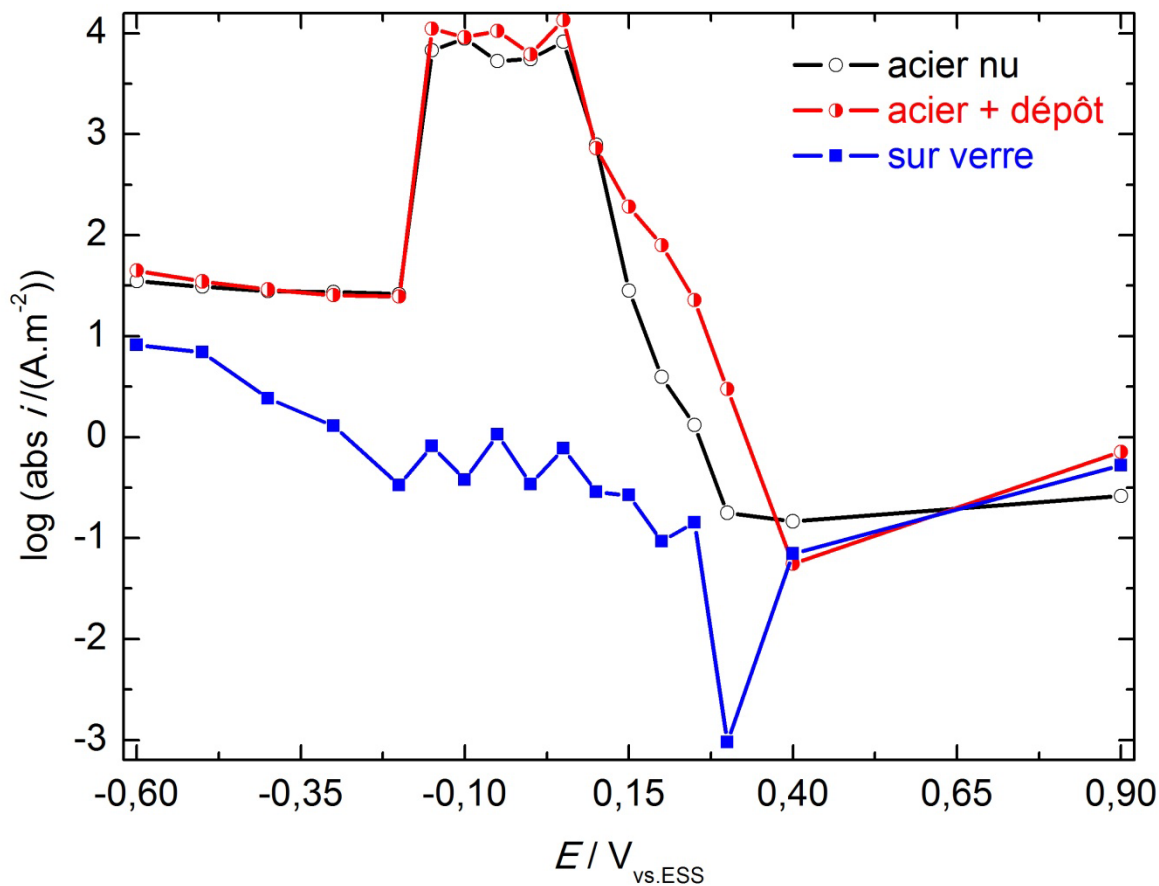


Chronoampérométrie
 μ -électrode Pt (\varnothing 25 μm)
 I stationnaire après 400 s ;
 $d_{\text{s-s}} = 2 \mu\text{m}$, HNO_3 8 mol/L à Tamb.

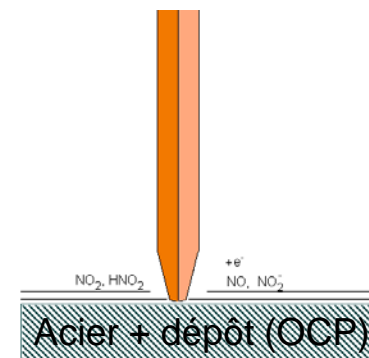
Présence de Fe^{II} induit in fine une génération de NO^+

Cause possible $\langle I \rangle$ élevé :
 Apport NO^+ via réaction cathodique réduction milieu + produit corrosion (Fe^{2+})

