



HAL
open science

Analyse d'une piqûre unique se propageant dans un acier inoxydable

S. Heurtault, R. Robin, F. Rouillard, V. Vivier

► **To cite this version:**

S. Heurtault, R. Robin, F. Rouillard, V. Vivier. Analyse d'une piqûre unique se propageant dans un acier inoxydable. Journées d'Electrochimie (JE - 2015), Jul 2015, Rome, Italie. cea-02509170

HAL Id: cea-02509170

<https://cea.hal.science/cea-02509170>

Submitted on 16 Mar 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.



Société Chimique de France
S-DIVISION ELECTROCHIMIE

ANALYSE D'UNE PIQÛRE UNIQUE SE PROPAGEANT DANS UN ACIER INOXYDABLE

Stéphane Heurtault, Raphaël Robin, Fabien Rouillard, Vincent Vivier

LISE-CNRS-UMR 8235, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France
LECNA – CEA, DEN, DPC, SCCME, Gif-sur-Yvette, France

stephane.heurtault@cea.fr



Plan de la présentation

1. Contexte p 3 – 5
 - a. Passivité d'un acier inoxydable p 3
 - b. Présentation de la corrosion par piqûres p 4
 - c. Dispositif expérimental p 5

2. Validation du montage pour l'analyse d'une piqûre unique p 6 - 8
 - a. Reproductibilité et caractérisation des piqûres p 6
 - b. Compréhension du courant d'une piqûre unique p 7
 - c. Lois d'évolution des paramètres géométriques p 8

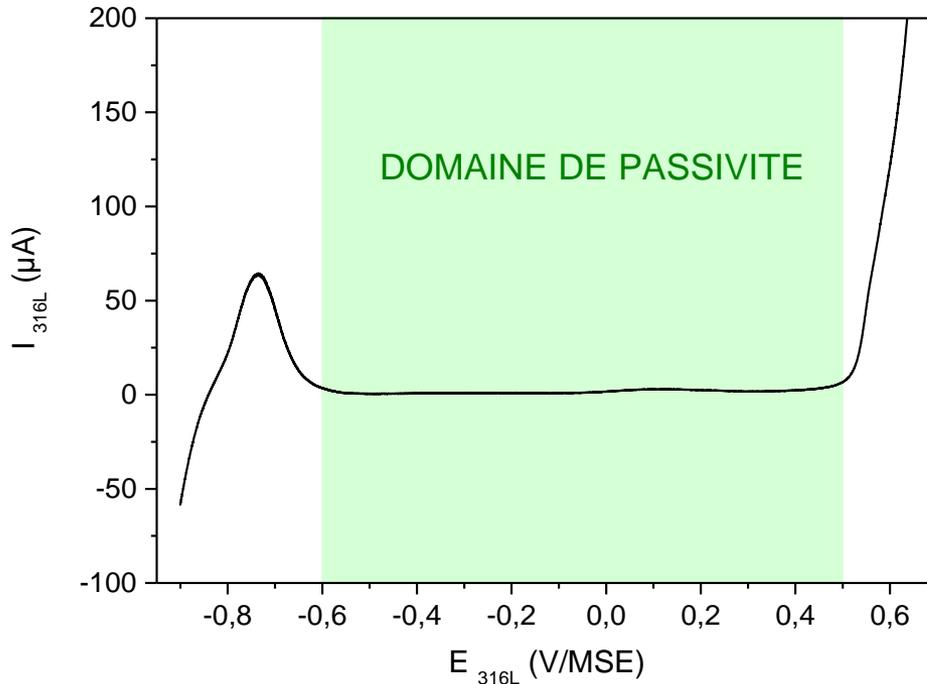
3. Mécanismes locaux de propagation p 9 - 12
 - a. Présentation des mécanismes p 9
 - b. Calcul des densités de courant p 10
 - c. Limitation en fond de piqûre p 11
 - d. Limitation à l'embouchure de la piqûre p 12

4. Influence des paramètres expérimentaux p 13 - 15
 - a. Apport de chlorure p 13
 - b. Potentiel de l'électrode p 14
 - c. Température de l'électrolyte p 15

5. Conclusions p 16 - 18

Passivité d'un acier inoxydable

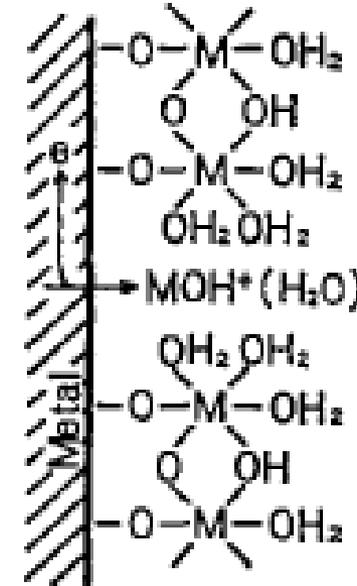
- Utilisation d'un acier 316L avec 17% Cr – 10% Ni – 2% Mo
- Expérience de M. Faraday en 1836 : mise en évidence de la présence d'un film protecteur superficiel d'oxyde (*Phil. Mag.*, 9, 53, 57, 122).



Courbe de polarisation de l'acier 316L dans 0,5 M H₂SO₄ à 20°C

Domaine passif du 316 L dans 0,5 M H₂SO₄ :

$$[-0,6 \text{ V/ESM} ; 0,5 \text{ V/ESM}]$$



Structure du film passif pour un acier 18%Cr – 8%Ni
(G. Okamoto, *Corr. Sci.*, 1973, 13, p471)

Composition du film passif :

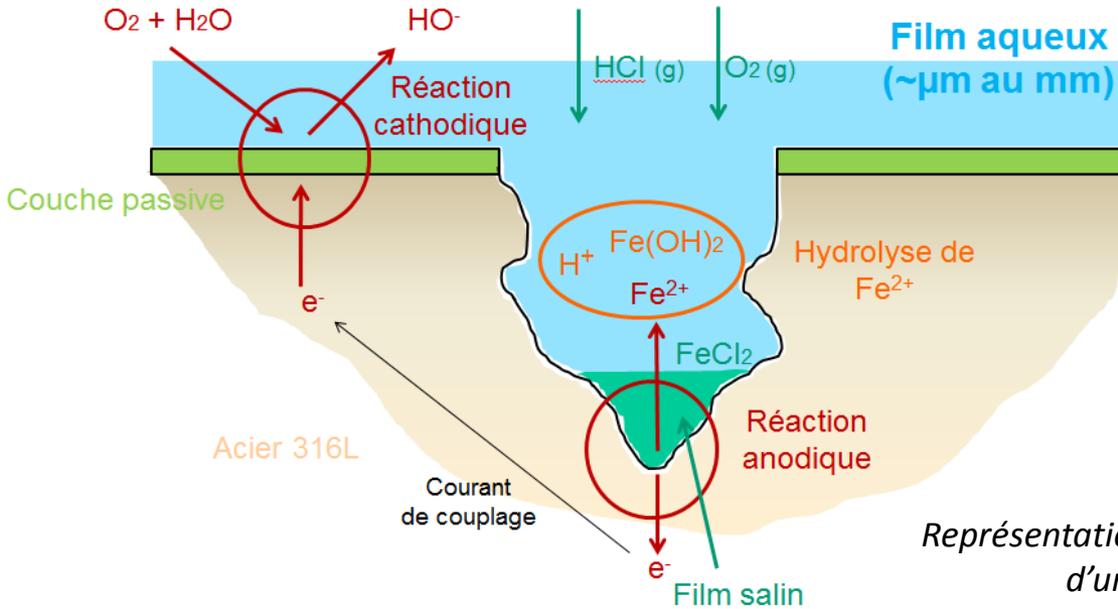
Couche d'oxyde (– M – O – M –)

Couche d'hydroxyde

(– M – HO – M –) ou (– M – H₂O – M –)

Présentation de la corrosion par piqûres

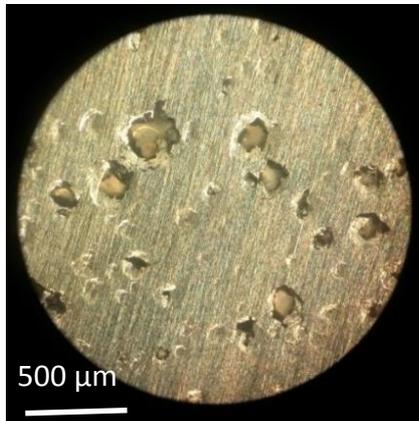
➤ **Corrosion par piqûres** : rupture locale de passivité et corrosion sous jacente.



