



**HAL**  
open science

# Etude de l'influence du Fe(III) sur les mécanismes de réduction de l'acide nitrique concentré sur un matériau inerte et sur acier inoxydable riche en Si

Julien Pellé

## ► To cite this version:

Julien Pellé. Etude de l'influence du Fe(III) sur les mécanismes de réduction de l'acide nitrique concentré sur un matériau inerte et sur acier inoxydable riche en Si. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Sorbonne Université, 2020. Français. NNT: . tel-03717706v1

**HAL Id: tel-03717706**

**<https://theses.hal.science/tel-03717706v1>**

Submitted on 18 Mar 2021 (v1), last revised 8 Jul 2022 (v2)

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NoDerivatives 4.0 International License



Sorbonne Université

Ecole doctorale 388

UMR 8235 / LISE & CEA Saclay / LECNA

**Étude de l'influence du Fe(III) sur les mécanismes de  
réduction de l'acide nitrique concentré sur un matériau  
inerte et sur acier inoxydable riche en Si**

Par Julien PELLÉ

Thèse de doctorat de Physico-Chimie

Co-dirigée par Vincent VIVIER (LISE), Nathalie GRUET (CEA) et Benoit  
GWINNER (CEA)

Présentée et soutenue publiquement le 16 Octobre 2020

Devant un jury composé de :

Mme. Christine BLANC, Professeur, ENSIACET Toulouse (Rapporteur)

M. Olivier DEVOS, Professeur, Université de Bordeaux (Rapporteur)

Mme. Claude JOLIVALT, Professeur, Sorbonne Université (Examinateur)

M. Didier HAUCHARD, Directeur de recherche CNRS, Université de Rennes (Examinateur)

M. Vincent VIVIER, Directeur de Recherche CNRS, LISE (Directeur de thèse)

M. Benoit GWINNER, Ingénieur de Recherche, CEA Saclay (Encadrant de thèse)

Mme. Nathalie GRUET, Ingénieur de Recherche, CEA Saclay (Encadrante de thèse invitée)

M. Hervé ANTONY, Ingénieur de Recherche, ORANO, La Hague (Invité)



Except where otherwise noted, this work is licensed under  
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>



Je tiens à remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réussite de ce travail de thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier Mme. Christine Blanc ainsi que M. Olivier Devos pour avoir accepté de rapporter cette thèse. Merci également à Mme. Claude Jolivald et M. Didier Hauchard pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

J'adresse mes remerciements à M. Hubert Perrot, directeur du LISE, et M. Pierre Laghoutaris, chef du LECNA, pour m'avoir accueilli aussi bien dans leur laboratoire respectif.

Je souhaite également remercier Orano pour le financement de ma thèse, et plus particulièrement M. Hervé Antony pour avoir suivi ma thèse et m'avoir permis de visiter les installations de la Hague.

Un grand merci à Vincent Vivier, mon directeur de thèse, pour m'avoir toujours soutenu et pour avoir toujours été disponible lorsque j'avais des questions à lui poser. Merci aussi pour tous ces bons moments passés lors de mes passages au LISE ou lors des congrès internationaux.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux également à mes encadrants CEA, Nathalie Gruet et Benoit Gwinner, qui ont toujours su se rendre disponible et qui m'ont toujours donné de précieux conseils. Vous m'avez fait grandir en tant que scientifiques, mais également en tant que personne.

Merci à Frédéric Miserque pour les analyses XPS de mes échantillons et s'être rendu disponible pour expliquer clairement les résultats. Je te dois une bière, mais pour ça va falloir venir en Bretagne !

Une pensée particulière au cru 2017-2020 du CEA, Clara et Simone avec qui on a passé tant de bons moments ensemble qui ont permis de décompresser de la thèse. Une pensée également à Vini qui a partagé mon bureau pendant une bonne partie de la thèse et qui a su supporter mes périodes de folie ☺. Une pensée aussi pour Inès (la 2<sup>ème</sup>) qui a toujours bien pris mes blagues et qui est partie pour reprendre le flambeau d'organisatrice des soirées. Merci aussi à Guigui qui est devenu un vrai pote lors de ma thèse, avec qui on a partagé deux congrès internationaux aux péripéties les plus improbables. Merci également à Adrien, Aja, Alexis, Alice, Anitha, Anne-Cécile, Cécile, Constance, Marc, Marie, Meriem, Quentin, Sabrina, Sami, Sophie, Thalita et Toto qui sont les doctorants et post-doctorants que j'ai pu croiser lors de ma thèse et avec qui ça a toujours été un plaisir de partager des moments. Je pense aussi à Laetitia, qui a réalisé son stage sur mon sujet de thèse et qui a réalisé une partie non-négligeable des expérimentations, je te souhaite le meilleur pour la suite.

Merci également à Clarisse et Marion, qui m'ont encadrées lors de mon stage de fin d'étude et grâce à qui je me suis lancé dans cette aventure de la thèse.

Merci à ceux qui sont devenus des amis et sans qui la thèse n'aurait pas été aussi agréable : Barbara qui m'a apporté son expérience et qui m'a fait découvrir hooters, Béa qui m'a permis d'élargir mon champ lexical espagnol, Eric avec son accent du Nord, Jules et son scooter à trois roues, Olivier pour ton aide et tes dessins de dragons et enfin Véro pour ta bonne humeur au quotidien et tes blagues constantes.



Merci également à Anaïs, Aurore, Fabien, Florence, Frantz, Gervaise, Jacques, Jean-Louis, Kévin, Marion, Matthias, Mylène, Nelly, Nicolas, Pascale, Patrick, Sophie et toutes les personnes rencontrées lors de ma thèse.

J'aimerais remercier mon groupe d'amis de « La Forest » qui représente une deuxième famille et qui m'a permis de me changer les idées dans beaucoup de situations. On se suit depuis la maternelle pour certains et on y a ajouté des éléments devenus indispensables. J'espère que ce groupe sera toujours aussi soudé les uns pour les autres.

J'aimerais remercier mes parents de m'avoir toujours soutenu et d'avoir toujours cru en moi, ainsi que mes deux frères pour m'avoir supporté dans les moments les plus compliqués.

Enfin, je te remercie Inès (la 1<sup>ère</sup> cette fois-ci) pour tout l'amour et le soutien que tu m'as apporté durant ces trois dernières années. Même pendant les moments les plus durs tu étais présente et je te dois énormément.

# Table des matières

<i>Table des symboles</i> .....	7
<i>Table des figures</i> .....	11
<i>Introduction</i> .....	19
<b>Chapitre 1 – État de l’art</b> .....	<b>25</b>
<b>I. Équilibres chimiques associés au milieu nitrique concentré</b> .....	<b>26</b>
I.1. La dissociation de HNO <sub>3</sub> .....	28
I.2. Auto-ionisation de HNO <sub>3</sub> .....	30
I.3. Équilibres des oxydes d’azote (NO <sub>x</sub> ) .....	31
I.3.1. Les équilibres présents en phase gaz.....	31
I.3.2. Les équilibres mixtes .....	32
I.3.3. Les équilibres en phase liquide .....	33
<b>II. Mécanismes de réduction électrochimique de l’acide nitrique</b> .....	<b>35</b>
II.1. Étude de la réaction de réduction du milieu nitrique sur matériau inerte.....	35
II.2. Étude de la réaction de réduction du milieu nitrique sur acier inoxydable .....	41
<b>III. Les ions ferreux et/ou ferriques en milieu nitrique concentré</b> .....	<b>44</b>
III.1. Étude thermodynamique .....	44
III.2. Étude cinétique du couple Fe(III)/Fe(II) en milieu acide nitrique .....	47
III.3. Influence du fer sur le comportement en corrosion des aciers inoxydables .....	50
III.3.1. Généralités sur l’acier inoxydable enrichi en Si.....	50
III.3.2. Impact du Fe(III) sur la corrosion .....	55
<b>Chapitre 2 – Description des différentes conditions expérimentales</b> .....	<b>59</b>
<b>I. Acier enrichi au Si</b> .....	<b>60</b>
<b>II. Essais électrochimiques</b> .....	<b>60</b>
II.1. Cellule électrochimique à trois électrodes .....	60
II.2. Protocole d’activation de l’électrode d’or.....	61
II.3. Disque d’acier inoxydable enrichi en Si .....	62
<b>III. Essais d’immersions</b> .....	<b>63</b>
<b>IV. Conditions d’utilisation des techniques de caractérisation utilisées</b> .....	<b>64</b>
IV.1. Techniques électrochimiques .....	64
IV.2. Spectrométrie de masse .....	66
IV.3. Micro-spectroscopie Raman .....	66
IV.4. Mesures par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) .....	67
<b>V. Choix de la gamme de concentrations étudiée en Fe(III)</b> .....	<b>67</b>
<b>Chapitre 3 – Étude de la corrosion de l’acier inoxydable enrichi en Si dans HNO<sub>3</sub> 4 mol L<sup>-1</sup> en présence de Fe(III)</b> .....	<b>69</b>
<b>I. Influence de [Fe(III)] sur les signaux électrochimiques sur acier inoxydable riche en Si</b> .....	<b>70</b>
I.1. Suivi de potentiel de la solution et du potentiel de corrosion.....	70