Espèces générées sur substrat d'acier + dépôts RuO_2



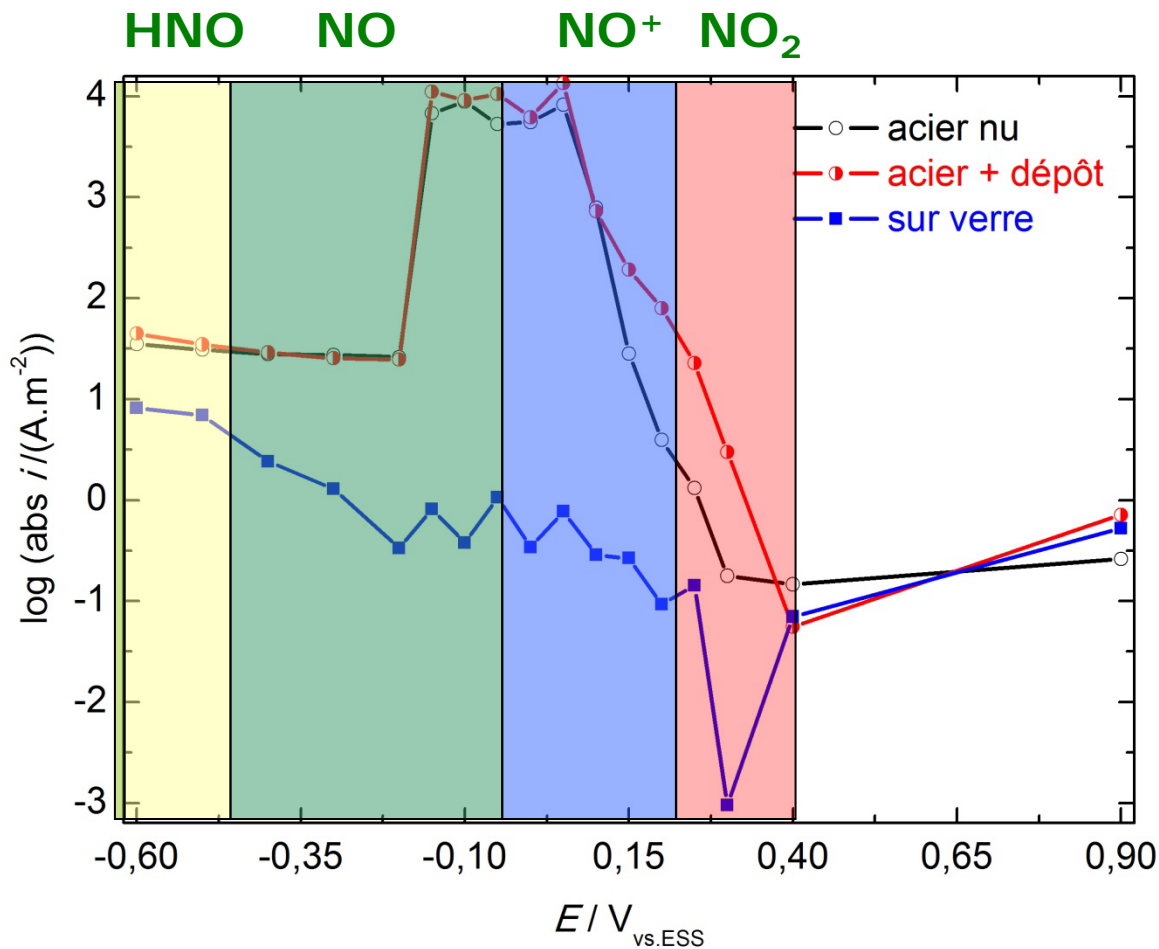
Chronoampérométrie
 μ -électrode Pt (\varnothing 25 μm)
 I stationnaire après 400 s ;
 $d_{S-S} = 2 \mu\text{m}$, HNO_3 8 mol/L à T_{amb} .



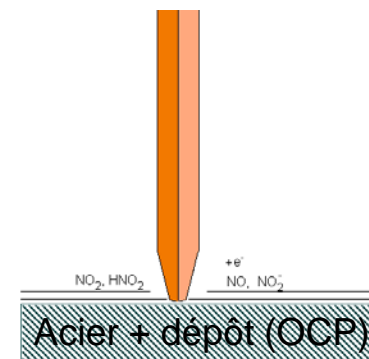
1 mécanisme
 autocatalytique initié
 + « épaulement »

MÉCANISME DE RÉDUCTION EN MILIEU HNO_3 CONCENTRÉ SUR μ -ECTRODE DE PLATINE

Espèces générées sur substrat d'acier + dépôts RuO_2



Chronoampérométrie
 μ -électrode Pt (\varnothing 25 μm)
I stationnaire après 400 s ;
 $d_{\text{S-S}} = 2 \mu\text{m}$, HNO_3 8 mol/L à T_{amb} .