Représentation schématique de la propagation d'une piqûre sur l'acier 316L

- Réaction d'oxydo-réduction
- Besoin d'un apport de Cl^-
- Milieu acide

➤ **Stochasticité de l'initiation des piqûres**



Objectif de la thèse :

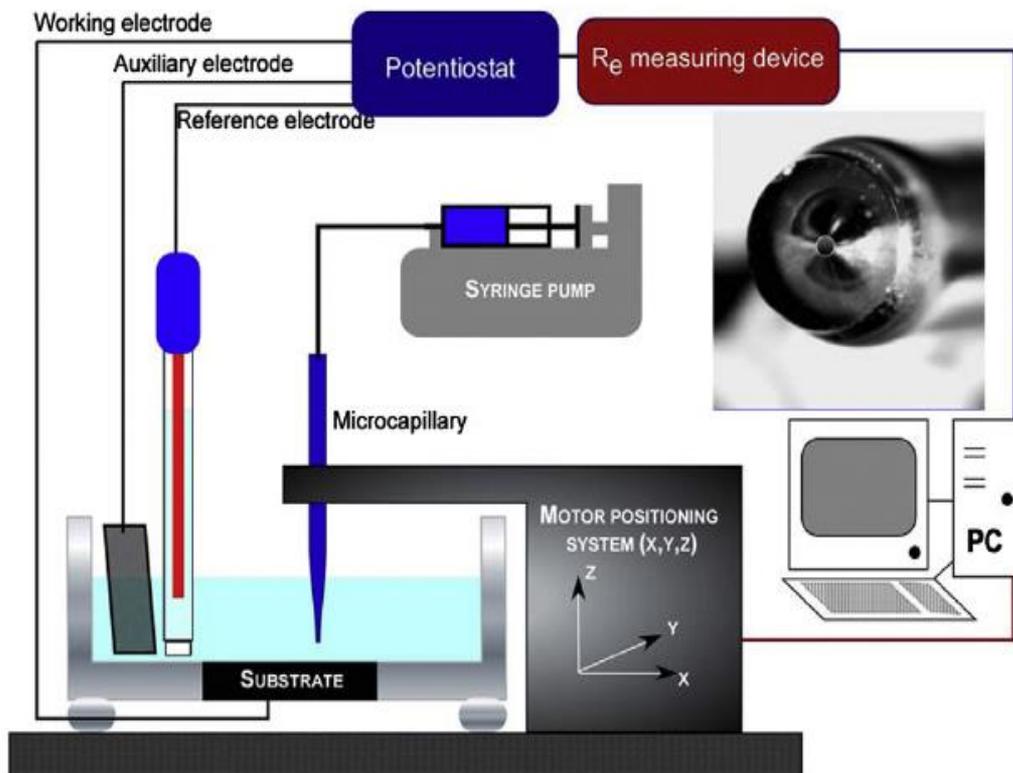
Connaître l'endommagement lié à la piqûration sur 100 ans

- Initiation imprévisible → **Travail sur la propagation**
- Besoin de générer une piqûre unique

Plusieurs piqûres sur l'acier 316L dans un bain $0.5 M H_2SO_4 + 0.6 M NaCl$

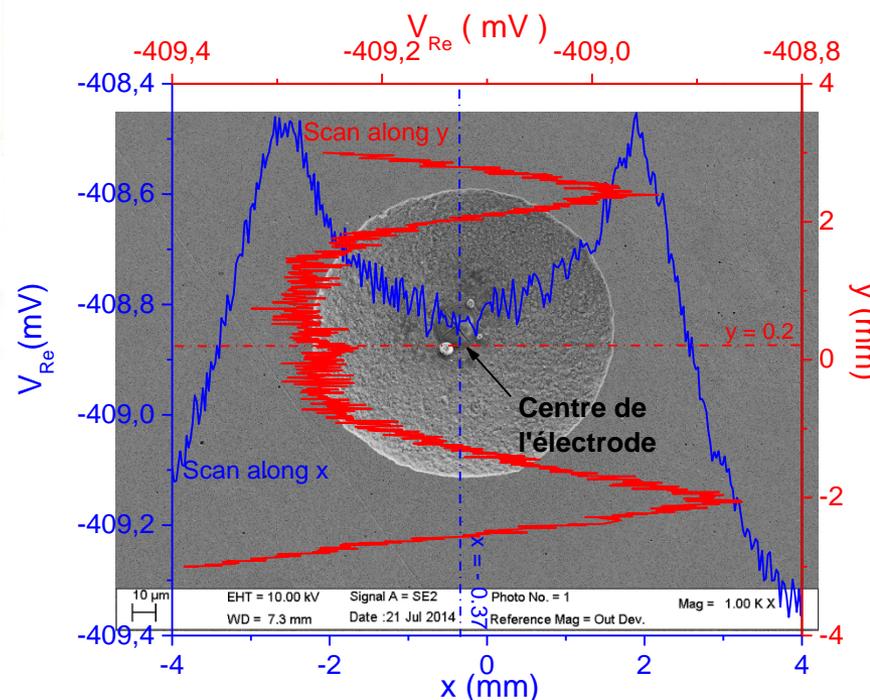
Dispositif expérimental

- Emploi d'un **microcapillaire en verre** connecté à une seringue pour contrôler finement l'apport d'ions chlorure dans le milieu.



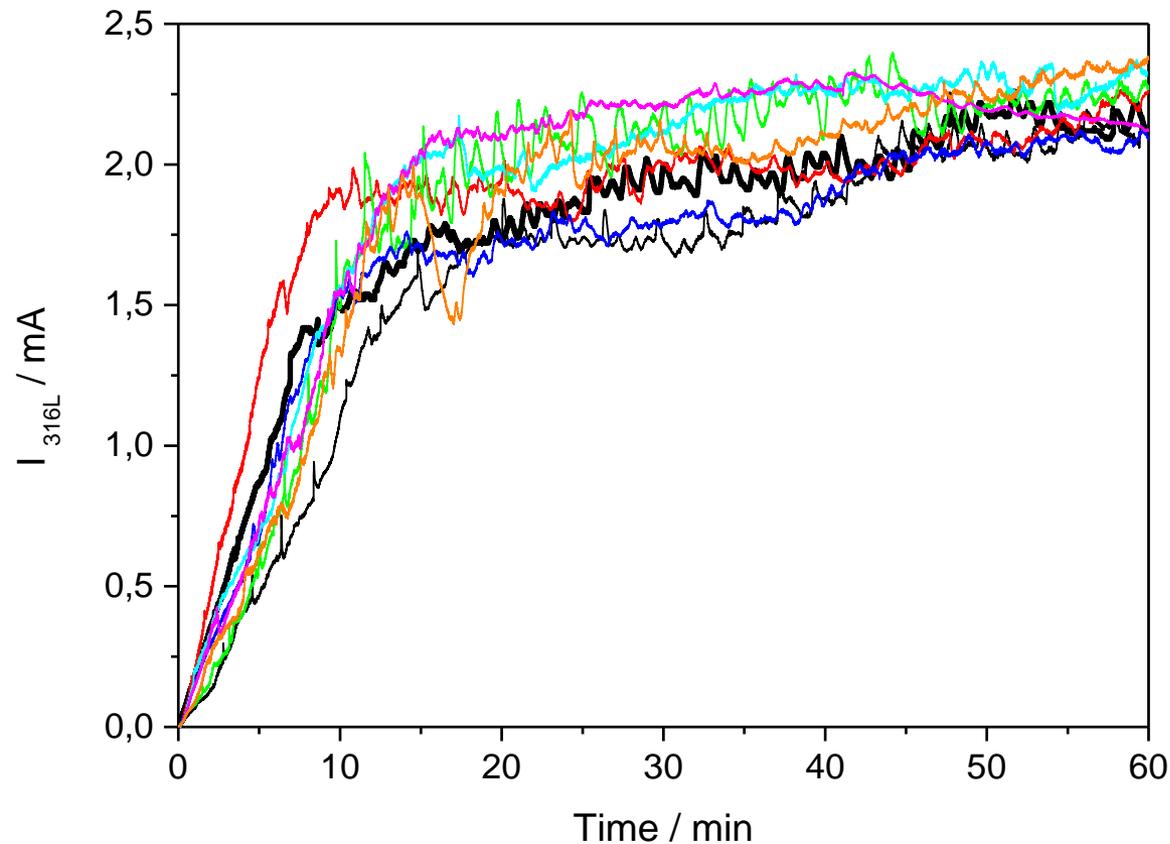
Schématisation du dispositif expérimental basé sur la technique du microscope électrochimique à balayage (SECM) utilisé pour générer une mono-piqûre

- **Positionnement du microcapillaire au centre** en mesurant les variations de résistance d'électrolyte dues à la présence du microcapillaire à proximité de l'électrode d'acier 316L.
- **Initiation d'une piqûre unique au centre de l'électrode** sur l'acier en dessous du microcapillaire.