I.2. Influence du Fe(III) sur les courbes j-E obtenues par voltammétries linéaires.....	73
<b>II. Essais d’immersion couplés aux analyses XPS.....</b>	<b>75</b>
<b>III. Analyses XPS des éprouvettes en acier inoxydable riche en Si.....</b>	<b>78</b>
<b><i>Chapitre 4 – Étude des équilibres chimiques suite à l’ajout de Fe(III) en solution.....</i></b>	<b>87</b>
<b>I. Calculs thermodynamiques .....</b>	<b>88</b>
I.1. Principe des calculs .....	88
I.2. Résultats .....	90
<b>II. Mise en évidence expérimentale.....</b>	<b>93</b>
II.1. Étude du potentiel d’équilibre en solution .....	93
II.2. Étude par $\mu$ -spectroscopie Raman du milieu .....	95
<b><i>Chapitre 5 – Rôle du Fe(III) sur les mécanismes de réduction en milieu HNO<sub>3</sub> sur électrode d’or.....</i></b>	<b>101</b>
<b>I. Rôle du Fe(III) sur les mécanismes de réduction en milieu HNO<sub>3</sub> .....</b>	<b>102</b>
I.1. Influence du Fe(III) sur les mécanismes de réduction de HNO <sub>3</sub> sur électrode statique d’or 102	
I.1.1. Mise en évidence de la nature de l’influence du Fe(III) sur les mécanismes de réduction en milieu HNO <sub>3</sub> .....	102
I.1.2. Influence de la concentration en Fe(III) sur les mécanismes de réduction de HNO <sub>3</sub> ....	105
I.2. Influence du Fe(III) sur le mécanisme de réduction de HNO <sub>3</sub> sur électrode à disque tournant en or .....	108
I.2.1. Intérêt d’utiliser une électrode à disque tournant .....	108
I.2.2. Influence de la vitesse de rotation sur les courbes j-E en milieu HNO <sub>3</sub> 4 mol L <sup>-1</sup> et en présence de Fe(III).....	110
I.2.3. Détermination de paramètres cinétiques caractéristiques du Fe(III) en milieu nitrique 111	
I.2.3.1. Détermination du coefficient de diffusion du Fe(III) en milieu HNO <sub>3</sub> 4 mol L <sup>-1</sup> à 25 °C .....	111
I.2.3.2. Détermination de la constante de vitesse standard, $k^0$ , caractéristique de la réduction de Fe(III) en Fe(II) .....	116
<b>II. Détermination de l’étape du mécanisme influencée par le Fe(III) .....</b>	<b>120</b>
II.1. Réduction de HNO <sub>3</sub> seul sur électrode d’or.....	120
II.1.1. Conditions d’activation du cycle autocatalytique .....	120
II.1.2. Mécanisme de réduction .....	126
II.2. Rôle du Fe(III) sur le mécanisme de réduction de HNO <sub>3</sub> sur matériau inerte .....	128
<b>III. Mise en relation des résultats expérimentaux avec la modélisation .....</b>	<b>148</b>
III.1. Modélisation des courbes stationnaires .....	148
III.2. Modélisation des impédances .....	154
<b><i>Chapitre 6 – Étude du mécanisme autocatalytique de réduction de HNO<sub>3</sub> sur acier inoxydable enrichi en Si en présence de Fe(III) en solution.....</i></b>	<b>161</b>
<b>I. Étude des courbes stationnaires et des diagrammes d’impédance .....</b>	<b>162</b>

<b>II. Apport de la microscopie électrochimique pour la compréhension du comportement en corrosion d'un acier inoxydable riche en Si dans HNO<sub>3</sub> 4 mol L<sup>-1</sup> en présence de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> .....</b>	<b>173</b>
II.1. Principe de la SECM (Scanning ElectroChemical Microscopy) .....	173
II.2. Résultats et discussion .....	175
<b>III. Résumé des résultats .....</b>	<b>181</b>
<b><i>Conclusions et perspectives</i> .....</b>	<b>183</b>
<b><i>Annexes</i> .....</b>	<b>187</b>
<b>Annexe 1. Mise en évidence de l'influence du vieillissement de la solution et d'un bullage d'argon sur les équilibres chimiques.....</b>	<b>188</b>
<b>Annexe 2. Compléments sur la détermination des paramètres cinétiques du couple Fe(III)/Fe(II) déterminés milieu HNO<sub>3</sub> 4 mol L<sup>-1</sup> .....</b>	<b>191</b>
Influence de la vitesse de rotation sur le signal électrochimique.....	191
Détermination des données cinétiques en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> .....	192
<b><i>Bibliographie</i> .....</b>	<b>193</b>

# Table des symboles

A	Surface de l'électrode (cm <sup>2</sup> )
a	Rayon de l'électrode
a(j)	Activité de l'espèce j
ads (indice)	Espèces en phase adsorbées
aq (indice)	Espèces en phase aqueuse
C <sub>a</sub>	Concentration initiale en acide nitrique
C <sub>dc</sub>	Capacité de double couche (μF cm <sup>-2</sup> )
C <sub>e</sub>	Concentration initiale en eau
C <sub>f</sub>	Concentration initiale en Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
C <sub>i</sub> <sup>0</sup>	Concentration de l'espèce i à l'interface électrode/solution (mol cm <sup>-3</sup> )
C <sub>i</sub>	Concentration de l'espèce i en solution (mol cm <sup>-3</sup> )
D <sub>j</sub>	Coefficient de diffusion de l'espèce j (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
d	Diamètre de l'électrode (cm <sup>2</sup> )
d <sub>ss</sub>	Distance entre la sonde et le substrat
E	Potentiel mesuré par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH)
e <sup>-</sup>	Symbole de l'électron
F	Constante de Faraday (= 96500 C mol <sup>-1</sup> )
g (indice)	Espèces en phase gazeuse
H <sub>j</sub>	Constante de Henry de l'espèce j (mol L <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup> )
i	Courant (A)
i <sub>l,c</sub>	Courant limite de réduction (A)
i <sub>s</sub>	Courant stationnaire de la microélectrode ou de la sonde loin du substrat
∞ (indice)	Phénomène décrit en solution
j	Densité de courant (A cm <sup>-2</sup> )

$K_{(j)}$	Constante thermodynamique de la réaction j
$k$	Constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )
$k_j^0$	Constante cinétique standard de la réaction électrochimique j ( $\text{cm s}^{-1}$ )
$k_j$	Constante cinétique de la réaction électrochimique j (unité dépendant de l'ordre)
$k'_j$	Constante cinétique apparente de la réaction électrochimique j (unité dépendant de l'ordre)
l (indice)	Espèces en phase liquide
n	Nombre d'électrons échangés
OCP	Potentiel de circuit ouvert
$r_j$	Rayon de particule de l'espèce j (m)
R	Constante des gaz parfaits ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$R_e$	Résistance de l'électrolyte (Ohm)
rpm	Rotation par minute
$R_t$	Résistance de transfert de charge (Ohm)
T	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )
v	Vitesse de balayage ( $\text{mV s}^{-1}$ )
$V_g^E$	Volume gazeux à l'équilibre
$V_l^0$	Volume liquide initial
Z	Impédance (Ohm)
$Z'$	Contribution réelle de l'impédance (Ohm)
$Z''$	Contribution imaginaire de l'impédance (Ohm)
$Z_f$	Impédance faradique (Ohm)
$\alpha_c$	Coefficient de transfert de charge cathodique
$\beta$	Concentration superficielle maximale d'un adsorbat ( $\text{mol cm}^{-2}$ )



$\delta$	Épaisseur de la couche de diffusion (cm)
$\gamma_j$	Coefficient d'activité molaire de l'espèce j
$\mu_j$	Viscosité dynamique de l'espèce j (Pa s)
$\nu$	Viscosité cinématique ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
$\Omega$	Vitesse de rotation du disque tournant
$\omega$	Pulsation du signal de perturbation en impédance ( $\text{s}^{-1}$ )
$\theta$	Fraction de l'interface électrochimique recouverte par un adsorbat
$\bar{\theta}$	Fraction de l'interface électrochimique recouverte par un adsorbat à l'état stationnaire