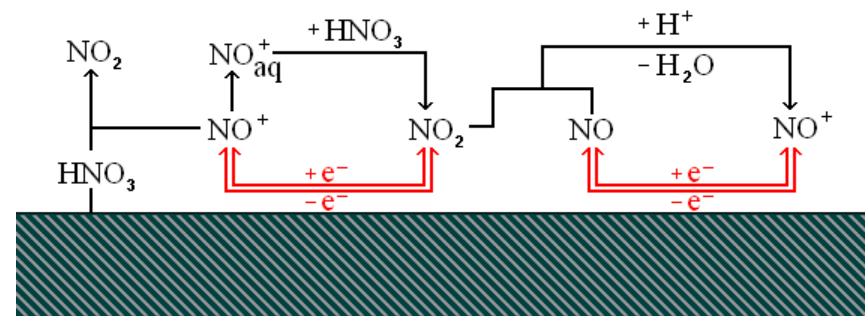
Réponse comparable à l'acier nu sauf **génération NO_2 plus importante**

- Identification des espèces par la sonde électrochimique
 - Sur Ru métal : formation de NO^+ et NO_2
 - Sur acier nu : formation de NO^+ (Fe^{2+})
 - Sur acier + dépôt RuO_2 : formation de NO^+ (Fe^{2+}) + NO_2
 - Sur Pt (non présenté) : formation de NO

- Etude de modélisation (calculs éléments finis) sur un modèle autocatalytique simplifié, dans une configuration sonde-substrat

Cinétique de formation de NO_2 rapide « sur Ru »

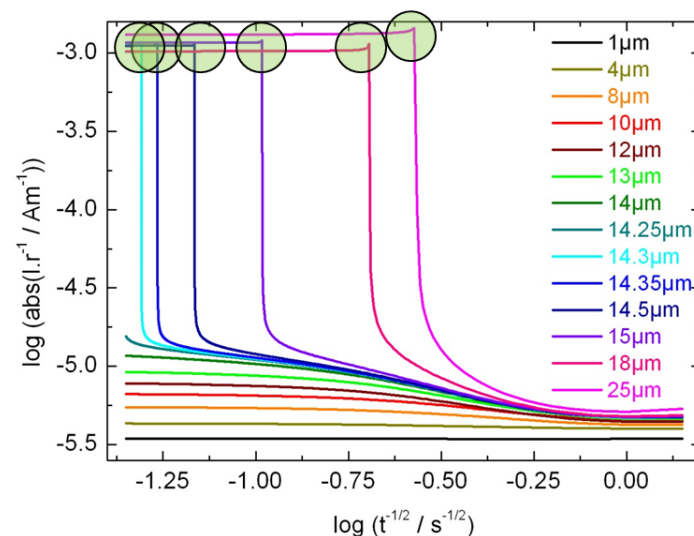
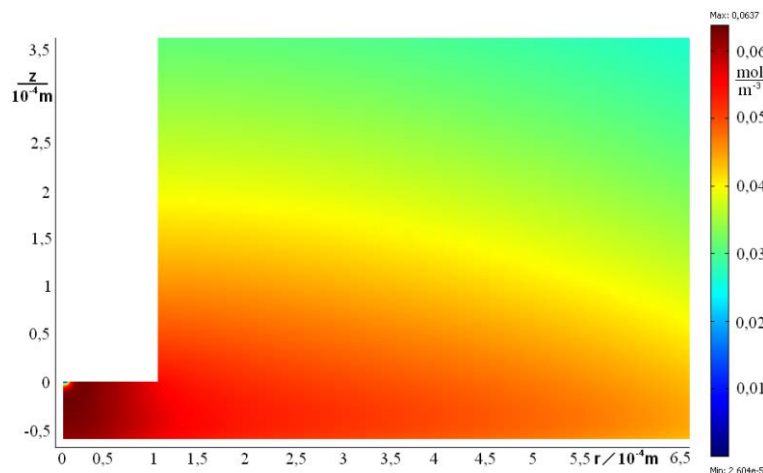
- Proposition d'un modèle pour le mécanisme de réduction aux faibles surtensions
 - Espèces formées au voisinage du substrat : NO_2 , NO^+ , NO
 - 2 réactions de transfert de charge
 - Répartition des concentrations fct. des vitesses des réactions