Reproductibilité et caractérisation

Exemple de 7 expériences identiques



**Paramètres
expérimentaux**

Electrolyte support 0.5 mol/L H_2SO_4

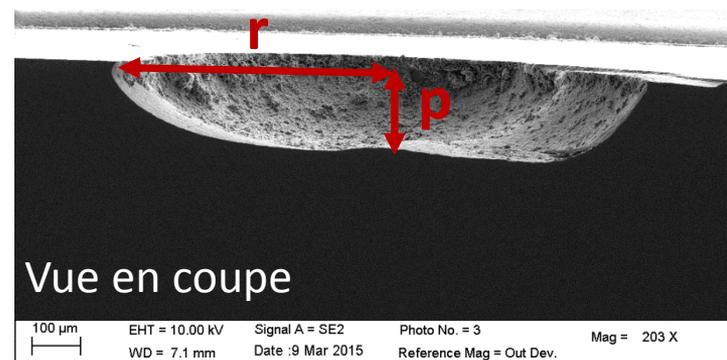
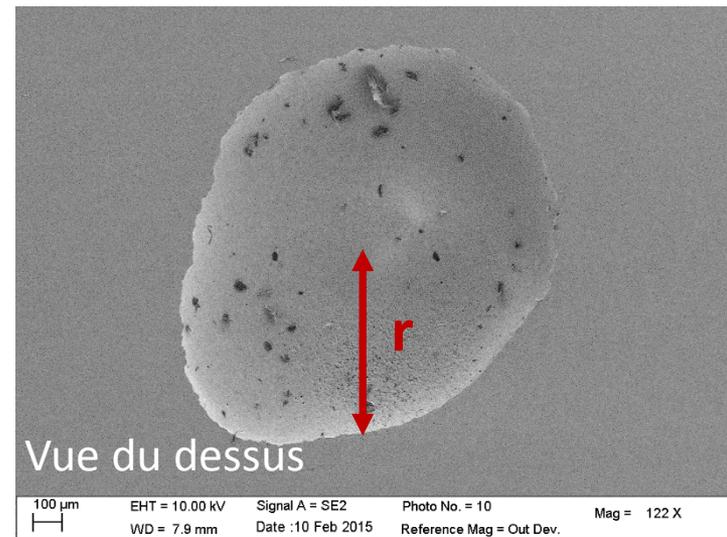
Température : 20°C

Débit du microcapillaire : 5.4 $\mu L/h$

$[Cl^-] = 3$ mol/L

$E_{316L} = 0$ V/MSE

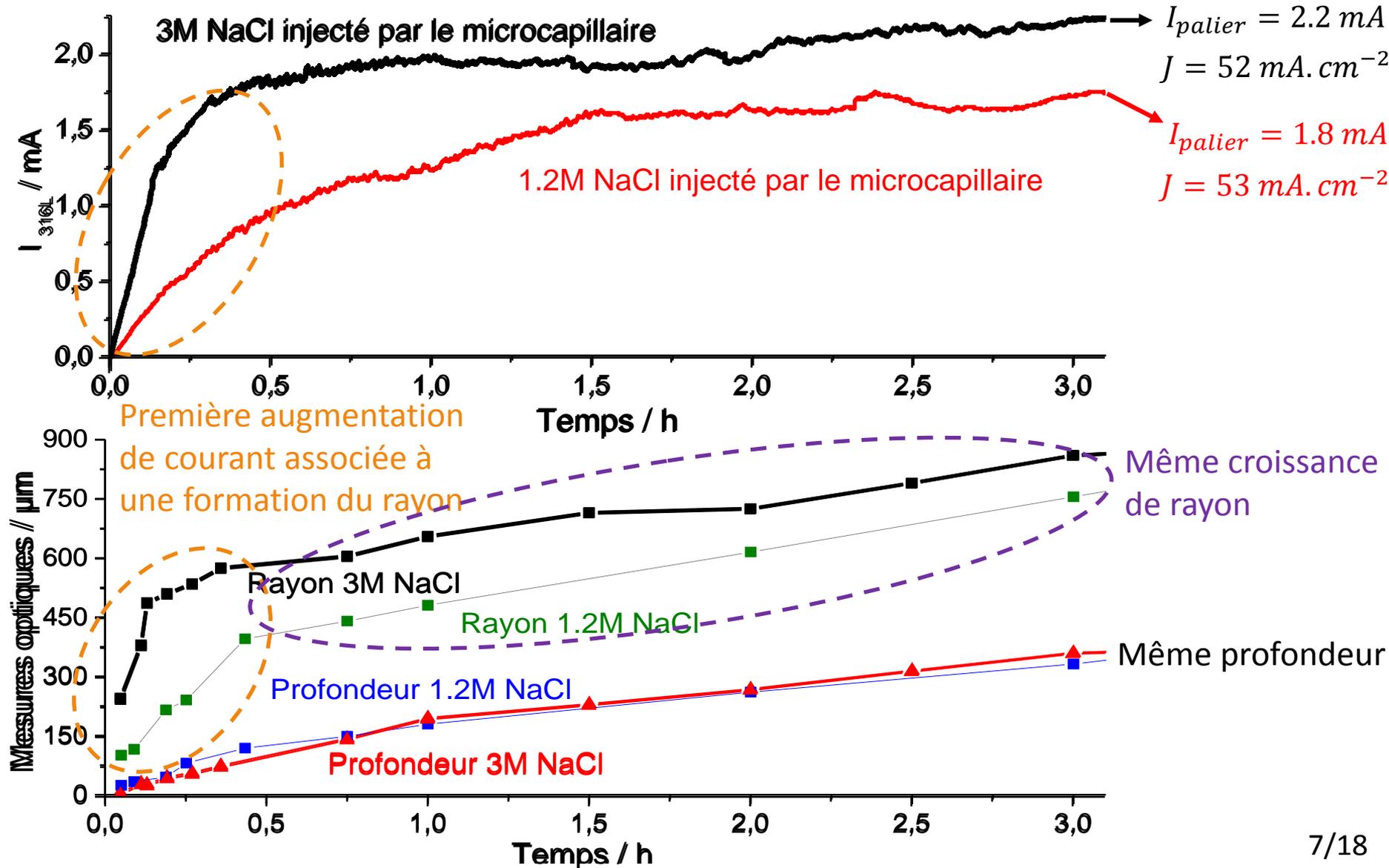
Piqûres en **forme d'assiette**
caractérisées par **2 paramètres** :
rayon et profondeur



*Observations MEB d'une piqûre unique sur
l'acier 316L après 1 h de propagation*

Compréhension du courant d'une piquête unique

Paramètres : 0.5 mol/L H₂SO₄ - 20°C – débit de 5.4 μL/h - E_{316L} = 0 V/MSE
concentrations de Cl⁻ : 3 mol/L et 1,2 mol/L



Lois d'évolution expérimentale des paramètres géométriques

Conditions expérimentales :

Electrolyte support 0.5 mol/L H₂SO₄

Température : 20°C

Débit du microcapillaire : 5.4 μL/h

[Cl⁻] = 3 mol/L

E_{316L} = 0 V/MSE

Lois de comportement :