## Table des figures

<b>Figure 1.</b> Schéma des principales étapes du retraitement.....	20
<b>Figure 2.</b> Diagramme de Latimer, dans l'eau à 25 °C, des espèces azotées présentes en milieu HNO <sub>3</sub> concentré (4 mol L <sup>-1</sup> ), pouvant potentiellement interagir (en chiffre romain, le degré d'oxydation des espèces azotées) [14]. .....	26
<b>Figure 3.</b> Évolution des concentrations des espèces majeures en fonction de C <sub>a</sub> [3].....	30
<b>Figure 4.</b> Schéma des différents équilibres entre les NO <sub>x</sub> en milieu nitrique, d'après [13]. ..	34
<b>Figure 5.</b> Evolution de la densité de courant stationnaire en fonction du potentiel imposé et de la vitesse de rotation de l'électrode d'or, pour une solution de HNO <sub>3</sub> 4 mol L <sup>-1</sup> + NaNO <sub>2</sub> 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> , à 40°C [3]. .....	37
<b>Figure 6.</b> Schéma de principe illustrant les différents régimes de diffusion [37].....	39
<b>Figure 7.</b> Influence de la taille de l'électrode sur la réponse électrochimique simulée d'une microélectrode, pour v = 10 mV.s <sup>-1</sup> [4]. .....	40
<b>Figure 8.</b> Évolution de la concentration à l'équilibre des espèces du fer et du chrome en fonction de la concentration initiale en acide nitrique [8].....	45
<b>Figure 9.</b> Évolution du potentiel de l'électrode de platine, E <sub>pt</sub> , en fonction du temps, dans de l'acide nitrique 8 mol L <sup>-1</sup> à 100 °C. L'acier est tout d'abord immergé dans la solution, suivi d'un ajout de 8,6 mol L <sup>-1</sup> de Fe(III) (a), puis le protocole inverse est effectué (b) [42]. .....	46
<b>Figure 10.</b> Courbes courant/tension des ions nitrates en fonction de la concentration en ions ferreux et ferriques sur une UME de 5 µm de rayon, Voltammétries cycliques a) échelle linéaire, b) échelle semi-logarithmique. Conditions : HNO <sub>3</sub> 8 mol L <sup>-1</sup> , v = 100 mV s <sup>-1</sup> , 2 <sup>ème</sup> cycle, E <sub>i</sub> = 0,5 V/ESS, démarrage : direction cathodique, T = 25 °C [4]. .....	49
<b>Figure 11.</b> Limites d'utilisation des aciers inoxydables et du zirconium en fonction de la concentration en HNO <sub>3</sub> , de la température et de la présence d'espèces oxydantes (Cr(VI)) [50]. .....	51
<b>Figure 12.</b> Influence de la concentration massique de Si sur le comportement de corrosion d'un acier austénitique dans une solution de HNO <sub>3</sub> 5 mol L <sup>-1</sup> en présence de Cr(VI), à ébullition [49]. .....	52
<b>Figure 13.</b> Schéma de principe de la formation d'une bicouche passive à la surface d'un métal [56]. .....	53
<b>Figure 14.</b> Diagramme d'Evans typique d'un acier inoxydable dans un électrolyte acide [49]. .....	54
<b>Figure 15.</b> Observations MEB d'un acier inoxydable 304L (A) et riche en Si (B) après 1000 s de polarisation dans le domaine transpassif (E = 1,3 V/ESH) dans HNO <sub>3</sub> 4 mol L <sup>-1</sup> à 40 °C [53]. .....	54
<b>Figure 16.</b> Effet de l'ion Fe(III) sur la vitesse de corrosion d'un acier inoxydable 304L dans une solution HNO <sub>3</sub> 8 mol L <sup>-1</sup> sans Fe(III) (barre blanche) et avec 8,6.10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> d'ions Fe(III) (barre noire), à 100 °C pendant 360 ks. La solution contenant l'ion Fe(III) a été préparée à partir d'un sel de nitrate de fer [42]. .....	55
<b>Figure 17.</b> Courbes de polarisation à 100 °C d'un acier inoxydable 304L dans une solution HNO <sub>3</sub> 8 mol L <sup>-1</sup> (a) sans Fe(III) et (b) avec Fe(III) 2,9 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> [42]. .....	56
<b>Figure 18.</b> Influence d'un ajout de fer ferrique sur les courbes intensité-potentiel d'un acier inoxydable riche en Si dans une solution HNO <sub>3</sub> 2,5 mol L <sup>-1</sup> + NaNO <sub>3</sub> 2,5 mol L <sup>-1</sup> , à ébullition [67]. .....	57
<b>Figure 19.</b> Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais électrochimiques. ....	61

<b>Figure 20.</b> Courbe j-E obtenue par voltammétrie cyclique lors de l'activation de l'électrode d'or. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> , T = 25 °C, v = 100 mV s <sup>-1</sup> , 1 <sup>er</sup> cycle. Le potentiel de départ est indiqué par le tiret vert à 0,75 V/ESH. ....	62
<b>Figure 21.</b> Illustration de la position de l'usinage de la vis. ....	63
<b>Figure 22.</b> Tête de l'électrode à disque tournant en acier inoxydable riche en Si. ....	63
<b>Figure 23.</b> Schéma d'une éprouvette en acier inoxydable enrichi en Si utilisée pour les essais d'immersion. ....	64
<b>Figure 24.</b> Motif de potentiel utilisé pour les voltammétries linéaires sur acier inoxydable enrichi en Si, dans HNO <sub>3</sub> 4 mol L <sup>-1</sup> à T = 40 °C. ....	66
<b>Figure 25.</b> Suivi du potentiel redox du milieu en fonction du temps, pour des solutions de HNO <sub>3</sub> 4 mol L <sup>-1</sup> avec différentes concentrations en Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . Électrode statique en platine, 71	
<b>Figure 26.</b> Évolution de E <sub>corr</sub> (électrode en acier riche en Si) et E <sub>redox</sub> (électrode de platine) en fonction de la concentration en Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> dans le milieu acide nitrique 4 mol L <sup>-1</sup> à t = 24 h et T = 40 °C. ....	72
<b>Figure 27.</b> Évolution du potentiel de corrosion, pour des solutions de HNO <sub>3</sub> 4 mol L <sup>-1</sup> avec différentes concentrations en Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . Électrode statique en acier inoxydable enrichi en Si, T = 40°C. ....	72
<b>Figure 28.</b> Courbes j-E obtenues par voltammétries linéaires dans HNO <sub>3</sub> 4 mol L <sup>-1</sup> avec différentes concentrations en Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . T = 40 °C, v = 0,2 mV s <sup>-1</sup> . Éprouvettes en acier inoxydable enrichi en Si. ....	74
<b>Figure 29.</b> Évolution de la perte d'épaisseur en fonction du temps pour différentes solutions d'acide nitrique concentrées (4 mol L <sup>-1</sup> ), à T = 40°C. ....	76
<b>Figure 30.</b> Évolution de la vitesse de corrosion après 360 h d'immersion par les éprouvettes en fonction de la concentration en Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> en solution. ....	77
<b>Figure 31.</b> Spectres XPS globaux de l'échantillon obtenu pour une éprouvette en acier inoxydable riche en Si, immergée dans HNO <sub>3</sub> 4 mol L <sup>-1</sup> + Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> pendant. ....	79
<b>Figure 32.</b> Spectres XPS de l'élément Si (a), O (b), Cr (c), Fe (d) et Ni (e) obtenus pour une éprouvette en acier inoxydable riche en Si, immergée dans HNO <sub>3</sub> 4 mol L <sup>-1</sup> + Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> pendant 360 h à 40 °C. ....	81
<b>Figure 33.</b> Spectres XPS de l'élément Si obtenu pour une éprouvette en acier inoxydable riche en Si, immergée dans HNO <sub>3</sub> 4 mol L <sup>-1</sup> + Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> à différentes concentrations, pendant 360 h à 40 °C. ....	82
<b>Figure 34.</b> Quantification relative des contributions métalliques en fonction de la concentration en Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . ....	85
<b>Figure 35.</b> Évolution de la concentration en NO <sub>2</sub> en fonction de la concentration initiale en Fe(III) dans HNO <sub>3</sub> 4 mol L <sup>-1</sup> à 25 °C. ....	91
<b>Figure 36.</b> Évolution de la concentration en HNO <sub>2</sub> en fonction de la concentration initiale en Fe(III) dans HNO <sub>3</sub> 4 mol L <sup>-1</sup> à 25 °C. ....	92
<b>Figure 37.</b> Évolution de la concentration d'espèces azotées en fonction de la concentration initiale en Fe(III) dans HNO <sub>3</sub> 4 mol L <sup>-1</sup> à 25 °C. ....	92
<b>Figure 38.</b> Évolution des concentrations en Fe(III) et Fe(II) en fonction de la concentration initiale en Fe(III) dans HNO <sub>3</sub> 4 mol L <sup>-1</sup> à 25 °C. ....	93
<b>Figure 39.</b> Suivi de potentiel d'une électrode d'or en fonction du temps après un ajout en solution de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5.10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> . T = 25 °C. ....	94