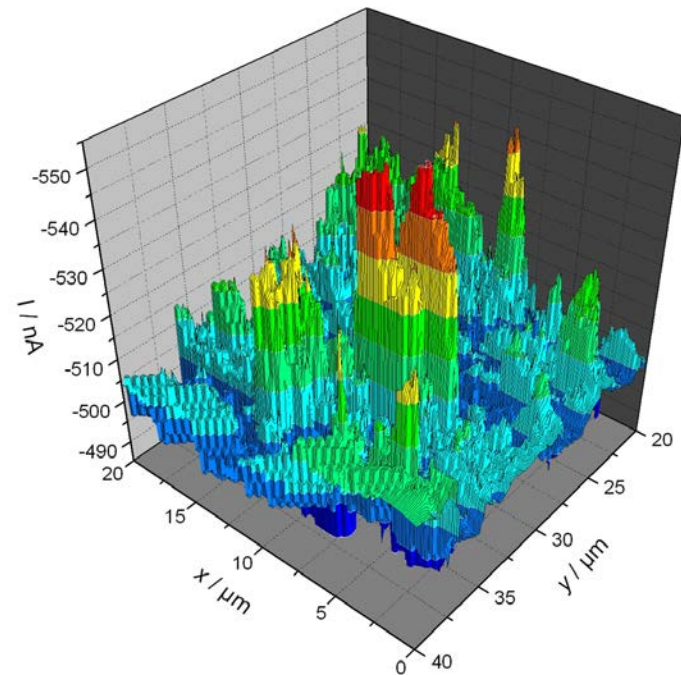


Catalyse de la régénération de l'espèce NO_2 en présence de Ru (NO^+ avec HNO_3)

Apport de la SECM dans cette étude

- Apport de la SECM pour l'étude d'un mécanisme :
Étude d'un **mécanisme autocatalytique** sur microélectrode
- Détermination de constante cinétique associée
(via rayon critique des μ -électrodes)
- Utilisation comme sonde électrochimique pour estimer des différences de concentration d'espèces en solution
- Modélisation du mécanisme supposé dans une configuration sonde-substrat





Remerciements

Comité d'organisation des JE
LISE
AREVA

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

Illustration de l'influence néfaste du ruthénium sur acier inoxydable 304L

- Essai d'exposition en milieu HNO_3 8 mol/L à 100°C, sur 800h par cycle
 - Phase de déposition sur acier (poudre $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (5h)
 - Phase d'immersion en milieu d'intérêt (72-96h)