Pour t > 180 s : rayon r

$$r = 250 + 26,36 * |t - 180|^{0,34}$$

Pour t > 2700 s : profondeur p

$$p = 126 + 1,57 * |t - 2700|^{0,54}$$

Croissance de la profondeur en \sqrt{t}

→ 2 possibilités de mécanismes limitants :

- Diffusion
- Contrôle ohmique

Comparaison des lois avec le courant mesuré

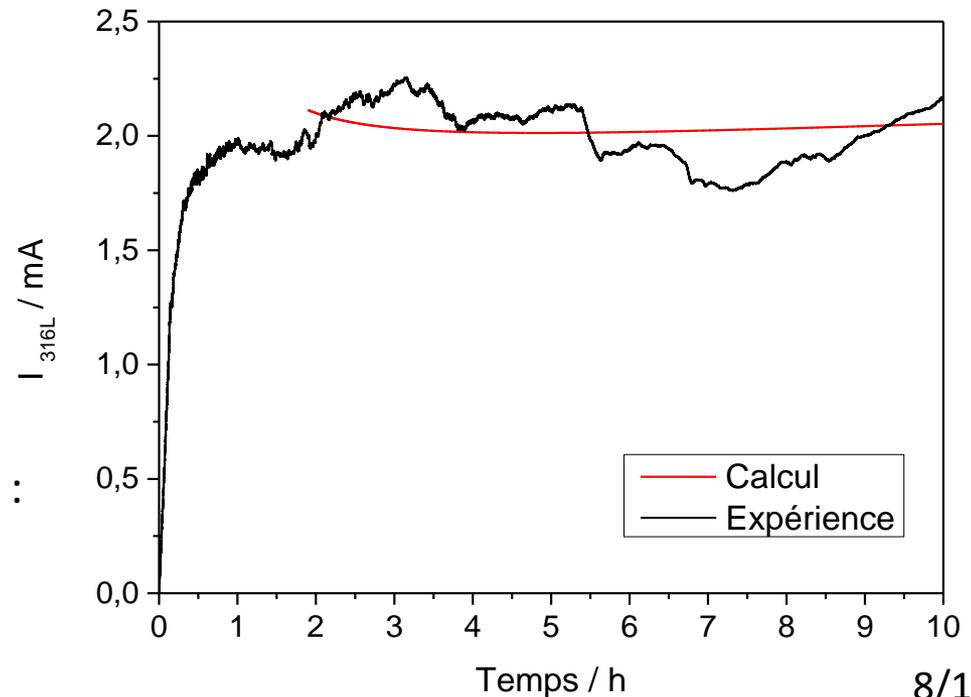
Piqûre de géométrie cylindrique

$$V_{\text{piqûre}} = \pi * r^2 * p$$

Loi de Faraday : lien entre courant et volume de dissolution

$$I = \frac{\rho n F}{M} \frac{dV}{dt}$$

$$\rho = 8 \text{ g.cm}^{-3}; n = 2.2; F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}; M = 56.1 \text{ g.mol}^{-1}$$

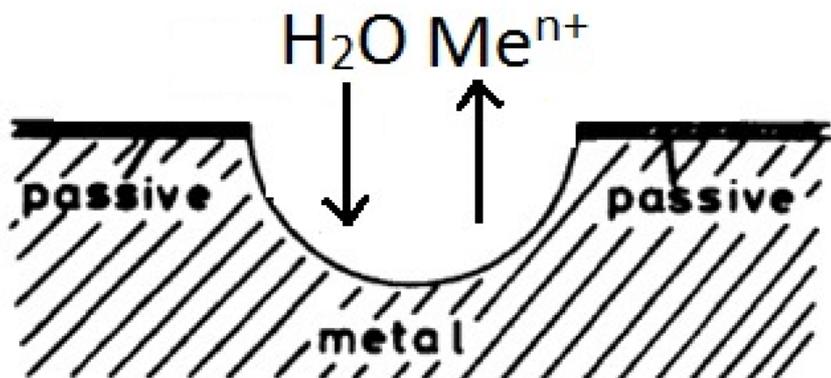


Diffusion

Gradients de concentration d'espèces dans la piqûre

- Cations métalliques ¹
- Eau ²

→ Possibilité d'une corrosion limitée par le **transport de ces espèces** par diffusion



Schématisation des transports diffusionnels possibles

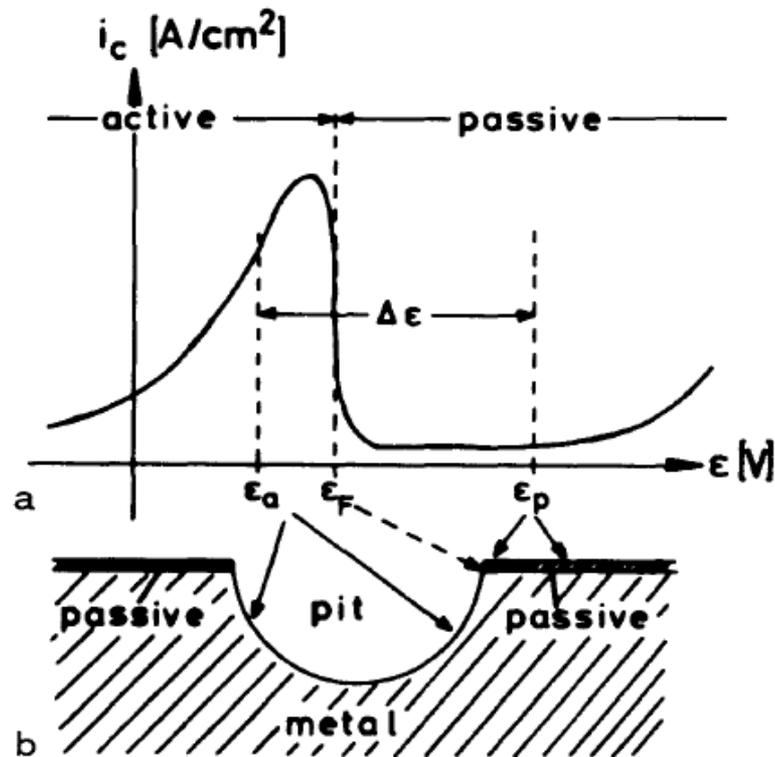
Loi de Fick :

Une réaction contrôlée par la diffusion est indépendante du potentiel appliqué.

Contrôle ohmique

Composition de la piqûre (produits de corrosion, bulles de H₂)

- Différence de potentiel entre le fond et la surface
- **Imposition d'un potentiel actif en fond de piqûre**



- (a) Courbe I-E typique d'un alliage passif
- (b) Piqûre hémisphérique avec les potentiels ϵ_a à l'intérieur et ϵ_p à l'extérieur de la piqûre

Loi d'Ohm :

La densité de courant varie avec le potentiel

K.J. Vetter et H.H. Strehblow, *NACE Houston* (1974) 240-251. 9/18

¹ H.S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973) 1456

² N.D. Tomashov, G.P. Chernova et O.N. Markova, *Zashchita Metallov*, **7** (1971) 104

Densités de courant à l'embouchure et en profondeur

Mesures optiques des paramètres géométriques

Fit



Lois $p = f(t)$ et $r = f(t)$

Dérivée / temps

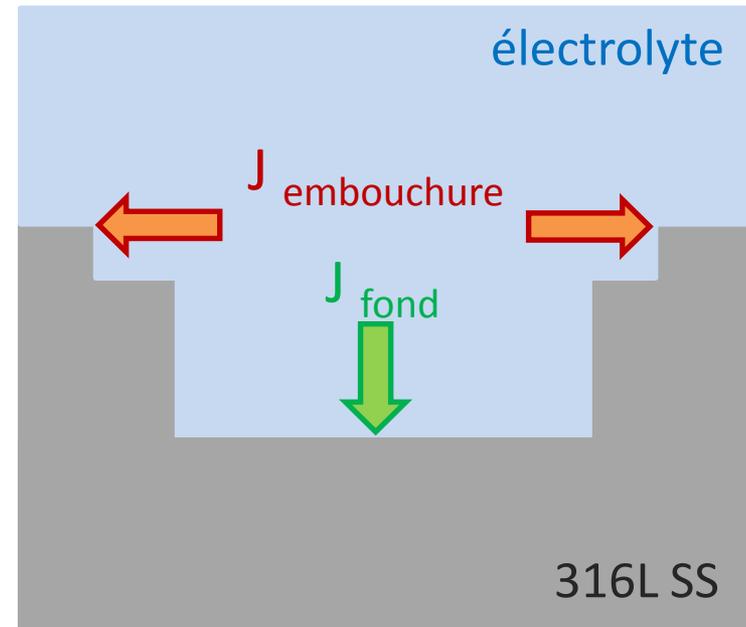


$$\frac{dp}{dt} = g(t) \text{ et } \frac{dr}{dt} = g(t)$$

Loi de Faraday



$$\text{Densités } J_{\text{fond}} = \frac{\rho n F}{M} \frac{dp}{dt} \text{ et } J_{\text{embouchure}} = \frac{\rho n F}{M} \frac{dr}{dt}$$