<b>Figure 40.</b> Courbe j-E obtenue par voltammétrie cyclique sur électrode d'or d'une solution de $\text{NaNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1 mol $\text{L}^{-1}$ . $T = 25^\circ\text{C}$ , $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le potentiel de départ est indiqué par un marqueur rouge. ....	96
<b>Figure 41.</b> Spectres Raman de solutions d'acide nitrique concentrées avec différents teneurs en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (de 0 à 1 mol $\text{L}^{-1}$ ). ....	97
<b>Figure 42.</b> Influence de la teneur en nitrate sur les spectres Raman. ....	98
<b>Figure 43.</b> Courbes j-E obtenues par voltammétrie cyclique de trois solutions sur électrode statique d'or (2 mm de diamètre) : $\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 mol $\text{L}^{-1}$ + $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $2,5\cdot 10^{-3}$ mol $\text{L}^{-1}$ (rouge), $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ (bleue) et $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $5\cdot 10^{-3}$ mol $\text{L}^{-1}$ (vert). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , $T = 25^\circ\text{C}$ , 7 <sup>ème</sup> cycle. Les points noirs indiquent le potentiel de départ et les flèches le sens de balayage. ....	103
<b>Figure 44.</b> Comparaison entre la courbe j-E expérimentale obtenue par voltammétrie cyclique dans une solution $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $5\cdot 10^{-3}$ mol $\text{L}^{-1}$ (verte) et la courbe expérimentale obtenue par voltammétrie cyclique dans une solution de $\text{HNO}_3$ et multipliée par un facteur égal à 1,8. Le potentiel de départ est indiqué par le point noir. Le balayage aller se fait vers les potentiels cathodiques. ....	105
<b>Figure 45.</b> Courbes j-E obtenues par voltammétrie cyclique dans $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ avec différentes concentrations en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0 - $10^{-2}$ mol $\text{L}^{-1}$ ). Électrode statique en or. ....	106
<b>Figure 46.</b> Évolution des trois densités de courant de pic (en valeur absolue) en fonction de la concentration en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . ....	107
<b>Figure 47.</b> Courbes j-E obtenues par voltammétrie cyclique dans $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ à différentes concentrations en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (de $10^{-2}$ à 1 mol $\text{L}^{-1}$ ). Electrode statique en or. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , $T = 25^\circ\text{C}$ , 7 <sup>ème</sup> cycle. Le sens de balayage aller est indiqué par une flèche noire et le sens retour par une flèche grise. ....	108
<b>Figure 48.</b> Schémas de la couche de diffusion et du profil de concentration des espèces pour des vitesses de rotation faibles (a) et élevées (b). ....	109
<b>Figure 49.</b> Courbes j-E obtenues par voltammétrie cyclique d'une solution de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $10^{-2}$ mol $\text{L}^{-1}$ pour différentes vitesses de rotation de l'électrode d'or. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , $T = 25^\circ\text{C}$ , 1 <sup>er</sup> cycle. Les flèches noires indiquent l'aller, tandis que les flèches grises indiquent le retour. ....	110
<b>Figure 50.</b> Schéma explicatif de la façon d'interpréter une voltammétrie linéaire pour la détermination de paramètres cinétiques. ....	111
<b>Figure 51.</b> Représentation du logarithme du courant limite de réduction en fonction de la vitesse de rotation. ....	113
<b>Figure 52.</b> Évolution du courant limite de réduction en fonction de la concentration en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , pour différentes vitesses de rotation de l'électrode en or. Gamme de potentiels : 0,20 à 0,40 V/ESH. ....	114
<b>Figure 53.</b> Tracé du potentiel en fonction de $\log i, c - ii$ pour une solution $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $5\cdot 10^{-3}$ mol $\text{L}^{-1}$ , pour $\Omega = 130 \text{ rpm}$ . $T = 25^\circ\text{C}$ . En bleu les points expérimentaux et en rouge la régression linéaire. ....	117
<b>Figure 54.</b> Courbe j-E obtenue par voltammétrie cyclique dans $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ , à $40^\circ\text{C}$ . $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , 1 <sup>er</sup> cycle (échelle linéaire (a) et échelle logarithmique (b)). La flèche noire indique le sens aller et la flèche grise le sens retour. ....	121
<b>Figure 55.</b> Courbe obtenue en imposant un potentiel durant 30 min d'une solution de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ sur une électrode en or statique, à $T = 40^\circ\text{C}$ . ....	122

<b>Figure 56.</b> Chronoampérométries réalisées à différents potentiels (a) $E=0,80$ V/ESH, b) $E=0,75$ V/ESH et c) $E=0,55$ V/ESH) dans $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ avec incrément de vitesse de rotation de l'électrode toutes les 600 s. $T = 40$ °C. ....	123
<b>Figure 57.</b> Courbes $j$ - $E$ obtenues par voltammétrie cyclique dans une solution de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ . $v = 20$ mV $\text{s}^{-1}$ , $T = 40$ °C. La flèche noire indique le sens aller, les flèches grises le sens retour. ....	124
<b>Figure 58.</b> Schéma de principe du protocole suivi pour étudier l'influence de l'accumulation des produits de réduction au voisinage de l'électrode. En bleu le protocole de deux voltammétries linéaires en séries, en jaune celui de deux voltammétries entrecoupées d'une chronoampérométrie.....	125
<b>Figure 59.</b> Courbe $j$ - $E$ obtenue par voltammétrie linéaire couplée à une chronoampérométrie ( $E = 0,05$ V/ESH durant 20 s) dans une solution $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ . $v = 20$ mV $\text{s}^{-1}$ , $T = 40$ °C. La flèche noire indique le sens aller et la flèche grise le sens retour. ....	126
<b>Figure 60.</b> Diagrammes d'impédances dans le plan de Nyquist d'une solution de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ à $T = 40$ °C. $\Delta E = 100$ mV, disque d'or tournant à $\Omega = 50$ rpm. ....	127
<b>Figure 61.</b> Courbes $j$ - $E$ stationnaires tracées à partir de mesures chronoampérométriques dans $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ avec différentes concentrations en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (de 0 à 1 mol $\text{L}^{-1}$ ). $T = 40$ °C, $\Omega = 50$ rpm .....	129
<b>Figure 62.</b> Représentation logarithmique du courant électrochimique en fonction du courant ionique de NO mesuré par spectrométrie de masse. Solutions de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ avec différentes concentrations en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , à 40 °C.....	131
<b>Figure 63.</b> Courbes stationnaires (axe de gauche) couplées avec les résultats de suivi de gaz par spectrométrie de masse (axe de droite) pour une solution de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ avec différentes concentrations en nitrate de Fe(III) : a) 0 mol $\text{L}^{-1}$ , b) $5 \cdot 10^{-2}$ mol $\text{L}^{-1}$ , c) $10^{-1}$ mol $\text{L}^{-1}$ , d) $2 \cdot 10^{-1}$ mol $\text{L}^{-1}$ , e) $5 \cdot 10^{-1}$ mol $\text{L}^{-1}$ et f) 1 mol $\text{L}^{-1}$ . $T = 40$ °C, $\Omega = 50$ rpm. Les symboles ▲ et ● représentent respectivement les quantités de $\text{NO}_{(\text{g})}$ et $\text{N}_2\text{O}_{(\text{g})}$ mesurées. La notation « $\emptyset$ gaz » signifie qu'aucune production de gaz n'est détectée.....	132
<b>Figure 64.</b> Récapitulatif des gaz formés au cours des expériences en fonction des différentes conditions. ....	134
<b>Figure 65.</b> Diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist d'une solution de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $10^{-1}$ mol $\text{L}^{-1}$ à $T = 40$ °C. $\Delta E = 100$ mV, disque d'or tournant à $\Omega = 50$ rpm et $\Omega = 100$ rpm. ....	136
<b>Figure 66.</b> Diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist d'une solution de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $5 \cdot 10^{-2}$ mol $\text{L}^{-1}$ à $T = 40$ °C. $\Delta E = 100$ mV, disque d'or tournant à $\Omega = 50$ rpm. ....	137
<b>Figure 67.</b> Diagrammes d'impédances dans le plan de Nyquist d'une solution de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $2 \cdot 10^{-1}$ mol $\text{L}^{-1}$ à $T = 40$ °C. $\Delta E = 100$ mV, disque d'or tournant à $\Omega = 50$ rpm. ....	137
<b>Figure 68.</b> Diagrammes d'impédances dans le plan de Nyquist d'une solution de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $5 \cdot 10^{-1}$ mol $\text{L}^{-1}$ à $T = 40$ °C. $\Delta E = 100$ mV, disque d'or tournant à $\Omega = 50$ rpm. ....	138
<b>Figure 69.</b> Diagrammes d'impédances dans le plan de Nyquist d'une solution de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1 mol $\text{L}^{-1}$ à $T = 40$ °C. $\Delta E = 100$ mV, disque d'or tournant à $\Omega = 50$ rpm. ..	138