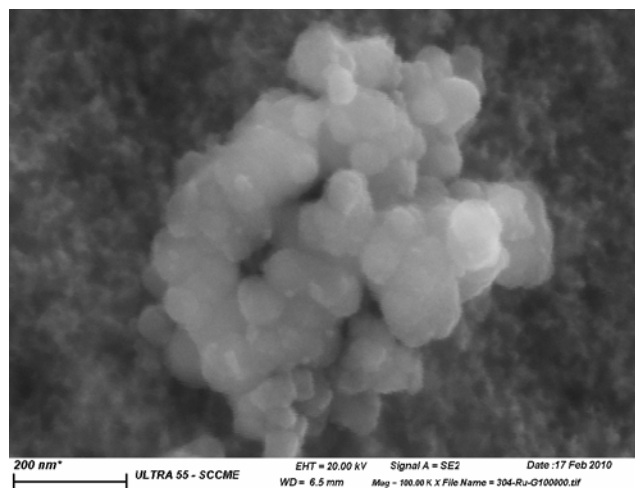
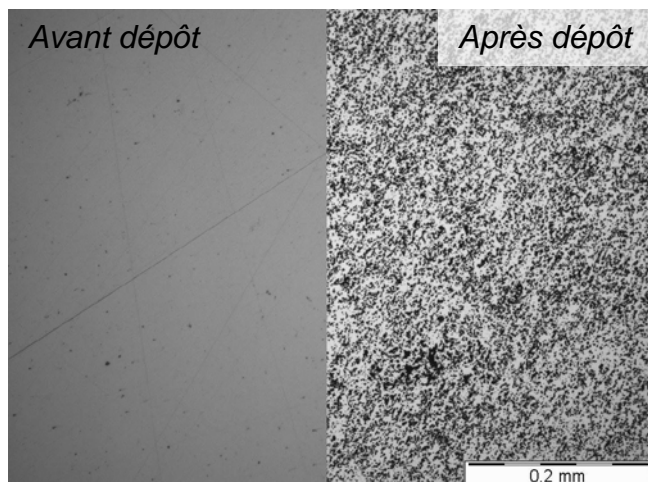
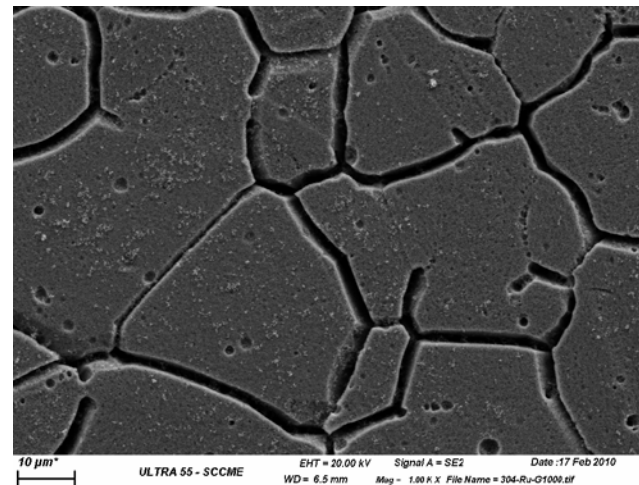
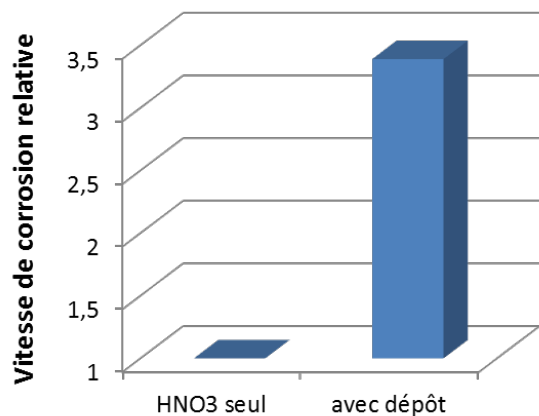


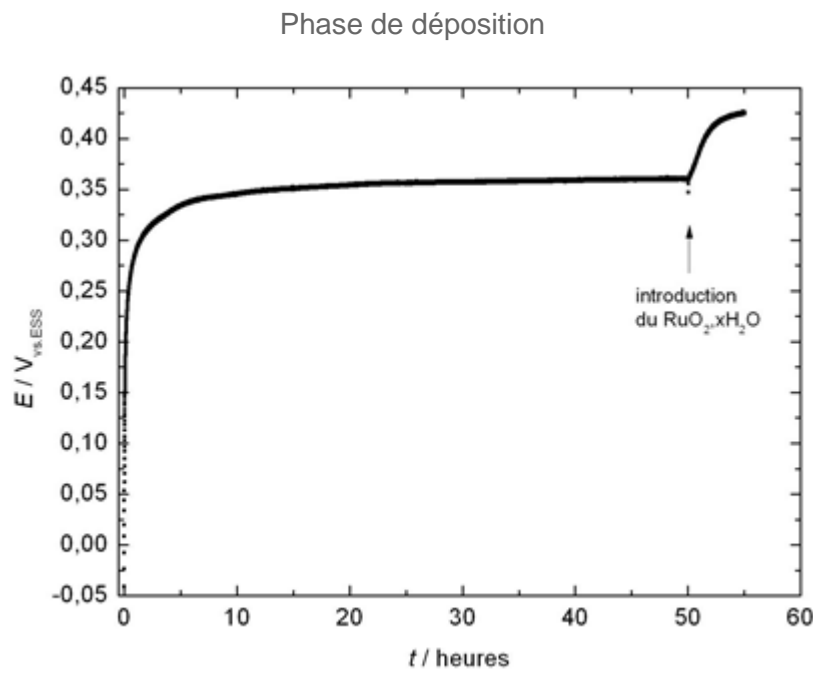
Illustration de l'influence néfaste du ruthénium sur acier inoxydable 304L

- Essai d'exposition en milieu HNO_3 8 mol/L à 100°C, sur 800h par cycle
 - Phase de déposition sur acier (poudre $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (5h)
 - Phase d'immersion en milieu d'intérêt (72-96h)