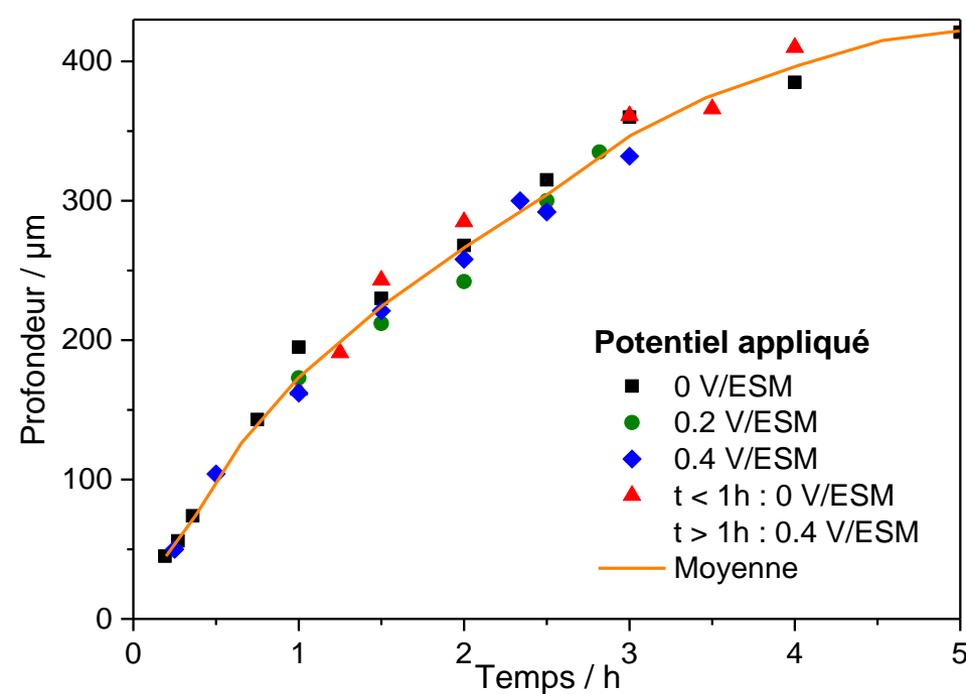


Pour distinguer entre diffusion et contrôle ohmique en fond de piqure et à l'embouchure:

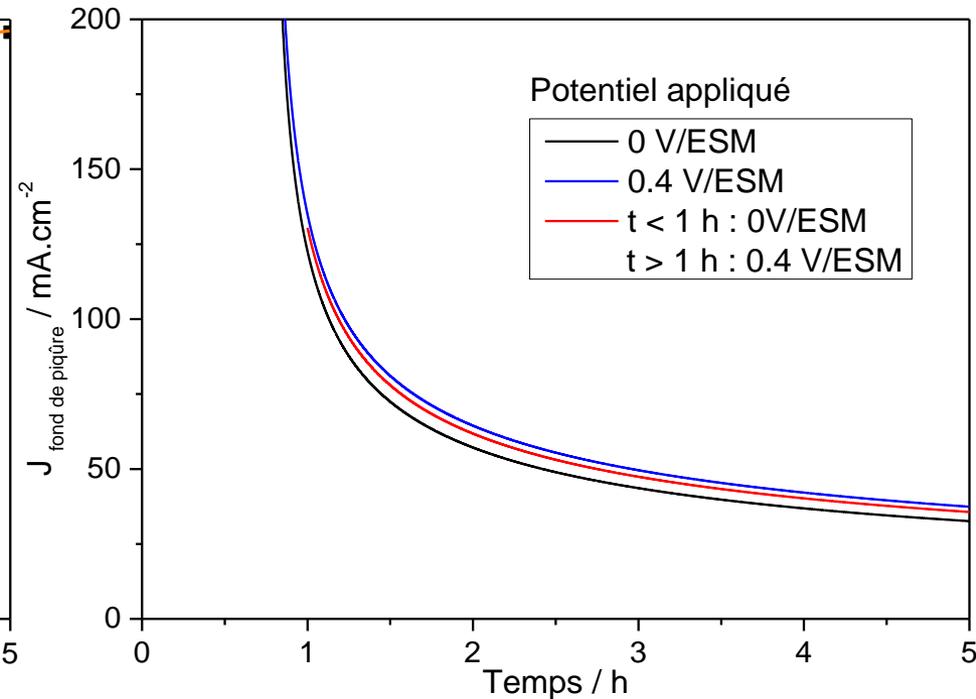
Expériences avec changement de potentiel + Calcul des densités de courant

Diffusion limitante en fond de piquête

Paramètres : 0.5 mol/L H_2SO_4 – $[\text{Cl}^-] = 3 \text{ mol/L}$ – débit = 5,4 $\mu\text{L/h}$ – 20 °C



Mesures optiques de la profondeur de piquête pour différents potentiels (chaque point correspond à une expérience)



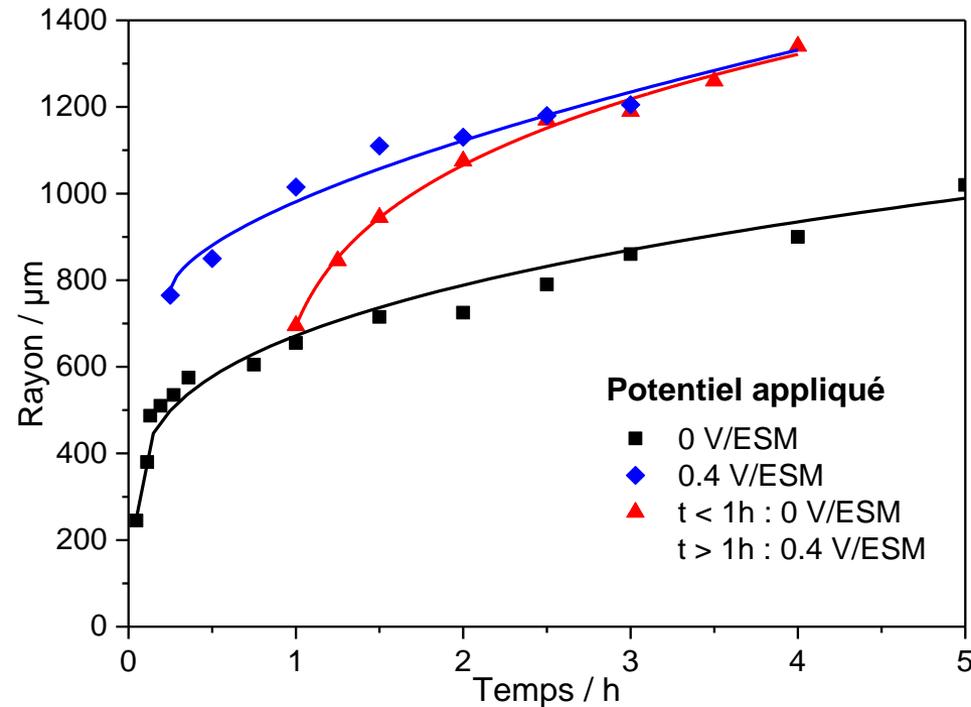
Evolution de la densité de courant calculée en fond de piquête

Un changement de potentiel à 1 h de propagation ne modifie pas la densité de courant en fond de piquête.