<b>Figure 70.</b> Récapitulatif de l'exploitation des spectres d'impédance de solutions de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ avec différentes concentrations en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . HF = Hautes Fréquences, FI = Fréquences intermédiaires, BF = Basses fréquences. $T = 40^\circ\text{C}$ . .....	139
<b>Figure 71.</b> Évolution de $R_t$ en fonction du potentiel pour des solutions concentrées d'acide nitrique (4 mol $\text{L}^{-1}$ ) avec différentes concentrations en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . $\Omega = 50$ rpm, $T = 40^\circ\text{C}$ ...	141
<b>Figure 72.</b> Évolution du produit ( $R_t \times i$ ) en fonction du potentiel pour des solutions concentrées d'acide nitrique (4 mol $\text{L}^{-1}$ ) avec différentes concentrations en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . $\Omega = 50$ rpm, $T = 40^\circ\text{C}$ . A 1,20 V/ESH, le produit $R_t \times i$ pour le potentiel d'équilibre. ....	141
<b>Figure 73.</b> Courbes j-E obtenues par voltammétrie cyclique dans des solutions nitriques 4 mol $\text{L}^{-1}$ . $v = 20$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 7 <sup>ème</sup> cycle. Le sens aller est indiqué avec les flèches noires, tandis que les flèches grises indiquent le sens retour. Courbe rouge : $T = 25^\circ\text{C}$ , les autres courbes : $T = 40^\circ\text{C}$ .....	142
<b>Figure 74.</b> Courbes stationnaires (échelle linéaire (a) et échelle logarithmique (b)) de solutions nitriques concentrées seule (courbe noire), avec 1 mol $\text{L}^{-1}$ de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (courbe rouge), avec $5 \cdot 10^{-1}$ mol $\text{L}^{-1}$ de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (courbe verte) et 3 mol $\text{L}^{-1}$ de $\text{NaNO}_3$ (courbe bleue). $\Omega = 50$ rpm, $T = 40^\circ\text{C}$ . ....	144
<b>Figure 75.</b> Courbes j-E obtenues par voltammétrie cyclique dans $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ (bleu) et de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1} + \text{NaNO}_2$ $10^{-2}$ mol $\text{L}^{-1}$ (orange), à $T = 40^\circ\text{C}$ et $v = 20$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les flèches noires indiquent le sens aller de balayage, tandis que les flèches grises indiquent le retour. ....	146
<b>Figure 76.</b> Mécanisme autocatalytique de réduction de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ en présence de $\text{Fe}(\text{III})$ sur électrode d'or à $T = 40^\circ\text{C}$ .....	147
<b>Figure 77.</b> Évolution de la densité de courant stationnaire en fonction du potentiel appliqué pour une solution de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $5 \cdot 10^{-2}$ mol $\text{L}^{-1}$ à $40^\circ\text{C}$ . $\Omega = 50$ rpm. ....	152
<b>Figure 78.</b> Évolution des taux de recouvrement des espèces $\text{NO}$ ( $\theta_1$ ) et $\text{N}_2\text{O}$ ( $\theta_2$ ) en fonction du potentiel.....	153
<b>Figure 79.</b> Évolution des concentrations interfaciales des espèces $\text{HNO}_2$ (C10) et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ en fonction du potentiel.....	153
<b>Figure 80.</b> Évolution de la densité de courant stationnaire en fonction du potentiel appliqué et de la concentration en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ pour des solutions de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ à $40^\circ\text{C}$ . $\Omega = 50$ rpm. ....	154
<b>Figure 81.</b> Diagramme de Nyquist obtenu avec le modèle (équation (97)) pour un potentiel compris entre 0,15 et 0,5 V/ESH. Expérience : $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $5 \cdot 10^{-2}$ mol $\text{L}^{-1}$ à $40^\circ\text{C}$ . $\Omega = 50$ rpm. ....	158
<b>Figure 82.</b> Diagramme de Nyquist obtenu avec le modèle (équation (97)) pour un potentiel compris entre 0,5 et 0,85 V/ESH. Expérience : $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $5 \cdot 10^{-2}$ mol $\text{L}^{-1}$ à $40^\circ\text{C}$ . $\Omega = 50$ rpm. ....	159
<b>Figure 83.</b> Comparaison des courbes stationnaires obtenues sur électrodes d'or et d'acier inoxydable pour des solutions de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ avec ( $\circ$ ) et sans ( $\Delta$ ) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $5 \cdot 10^{-2}$ mol $\text{L}^{-1}$ . $T = 40^\circ\text{C}$ , $\Omega = 50$ rpm. ....	163
<b>Figure 84.</b> Courbes stationnaires obtenues sur électrode d'acier inoxydable enrichi en Si pour des solutions d'acide nitrique concentrées (4 mol $\text{L}^{-1}$ ) avec différentes concentrations en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . $T = 40^\circ\text{C}$ , $\Omega = 50$ rpm. ....	164
<b>Figure 85.</b> Spectres d'impédance dans le plan complexe de Nyquist de l'électrode en acier inoxydable enrichi en Si dans une solution de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ à différents potentiels. $T = 40^\circ\text{C}$ , $\Omega = 50$ rpm, $\Delta E = 100$ mV.....	165

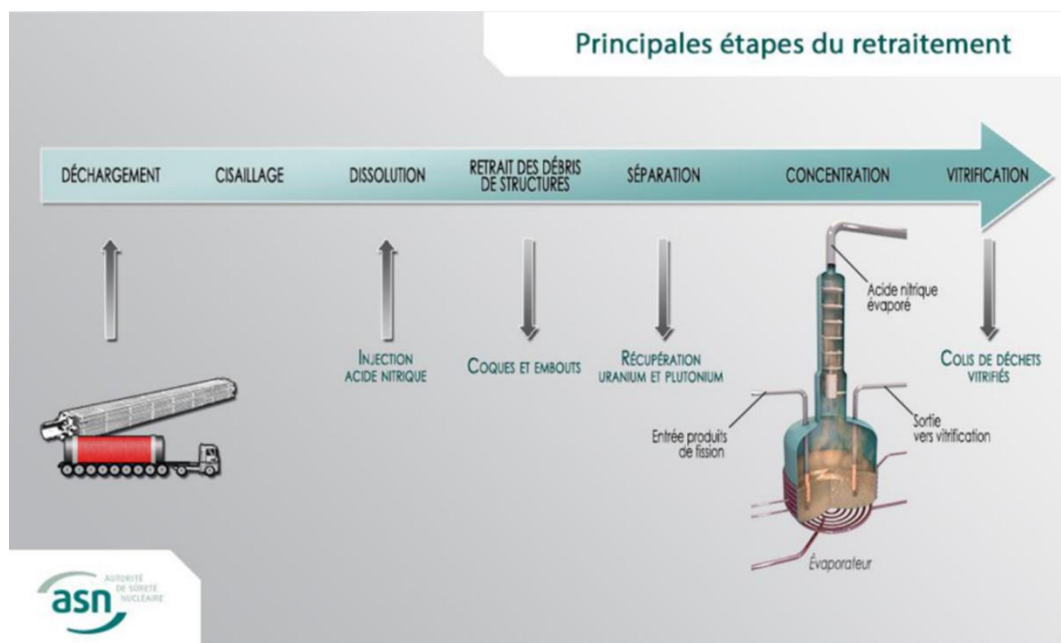
<b>Figure 86.</b> Spectres d'impédance dans le plan complexe de Nyquist de l'électrode en acier inoxydable enrichi en Si dans une solution de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 5.10 <sup>-2</sup> mol $\text{L}^{-1}$ à différents potentiels. T = 40 °C, $\Omega$ = 50 rpm, $\Delta E$ = 100 mV. ....	167
<b>Figure 87.</b> Spectres d'impédance dans le plan complexe de Nyquist de l'électrode en acier inoxydable enrichi en Si dans une solution de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 5.10 <sup>-1</sup> mol $\text{L}^{-1}$ à différents potentiels. T = 40 °C, $\Omega$ = 50 rpm, $\Delta E$ = 100 mV. Un zoom du spectre est réalisé de 1 (vue normale) à 3 (vue la plus zoomée). ....	167
<b>Figure 88.</b> Évolution de la résistance de transfert de charge en fonction du potentiel appliqué dans $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ pour différentes concentrations en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . T = 40°C, $\Omega$ = 50 rpm. ....	168
<b>Figure 89.</b> Comparaison des spectres d'impédance dans le plan complexe de Nyquist de l'électrode en acier inoxydable enrichi en Si et d'or dans une solution de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 5.10 <sup>-2</sup> mol $\text{L}^{-1}$ , pour E = 0,45 V/ESH. T = 40 °C, $\Omega$ = 50 rpm, $\Delta E$ = 100 mV. ....	168
<b>Figure 90.</b> Évolution de l'inverse de la résistance de transfert de charge en fonction de la concentration en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , pour E = 0,25 V/ESH. T = 40°C, $\Omega$ = 50 rpm. ....	169
<b>Figure 91.</b> Évolution du produit $R_t \cdot i$ en fonction du potentiel, pour des solutions de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ pour différentes concentrations de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . T = 40°C, $\Omega$ = 50 rpm. ....	169
<b>Figure 92.</b> Évolution théorique du produit $R_t \times i$ en fonction de la concentration en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ pour un potentiel se situant dans la zone où la densité de courant augmente. Résultats basés sur le modèle établi (Chapitre 5). ....	171
<b>Figure 93.</b> Évolution de la capacité en fonction du potentiel pour différentes concentration en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ dans $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ à 40 °C. Électrode en acier inoxydable riche en Si. ....	172
<b>Figure 94.</b> Principe de la SECM dans le cas d'un isolant (a), d'un conducteur (b) et du mode générateur-collecteur (c) pour une réaction d'oxydo-réduction classique [96, 97]. $d_{ss}$ correspond à la distance entre le substrat et la sonde [4]. ....	174
<b>Figure 95.</b> Courbes d'approches de la sonde en platine (50 $\mu\text{m}$ de diamètre) vers le substrat en acier inoxydable enrichi en Si, dans des solution de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ avec différentes concentrations en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , T = ambiante, $E_{\text{substrat}} = \text{OCP}$ ( $\approx 0,8$ V/ESH), $E_{\text{sonde}} = 0,94$ V/ESH, $v_{\text{sonde, HNO}_3} = 10 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ , $v_{\text{sonde, HNO}_3 + \text{Fe(III)}} = 5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ , $\phi_{\text{electrode}} = 50 \mu\text{m}$ . ....	176
<b>Figure 96.</b> Courant de sonde stationnaire pour des solutions de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ avec et sans $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Chaque point correspond à $i_{\text{lim}}$ au bout de t = 500 s. $E_{\text{substrat}} = 0,8$ V/ESH (proche $E_{\text{corr}}$ ), T = 25 °C, $d_{ss} = 78 \mu\text{m}$ . ....	178
<b>Figure 97.</b> Courant de sonde stationnaire pour une solution de $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10 <sup>-2</sup> mol $\text{L}^{-1}$ . Chaque point correspond à $i_{\text{lim}}$ au bout de t = 500 s, T = 25 °C, $d_{ss} = 78 \mu\text{m}$ ( $\Delta$ : $E_{\text{substrat}} = 1$ V/ESH, $\Delta$ : $E_{\text{substrat}} = 0,55$ V/ESH, $\times$ : $E_{\text{substrat}} = 0,55$ V/ESH). ....	179
<b>Figure 98.</b> Cartographie d'une zone du substrat en acier inoxydable enrichi en Si dans $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ pour une polarisation de la sonde de 0,94 V/ESH. $E_{\text{substrat}} = 0,80$ V/ESH. $\Delta x = 0,5$ mm, $\Delta y = 0,5$ mm, $d_{ss} = 78 \mu\text{m}$ , T = 25°C. ....	180
<b>Figure 99.</b> Cartographies d'une zone du substrat en acier inoxydable enrichi en Si dans $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10 <sup>-2</sup> mol $\text{L}^{-1}$ , pour une polarisation de sonde de 0,60 V/ESH (a), 0,94 V/ESH (b) et 1,20 V/ESH (c). $E_{\text{substrat}} = 0,80$ V/ESH. $\Delta x = 0,5$ mm, $\Delta y = 0,5$ mm, $d_{ss} = 78 \mu\text{m}$ , T = 25°C. ....	180
<b>Figure 100.</b> Cartographies d'une zone du substrat en acier inoxydable enrichi en Si dans $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10 <sup>-1</sup> mol $\text{L}^{-1}$ , pour une polarisation de sonde de 0,60 V/ESH (a),	