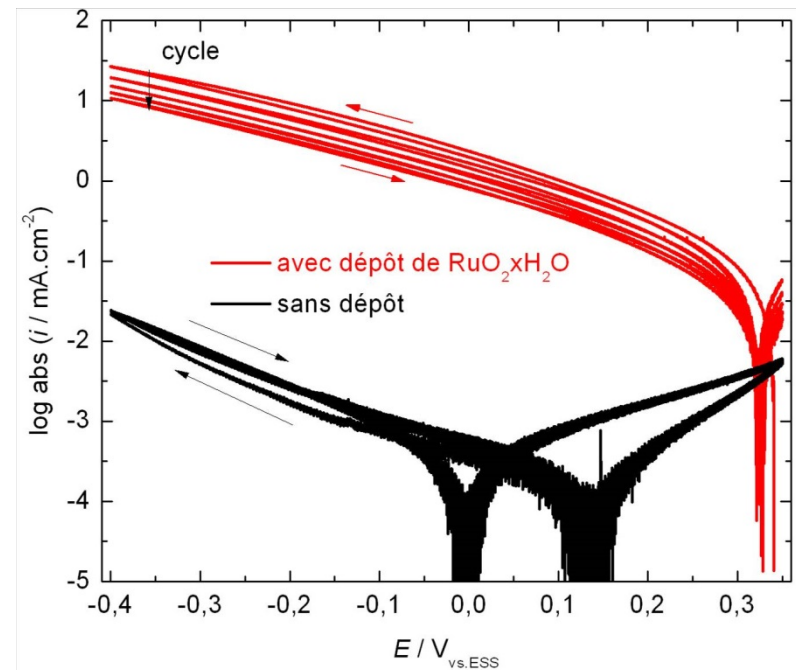


Vitesse de corrosion plus élevée avec morphologie d'attaque intergranulaire
Évolution de E_{corr} dans le domaine **transpassif** du matériau