→ Propagation en fond de piquête limitée par la diffusion

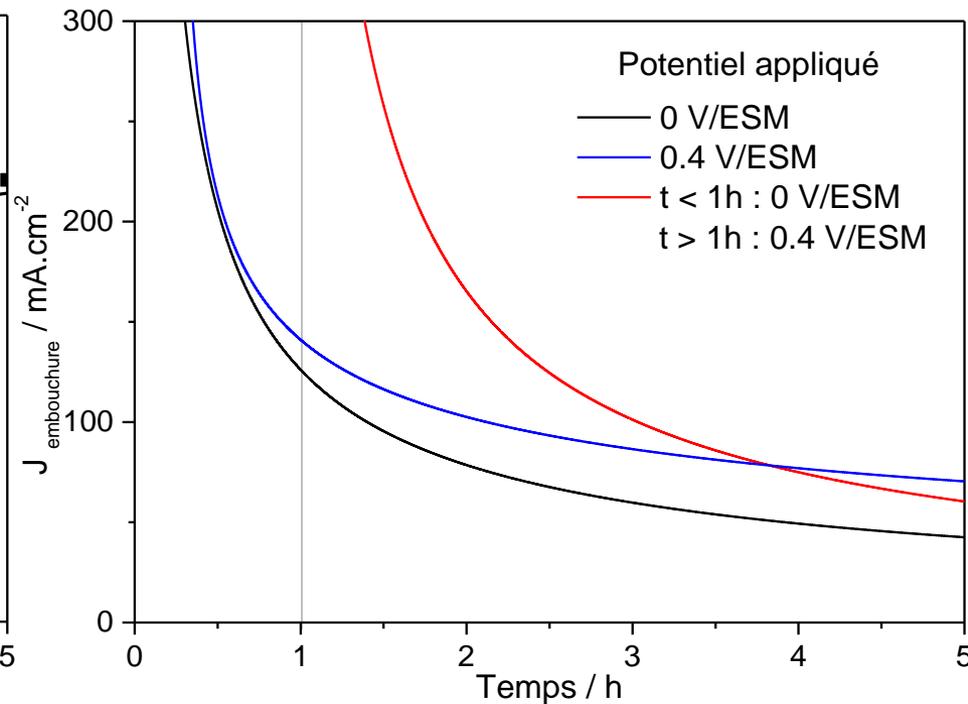
Contrôle ohmique à l'embouchure de la piqûre

Paramètres : 0.5 mol/L H_2SO_4 – $[\text{Cl}^-] = 3 \text{ mol/L}$ – débit = 5,4 $\mu\text{L/h}$ – 20 °C



Mesures optiques du rayon de piqûre dans le plan de surface de l'électrode pour différents potentiels (chaque point correspond à une expérience)

Un changement de potentiel à 1 h de propagation modifie la densité de courant à l'embouchure de la piqûre.

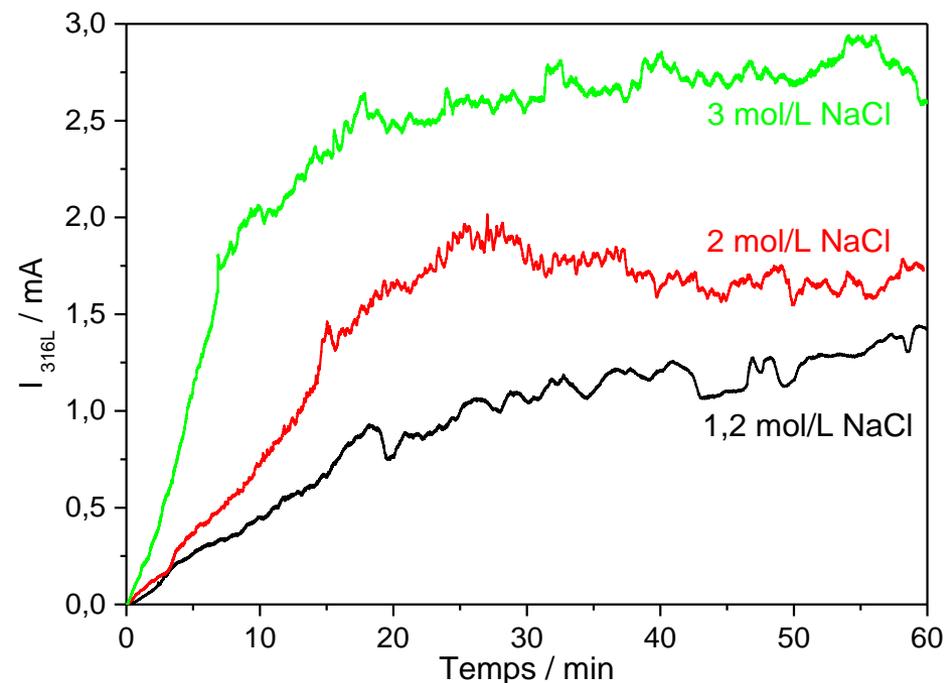


Evolution de la densité de courant calculée à l'embouchure de la piqûre

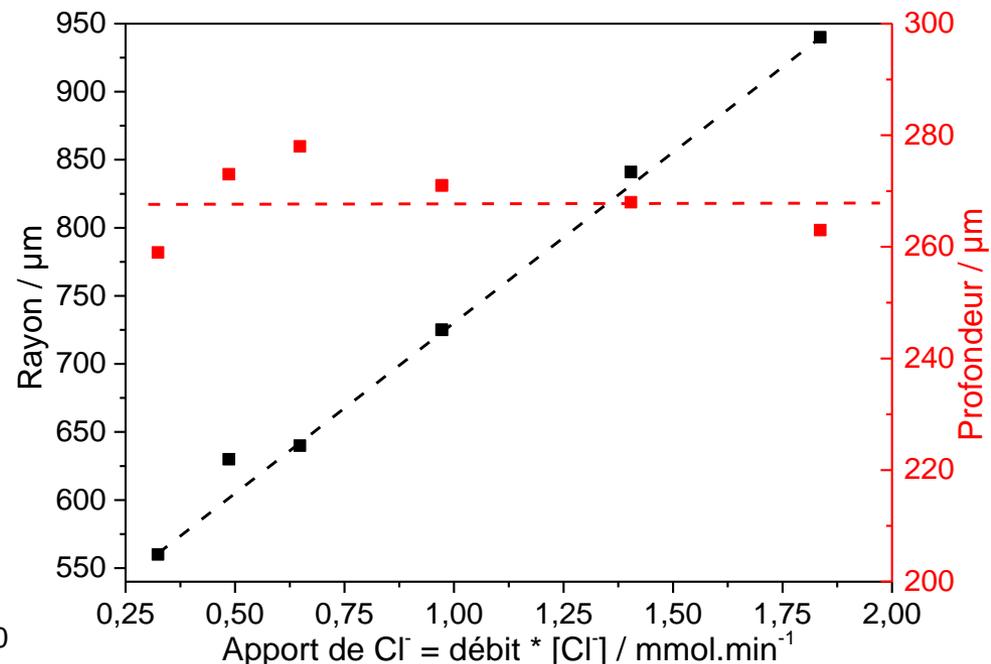
→ Croissance de l'embouchure de la piqûre limitée par une chute ohmique