0,94 V/ESH (b) et 1,20 V/ESH (c).  $E_{\text{substrat}} = 0,80$  V/ESH.  $\Delta x = 0,5$  mm,  $\Delta y = 0,5$  mm,  $d_{\text{ss}} = 78$   $\mu\text{m}$ ,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ..... 181

# Introduction

En France, le procédé PUREX (*Plutonium and Uranium Refining by Extraction*), est utilisé dans l'usine de traitement-recyclage des combustibles nucléaires usés de La Hague, sous la tutelle de l'exploitant Orano. Ce procédé prend place depuis l'étape de dissolution du combustible dans l'acide nitrique jusqu'à l'étape de séparation-concentration (**Figure 1**). Les objectifs principaux de ce procédé sont d'obtenir un rendement le plus élevé possible de récupération du plutonium et de l'uranium présents dans les combustibles usés, afin de les purifier et de les réutiliser (par exemple pour le plutonium sous la forme de combustibles Mox – Mixed Oxide). Un second objectif consiste à conditionner sous forme compactée les différents déchets dans l'intention d'un stockage sécurisé limitant les effets néfastes pour l'environnement [1].



**Figure 1.** Schéma des principales étapes du retraitement

Ce procédé nécessite l'utilisation d'acide nitrique à différentes concentrations, pouvant aller jusqu'à l'azéotrope ( $14,8 \text{ mol L}^{-1}$  – 68,2% m), et différentes températures, depuis l'ambiante jusqu'à l'ébullition [1]. Le pouvoir très oxydant de tels milieux leur confère un pouvoir corrosif potentiellement important vis-à-vis des matériaux constitutifs des installations industrielles. C'est pourquoi, il est important de porter une vigilance particulière concernant le choix de ces matériaux. Ce choix s'oriente naturellement vers des matériaux passivables pour leur bonne résistance à la corrosion vis-à-vis de l'acide nitrique du fait de la formation à la surface des matériaux, d'une couche passive protectrice. Ces matériaux, qui sont alors passifs dans les conditions d'utilisation, sont les suivants :

- ❖ Le zirconium, utilisé pour des installations telles que le dissolvant de combustibles usés et les évaporateurs-concentrateurs d'acide nitrique, ces équipements étant les plus critiques en termes de corrosion.

- ❖ Les aciers inoxydables austénitiques à très basse teneur en carbone ( $C \leq 0,02\%$ ) utilisés pour la majorité des équipements (type Z2 CN 18.10 (304L), Z2 CN 25.20 (Uranus 65) et ZN CND 17.13 (316 L)).
- ❖ Un acier inoxydable enrichi en silicium ( $Si = 3,5 \text{ \%m}$ ), utilisé sur certaines installations de l'usine de la Hague [2]. Cet acier présente l'avantage, sur les aciers austénitiques classiques, de ne pas subir de corrosion intergranulaire en milieu acide nitrique chaud et concentré en présence d'ions oxydants.

De nombreuses études ont été réalisées sur les processus de corrosion des aciers inoxydables en milieu acide nitrique, notamment pilotés par les réactions de réduction de  $HNO_3$  [3-10]. Ainsi, les mécanismes de corrosion et notamment de réduction du milieu nitrique qui est de nature autocatalytique sont relativement bien connus. Cependant, dans certaines étapes du procédé, il est possible que les produits de corrosion de l'acier (fer, nickel, chrome) s'accumulent dans le milieu acide nitrique (principalement sous forme Fe(III), Ni(II), Cr(III)). Il a été montré expérimentalement que la présence de certains de ces éléments (le Fe(III) en particulier) peut augmenter la vitesse de corrosion des aciers, principalement lié à l'accélération de la cinétique de réduction du milieu nitrique [6]. Cependant l'impact exact du Fe(III) sur les processus de corrosion et notamment de réduction n'est pas connu. Par cohérence avec l'historique des études de corrosion des aciers en milieu acide nitrique, le système d'étude pris pour référence est l'acier riche en Si dans  $HNO_3$  4 mol L<sup>-1</sup> à 40 °C.

Ainsi lors de cette thèse, les travaux de recherches se sont concentrés sur l'étude de l'impact du Fe(III) sur les processus de corrosion d'un acier inoxydable par l'intermédiaire de différentes questions :

- 1- Est-ce que l'accumulation de Fe(III) en solution déplace les équilibres chimiques déjà complexes du milieu nitrique, vers la production d'espèces nitriques qui vont accélérer les processus cathodiques ?
- 2- Est-ce que l'impact du Fe(III) vient d'une réduction directe du Fe(III) en Fe(II) à la surface du matériau ou s'agit-il d'une catalyse des réactions de corrosion notamment cathodiques déjà présentes en milieu nitrique seul ? Dans ce dernier cas, sur quelle étape du mécanisme de réduction de  $HNO_3$ , cela se passe-t-il ? (Si l'on considère les travaux effectués par Koper [11], le terme de catalyse définit une espèce capable de diminuer la barrière énergétique d'une réaction afin de faciliter cette dernière).

Seuls les processus cathodiques liés à la réduction de  $HNO_3$  seront investigués dans cette thèse. En effet, les processus anodiques liés à l'altération du matériau avec le relargage d'espèces comme le Fe(III), Ni(II) ou Cr(III), sont moins impactés par la présence de Fe(III) et seront peu abordés dans ces travaux.

Afin de répondre à ces questions, les expériences se sont principalement reposées sur l'utilisation de techniques électrochimiques classiques. Celles-ci permettent d'obtenir des informations *in-situ* au niveau de l'interface entre le matériau et la solution. A cela, s'ajoute également des techniques de caractérisation en solution, telle que la micro-spectroscopie Raman et une technique de caractérisation de surface, l'XPS. Un volet original de ces travaux de thèse réside dans la mise en place d'un couplage entre des techniques électrochimiques et une analyse en continue des gaz produits par spectrométrie de masse.

L'acier inoxydable étant un matériau non inerte (il est recouvert d'une couche d'oxyde n'empêchant pas sa dissolution progressive, ce qui pourrait compliquer la compréhension des aspects cathodiques en milieu nitrique), les études ont été, dans un premier temps, réalisées sur une électrode inerte en or. Dans une seconde étape, la même démarche a été transposée à une électrode en acier.

Le premier chapitre de ce manuscrit consistera en la présentation de l'état de l'art réalisé. Le milieu nitrique concentré étant un milieu très complexe, une première partie s'attèlera à décrire les différents équilibres existants entre le nombre important d'espèces azotées naturellement présentes. Ces équilibres chimiques sont en grande partie responsables des mécanismes de réduction électrochimiques de  $\text{HNO}_3$ , décrits dans la deuxième partie. Enfin, l'influence du  $\text{Fe(III)}$  sur la corrosion des aciers inoxydables sera introduite.