Illustration de l'influence néfaste du ruthénium sur acier inoxydable 304L



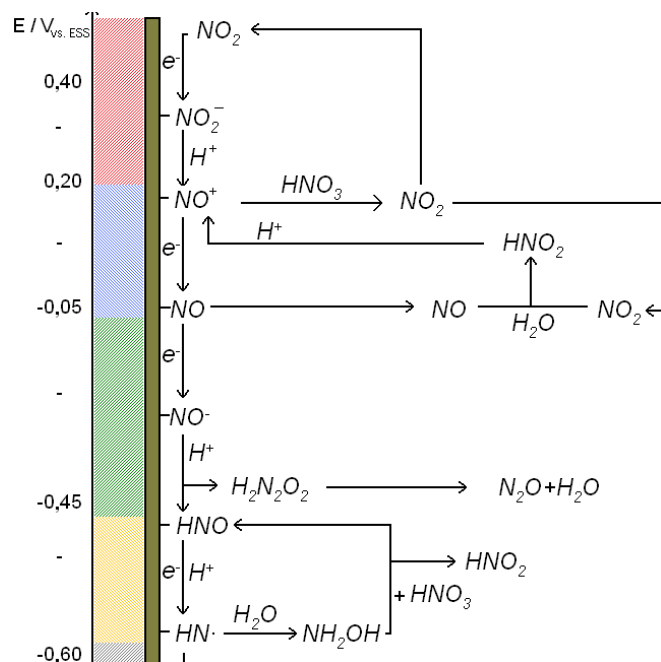
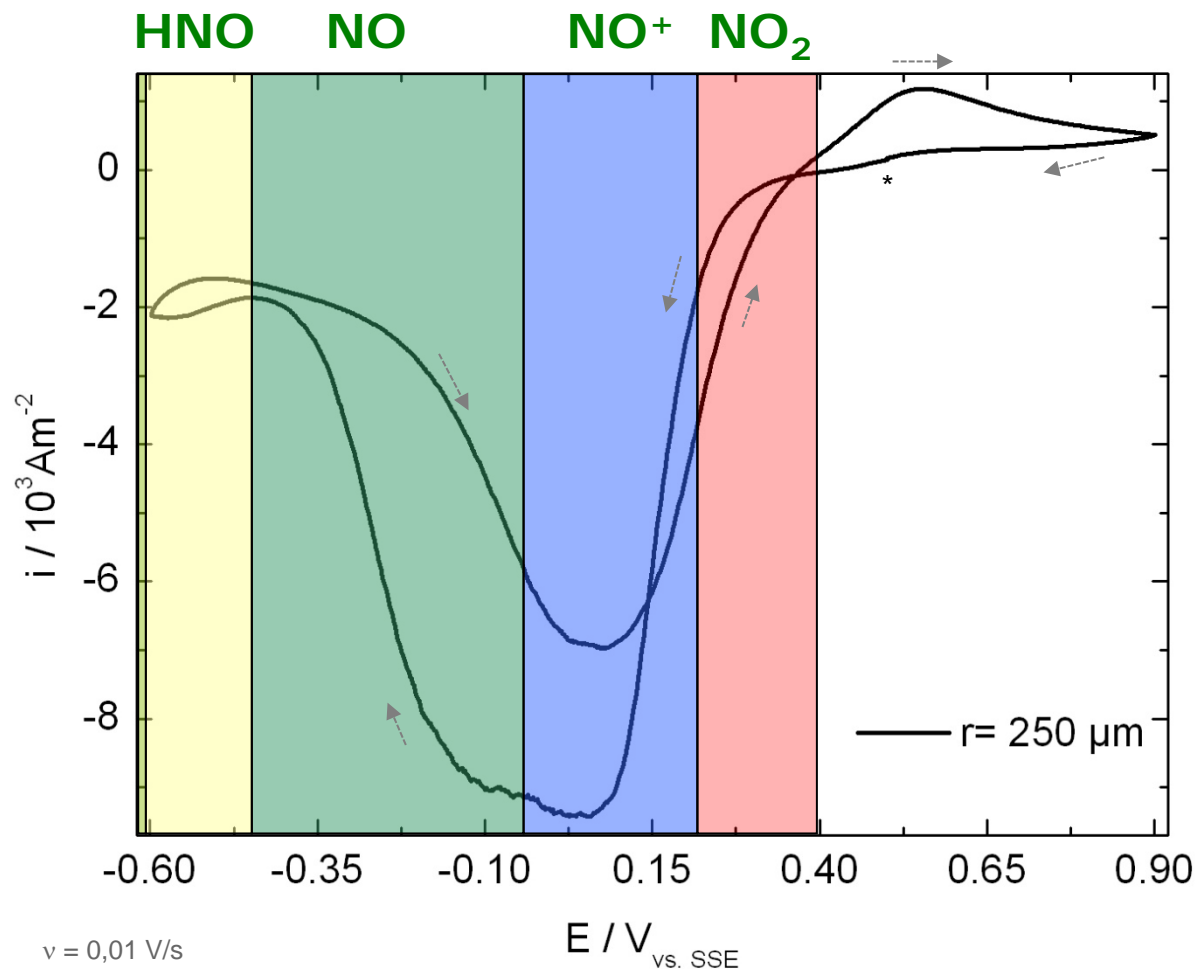
Mesure de E_{corr} de l'acier 304L en milieu HNO_3 8 mol.L⁻¹ à température ambiante, avec une vitesse de rotation $\omega = 1000$ rpm. Introduction de 20 mg de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ après 50 heures (100 mg.L⁻¹)



Voltampérométries cycliques (CV) sur acier 304L avec et sans dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, dans une solution HNO_3 8 mol.L⁻¹ à température ambiante, $v = 10$ mV.s⁻¹