Influence de l'apport de Cl^-

Paramètres : 0.5 mol/L H_2SO_4 – 0 V/ESM – 20 °C



Evolution du courant d'une piqûre pour différentes concentrations de chlorure



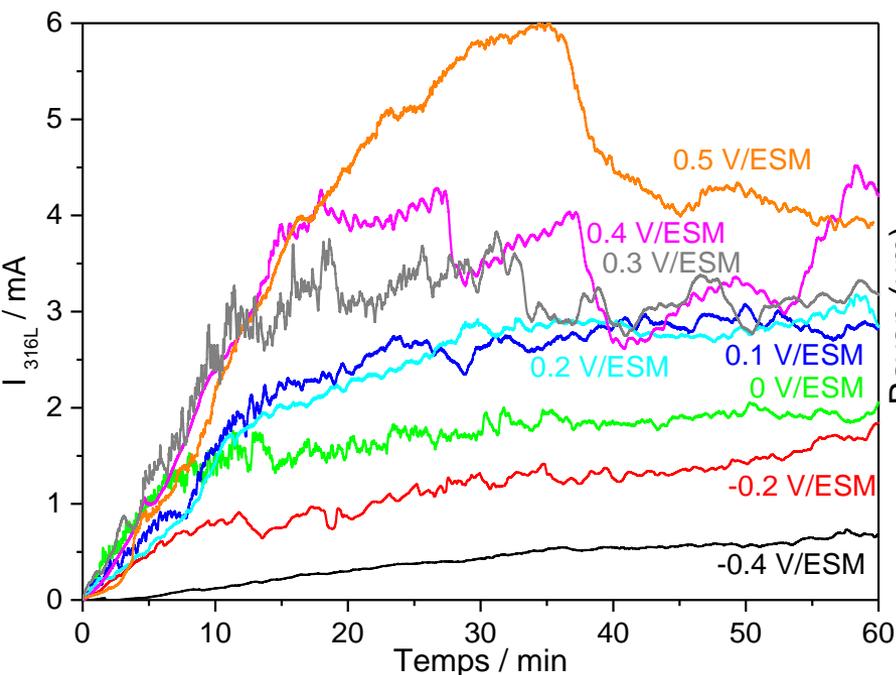
Evolution des paramètres géométriques de la piqûre pour différents apports de chlorure

- Augmentation du courant et de l'embouchure de la piqûre avec l'apport de Cl^-
- Profondeur sensiblement constante avec différents apports de Cl^-

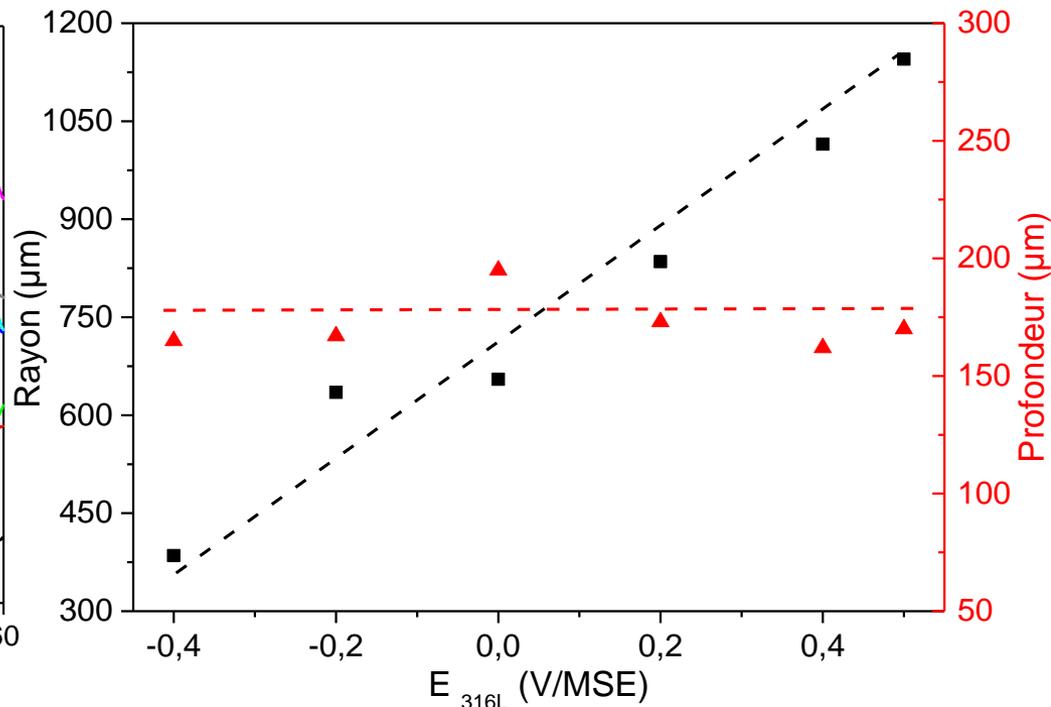
→ **Preuve d'une chimie critique atteinte en fond de piqûre (film salin)**
à la différence de l'embouchure de la piqûre.

Influence du potentiel de l'électrode

Paramètres : 0.5 mol/L H₂SO₄ – [Cl⁻] = 3 mol/L – débit = 5,4 μL/h – 20 °C



Evolution du courant d'une piqûre unique pour différents potentiels appliqués



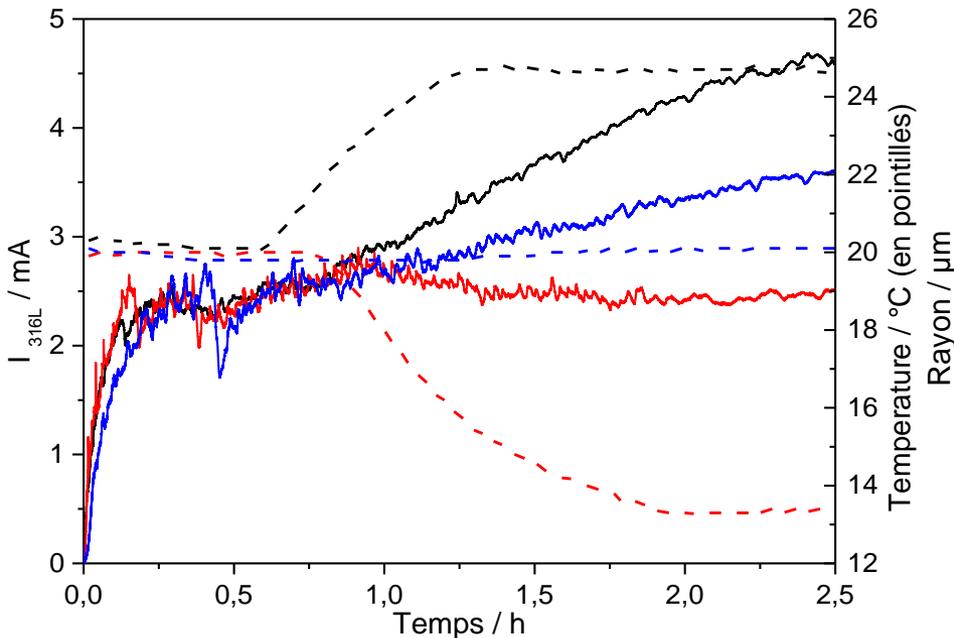
Evolution des paramètres géométriques de la piqûre à différents potentiels

- Augmentation du courant, des fluctuations du courant et de l'embouchure de piqûre avec le potentiel
- Profondeur sensiblement constante pour différents potentiels dans le domaine passif

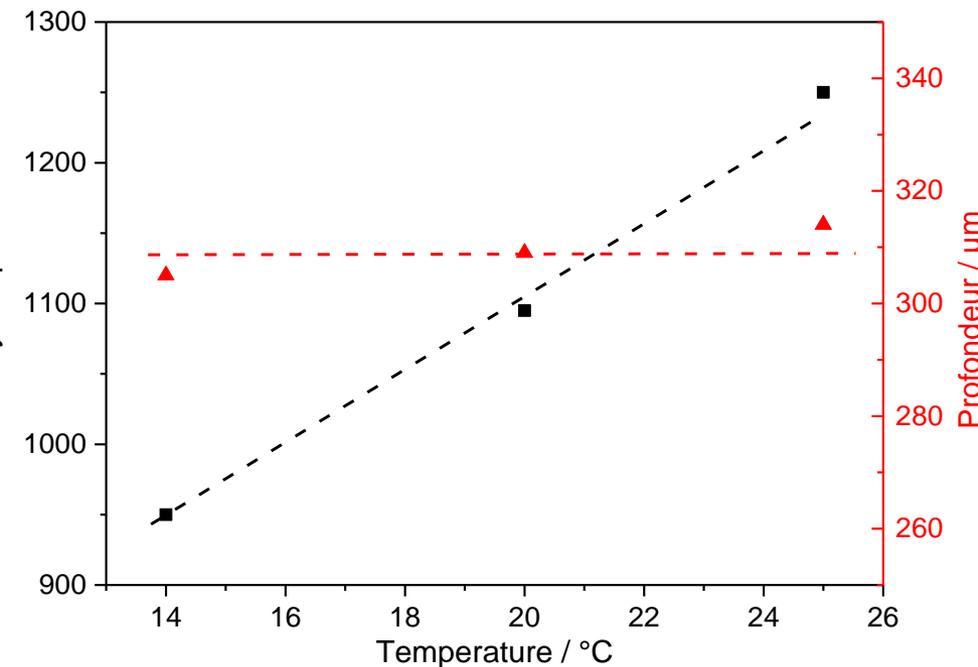
→ **Preuve d'une chimie critique atteinte en fond de piqûre (film salin)**
à la différence de l'embouchure de la piqûre.