Après avoir décrit les différents aspects expérimentaux dans le deuxième chapitre, une étude préliminaire de la corrosion de l'acier inoxydable riche en Si dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  +  $\text{Fe(NO}_3)_3$  variable est ensuite introduite dans le troisième chapitre. Des suivis électrochimiques seront dans un premier temps présentés et rendront compte de l'influence du  $\text{Fe(III)}$  en solution au potentiel de corrosion et sur les courants cathodique et anodique. Des essais d'immersion seront également réalisés pour observer le comportement en corrosion de l'acier inoxydable riche en Si dans le milieu d'étude. Cela permettra d'obtenir l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration en  $\text{Fe(III)}$ . En complément, la troisième partie présentera des analyses XPS qui feront suite aux essais d'immersion pour caractériser la couche d'oxyde formée à la surface de l'échantillon en fonction de la teneur en  $\text{Fe(III)}$ . Cette étude permettra de rendre compte du faible effet du  $\text{Fe(III)}$  sur les processus anodiques. A l'inverse, les processus cathodiques, étant impactés par la présence de  $\text{Fe(III)}$ , seront au centre de l'étude qui suit.

Une étude sur l'influence du  $\text{Fe(III)}$  sur les équilibres chimiques en solution a ensuite été réalisée dans le quatrième chapitre. Une première partie théorique présentera des calculs thermodynamiques permettant d'estimer l'évolution des concentrations des différentes espèces azotées en fonction de la concentration en  $\text{Fe(III)}$ . En complément, la deuxième partie portera sur les caractérisations expérimentales en solution suite à l'ajout de  $\text{Fe(III)}$ . Un suivi de potentiel en fonction du temps sera d'abord présenté, suivi d'une étude par micro-spectroscopie Raman. Cette dernière permet de caractériser les espèces azotées présentes en solution et à l'équilibre.

Le cinquième chapitre est axé sur le rôle du  $\text{Fe(III)}$  sur les mécanismes de réduction en milieu  $\text{HNO}_3$  sur électrode d'or. La première partie de cette étude consistera à déterminer si le  $\text{Fe(III)}$  catalyse ces mécanismes ou alors si son influence sur la corrosion vient d'une réduction directe du  $\text{Fe(III)}$  à la surface du matériau. Une détermination de paramètres propres au couple redox  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  en milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  sera également présentée. Après avoir conclu sur le rôle du  $\text{Fe(III)}$ , une deuxième partie viendra investiguer sur la proposition d'un mécanisme de réduction de  $\text{HNO}_3$  en présence de  $\text{Fe(III)}$ , sur électrode d'or. Afin de valider ce mécanisme, une troisième partie incluant la modélisation des courants stationnaires et des spectres d'impédances sera présentée.

Le dernier chapitre illustrera le rôle du Fe(III) sur les mécanismes de réduction en milieu  $\text{HNO}_3$  sur acier inoxydable enrichi en Si. Une première partie présentera les essais électrochimiques permettant d'étudier le mécanisme prédominant dans cette configuration. Pour aller vers plus de compréhension sur ce mécanisme, une étude par électrochimie locale viendra compléter les résultats.



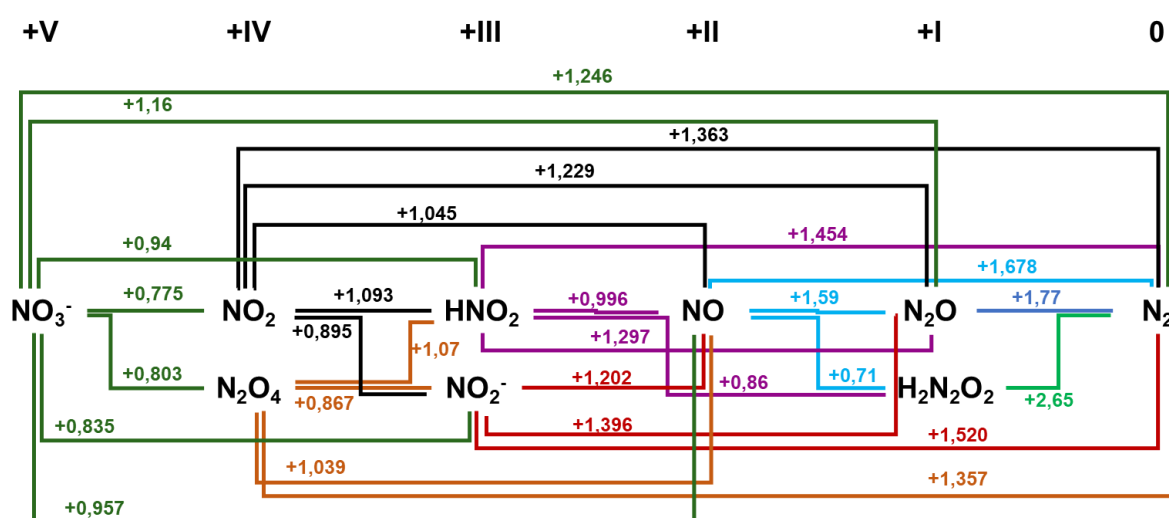
# Chapitre 1 – État de l'art



# I. Équilibres chimiques associés au milieu nitrique concentré

L'acide nitrique, de formule brute  $\text{HNO}_3$  et de masse molaire  $M_{\text{HNO}_3} = 63,02 \text{ g mol}^{-1}$  [12], est connu pour être un oxydant puissant, pouvant donc réagir avec des réducteurs. Cela peut conduire à une dissociation de la molécule et/ou générer d'autres espèces azotées en solution ou en phase gazeuse. Ainsi, le **Tableau 1** résume les principales espèces pouvant être présentes à l'équilibre en solution ou être formées par la réduction du milieu nitrique.

Considérant toutes les espèces potentiellement présentes en milieu  $\text{HNO}_3$  concentré, on peut facilement imaginer qu'un nombre conséquent d'équilibres chimiques existe au sein de la solution. Plus d'une quarantaine d'équilibres ont été répertoriés dans la littérature, que ce soit en phase gazeuse, liquide, ou les deux phases simultanément [13]. Ainsi, un diagramme de Latimer (**Figure 2**) a été établi en ne prenant en compte que les équilibres des espèces considérées comme majoritaires [14]. Les nombres indiqués à côté de chaque ligne représentent les potentiels standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) des couples considérés, à 25 °C dans l'eau.



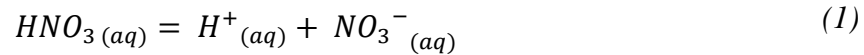
**Figure 2.** Diagramme de Latimer, dans l'eau à 25 °C, des espèces azotées présentes en milieu  $\text{HNO}_3$  concentré ( $4 \text{ mol L}^{-1}$ ), pouvant potentiellement interagir (en chiffre romain, le degré d'oxydation des espèces azotées) [14].

**Tableau 1:** Liste des différentes espèces de l'azote en fonction de leur degré d'oxydation [15]

Nom	Formule chimique	Degré d'oxydation de l'azote	État physique T=25°C, P=1atm
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	+V	Liquide pur ou dissous
Ion nitrate	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+V	Dissous
Ion nitronium	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	+V	Dissous
Anhydride nitrique	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+V	Gaz
Dioxyde d'azote	NO <sub>2</sub>	+IV	Gaz (T <sub>eb</sub> =21,4°C)
Tétraoxyde d'azote	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	+IV	Gaz (T <sub>eb</sub> =21,4°C)
Anhydride nitreux	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+III	Gaz
Acide nitreux	HNO <sub>2</sub>	+III	Dissous
Ion nitrite	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+III	Dissous
Ion nitrosonium	NO <sup>+</sup>	+III	Dissous
Ion nitroacidium	H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	+III	Dissous
Monoxyde d'azote	NO	+II	Gaz
Protoxyde d'azote	N <sub>2</sub> O	+I	Gaz
Acide Hypoazoteux	H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+I	Dissous
Ion hypoazotite	NO <sup>-</sup>	+I	Dissous
Azote	N <sub>2</sub>	0	Gaz

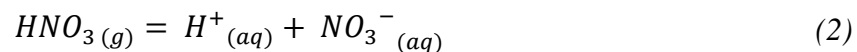
## I.1. La dissociation de HNO<sub>3</sub>

L'acide nitrique est connu pour se comporter comme un acide fort lorsqu'il est dilué, c'est-à-dire que la dissociation est totale. Cependant, dès lors que la concentration en HNO<sub>3</sub> est supérieure à 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, l'acide nitrique est partiellement ionisé selon l'équilibre suivant :



Au travers de nombreuses combinaisons mêlant différentes mesures de pressions partielles de HNO<sub>3</sub> à des valeurs de degré de dissociation de HNO<sub>3</sub> déterminées expérimentalement à partir de mesures par spectroscopie Raman et RMN, ainsi qu'à partir de températures de solidification, Davis et De Bruin ont étudié cet équilibre de manière détaillée [16]. Leurs travaux permettent de déterminer une valeur moyenne de la constante thermodynamique de l'équilibre (1) de  $K_{(1)} = 15,4 \pm 2,1$  à 25°C.