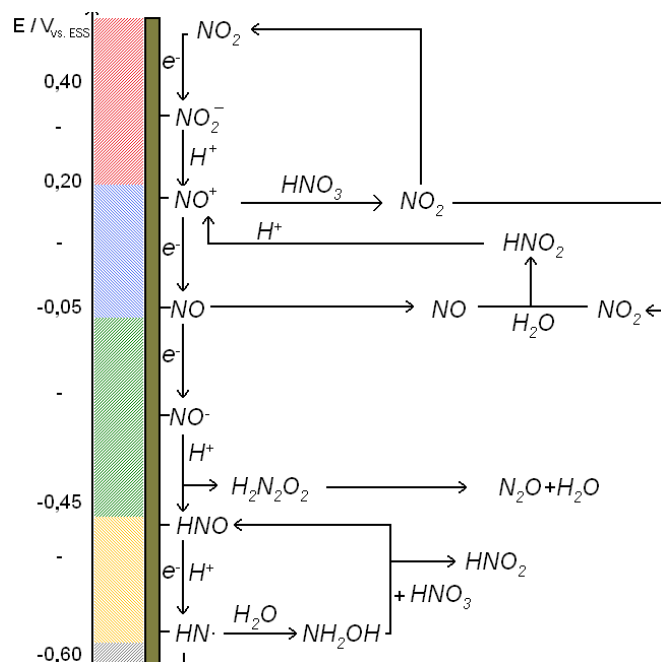
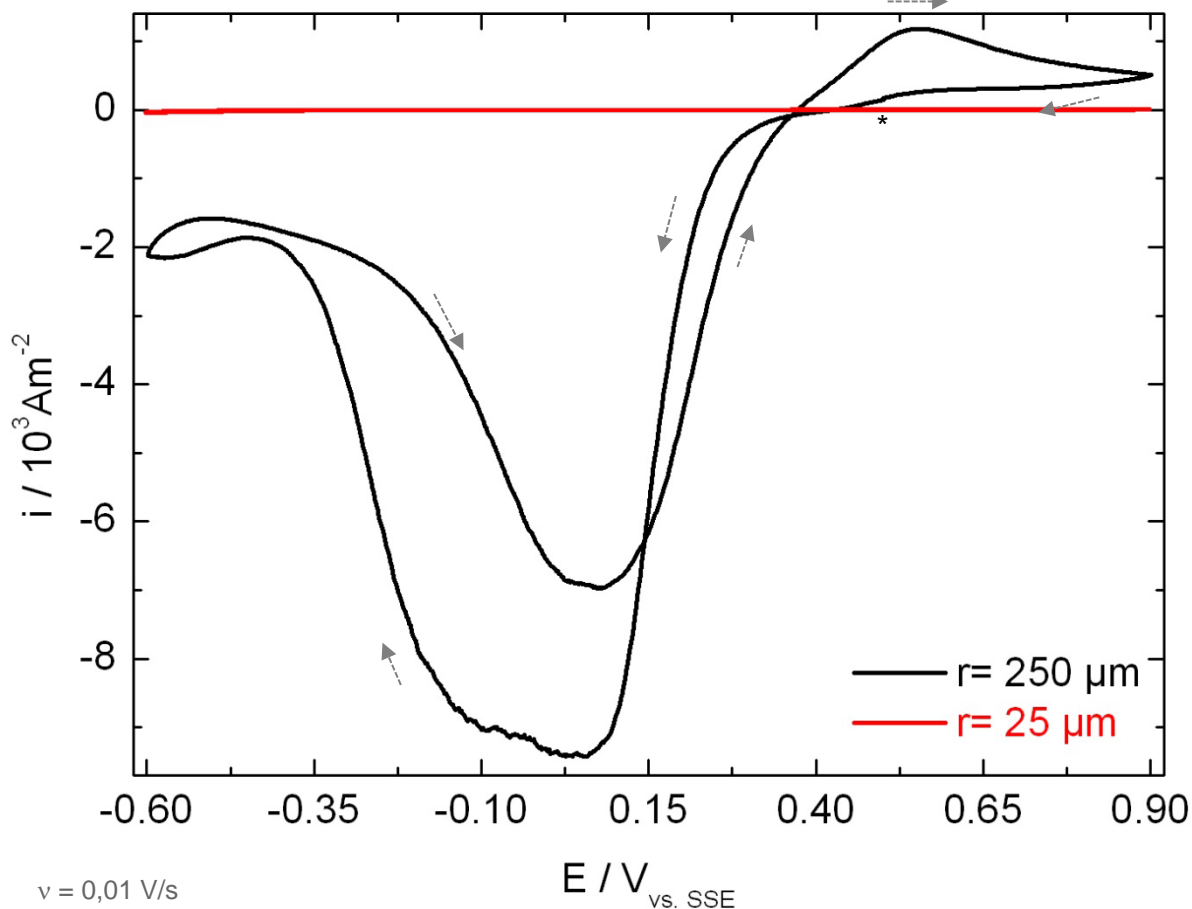
MÉCANISME DE RÉDUCTION EN MILIEU HNO_3 CONCENTRÉ SUR μ -ELECTRODE DE PLATINE

Différence macro/micro-électrode



Mécanisme de Schmid
« observable » sur
macroélectrode
Espèce électroactive : NO^+

Différence macro/micro-électrode



**Transport en solution
exacerbé sur μ -électrode
Espèce électroactive
« éliminée » vers le bulk**