Influence de la température de l'électrolyte

Paramètres : 0.5 mol/L H_2SO_4 – $[\text{Cl}^-] = 3 \text{ mol/L}$ – débit = 5,4 $\mu\text{L/h}$ – 0 V/ESM



Evolution du courant d'une piqûre unique lors de changements de température en cours de propagation



Evolution des paramètres géométriques de la piqûre pour les différentes températures

- Augmentation du courant et de l'embouchure de la piqûre avec la température
- Profondeur sensiblement constante en modifiant la température

→ **Preuve d'une chimie critique atteinte en fond de piqûre (film salin)**
à la différence de l'embouchure de la piqûre.

Conclusions

- Initiation et propagation de manière reproductible d'une piqûre unique sur l'acier 316L.
- Piqûre en forme d'assiette caractérisée par 2 paramètres :
 - Profondeur de piqûre
 - Rayon de piqûre dans le plan de l'électrode
- Cinétique du fond de piqûre :
 - Diffusion limitante
 - Indépendante de l'apport de Cl^- , du potentiel de l'électrode et de la température
 - Présence d'un film salin
- Vitesse de croissance de l'embouchure de la piqûre :
 - Contrôle ohmique
 - Fonction de l'apport de Cl^- , du potentiel de l'électrode et de la température
 - Pas de chimie critique

Remerciements

➤ L'équipe encadrante



Raphaël
Robin



Fabien
Rouillard



Vincent
Vivier

➤ Financements

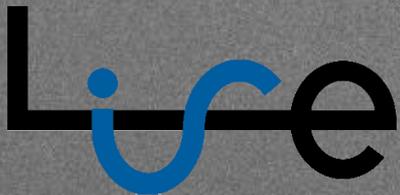


Financement de thèse



Société Chimique de France
s-DIVISION ELECTROCHIMIE

Soutien financier pour les JE 2015

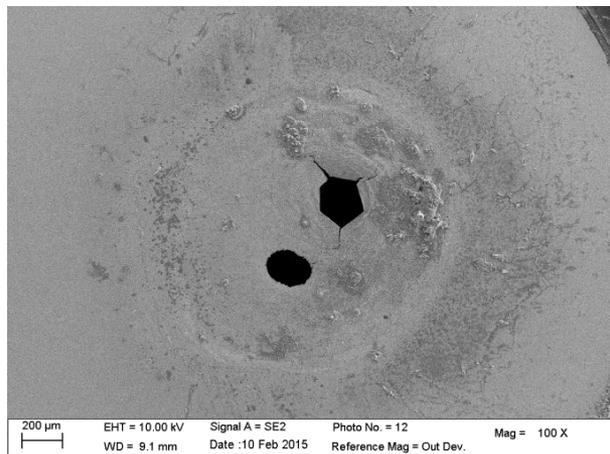


Présence d'un capuchon recouvrant la piqûre

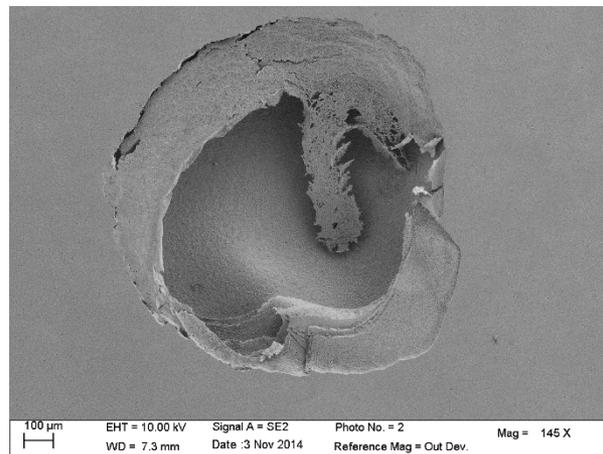
La présence du capuchon dépend de :

- Température
- Potentiel de l'électrode
- Apport de chlorure

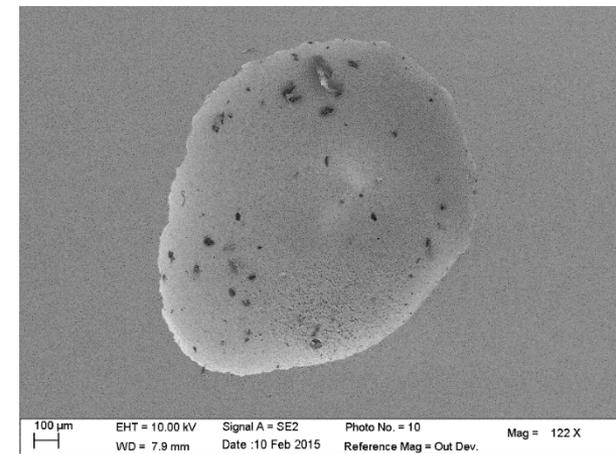
Par exemple, en fixant $T = 20^{\circ}\text{C}$ et $E = 0 \text{ V/ESM}$:



1,2 M NaCl + 0,5 M H₂SO₄



2 M NaCl + 0,5 M H₂SO₄



3 M NaCl + 0,5 M H₂SO₄

Retrait du microcapillaire et propagation

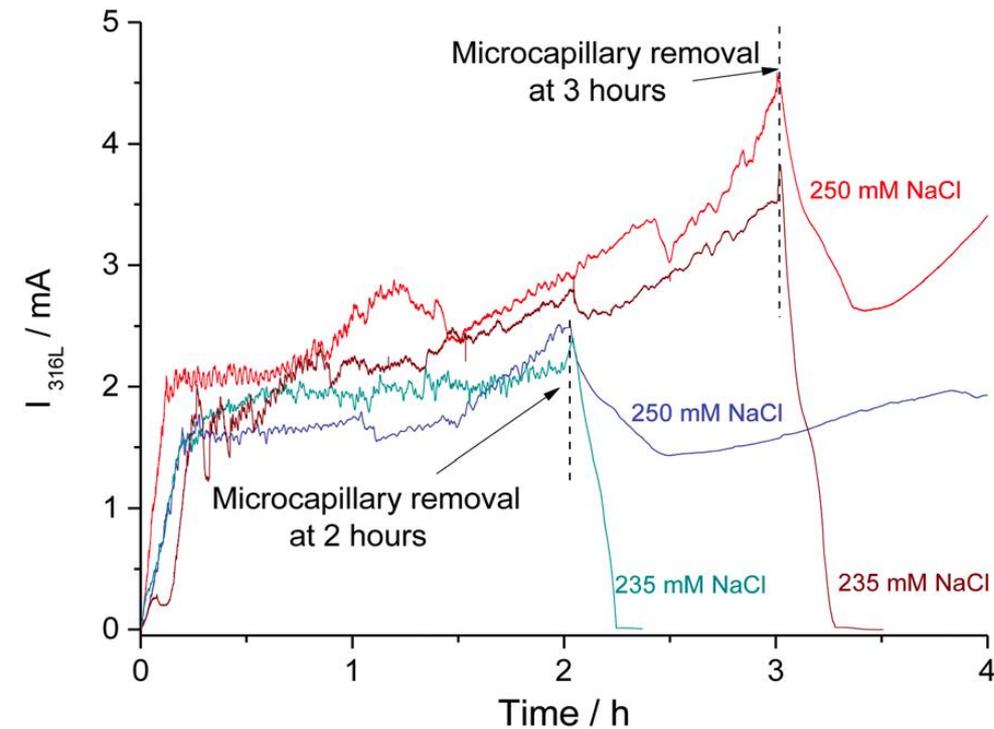


Diagramme de zone d'évolution d'une piqûre unique

Expériences de chronoampérométries :

- Le microcapillaire a été retiré après 2h ou 3h de propagation
- La solution de l'électrolyte avait été changée.