Pour les concentrations élevées en HNO<sub>3</sub>, il faut également tenir compte de l'équilibre entre la phase gaz et la phase liquide selon [13, 17] :



De la même manière que pour l'équilibre précédent, une valeur moyenne de la constante thermodynamique de l'équilibre (2) a pu être déterminée en s'appuyant sur les résultats de Davies et De Bruin [16],  $K_{(2)} = 3,26 \cdot 10^6$  à 25°C [3].

Des études ont été réalisées pour caractériser l'impact de la température sur la valeur de la constante thermodynamique de l'équilibre  $K_{(1)}$  [18, 19] et  $K_{(2)}$  [18, 20]. Les valeurs de K ont été calculées à partir des enthalpies libres de formation de l'acide nitrique, de l'ion nitrate et du proton en phase aqueuse à différentes températures. Les résultats obtenus (**Tableau 2**) indiquent que l'augmentation de la température défavorise la dissociation de HNO<sub>3</sub> pour les deux réactions.

**Tableau 2.** Valeurs de  $K_{(1)}$  et  $K_{(2)}$  calculées à partir des enthalpies libres de formation [16]

T (°C)	$K_{(1)}$	$K_{(2)}$
25	19,5	$2,88 \cdot 10^6$
40	13,8	$6,98 \cdot 10^5$
100	3,49	$5,96 \cdot 10^3$

Comme évoqué précédemment, au vu des concentrations en  $\text{HNO}_3$  utilisées dans cette étude, il est important de prendre en compte l'équilibre entre la phase gaz et la phase liquide, sa constante représentant la constante de Henry de  $\text{HNO}_3$ ,  $H_{\text{HNO}_3}$  étant définie par :

$$\text{HNO}_3(g) = \text{HNO}_3(aq) \quad (3)$$

On peut déterminer  $H_{\text{HNO}_3}$  à partir de la relation suivante :

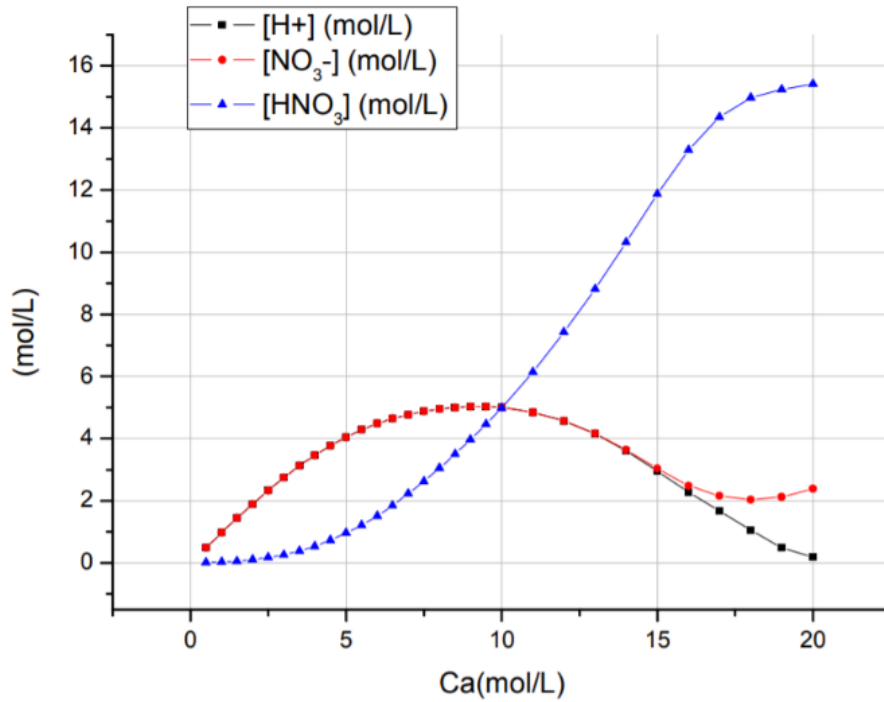
$$H_{\text{HNO}_3} = \frac{a_{(\text{HNO}_3)} \cdot P_0}{P_{\text{HNO}_3}} = \frac{K_{(1)}}{K_{(2)}} \quad (4)$$

Les données de Davis et De Bruin [16] permettent également de calculer une valeur moyenne de  $H_{\text{HNO}_3} = 2,1 \cdot 10^5 \pm 0,3 \cdot 10^5$  à  $25^\circ\text{C}$ . L'influence de la température sur la valeur de la constante de Henry est présentée **Tableau 3**, les résultats montrent qu'une augmentation de la température favorise le passage de  $\text{HNO}_3$  en phase vapeur.

**Tableau 3.** Valeurs de  $H_{\text{HNO}_3(4)}$  calculées à partir des enthalpies libres de formation [18, 20]

T ( $^\circ\text{C}$ )	$H_{\text{HNO}_3(4)}$
25	$1,49 \cdot 10^5$
40	$5,06 \cdot 10^4$
100	$1,71 \cdot 10^3$

Plus récemment, Sicsic a réalisé une simulation du milieu nitrique à  $25^\circ\text{C}$  [3] dans le but de déterminer la proportion de nitrate, de proton et d'acide nitrique non dissocié dans le milieu en fonction de la concentration initiale,  $C_a$ , en acide nitrique.

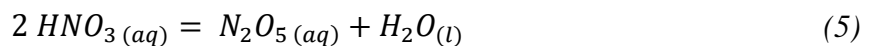


**Figure 3.** Évolution des concentrations des espèces majeures en fonction de  $C_a$  [3].

La simulation obtenue montre que l'acide nitrique ne se comporte plus, en réalité, comme un acide fort à partir de 1 à 2 mol L<sup>-1</sup>. On observe que plus la concentration initiale en HNO<sub>3</sub> est importante, plus la concentration en HNO<sub>3</sub> non dissocié est importante, jusqu'à être identiques pour une concentration initiale  $C_a = 10$  mol L<sup>-1</sup>. Pour des concentrations supérieures à 10 mol L<sup>-1</sup>, l'espèce non dissociée de l'acide nitrique devient majoritaire et il est intéressant d'observer que pour des concentrations supérieures à 16 mol L<sup>-1</sup>, la teneur en nitrate est plus importante que celle en proton. Ceci viendrait de l'importante auto-ionisation de HNO<sub>3</sub> en NO<sub>2</sub><sup>+</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, phénomène décrit dans la partie suivante.

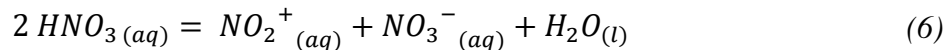
## I.2. Auto-ionisation de HNO<sub>3</sub>

L'auto-ionisation de l'acide nitrique doit être considérée pour des solutions concentrées. Selon Stern *et al.* [21], cette ionisation serait due à la déshydratation de l'acide nitrique selon l'équilibre (5) :



Le pentoxyde d'azote formé est, en solution acide nitrique à basses températures, complètement dissocié en ions nitronium et en ions nitrates. Ainsi, l'équilibre complet de la

dissociation de  $\text{HNO}_3$  peut s'écrire de la manière suivante (en négligeant les phénomènes de solvation) :



La valeur de la constante thermodynamique de cet équilibre a été estimée par Lee et Millen [22], à 25 °C, égale à  $K_{(6)} = 0,28 \cdot 10^{-5}$ . Pour arriver à cette valeur, plusieurs hypothèses, détaillées dans les travaux de Sicsic [3], ont dû être émises.

### I.3. Équilibres des oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ )

Comme présenté précédemment dans le **Tableau 1**, de nombreuses espèces azotées sont présentes en solution acide nitrique concentrée. Il est donc nécessaire de prendre en compte le fait que chacun de ces composés ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  et  $\text{HNO}_3$ ) intervient dans un ou plusieurs équilibres lors de l'étape d'absorption des  $\text{NO}_x$  (lorsque les espèces en phase gazeuse pénètrent en phase liquide). Ces équilibres peuvent être présents en phase gazeuse, en phase liquide ou être mixtes, impliquant des espèces en phase liquide et gazeuse. Une étude détaillée sur le sujet a été rédigé par Schwartz et White [17].

#### I.3.1. Les équilibres présents en phase gaz

Il existe en phase gazeuse plus d'une dizaine d'équilibres répertoriés dans la littérature [13]. Cependant, la composition du gaz peut être déterminée avec les seuls 3 équilibres élémentaires suivants [13, 17] : la dimérisation de  $\text{NO}_2$  ainsi que l'association de  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  pour former de l'anhydride nitreux ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ) ou de l'acide nitreux ( $\text{HNO}_2$ ).



En s'appuyant sur les enthalpies libres de formation des composés en phase gazeuse, les constantes d'équilibres thermodynamiques ont pu être calculées pour différentes températures [23-25] et sont regroupées dans le **Tableau 4**.

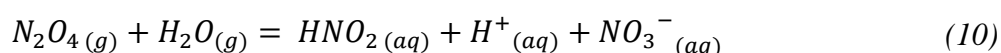
**Tableau 4.** Constantes thermodynamiques des équilibres élémentaires en phase gazeuse déterminées à partir des enthalpies libres de formation [23-25].

T (°C)	K <sub>(7)</sub>	K <sub>(8)</sub>	K <sub>(9)</sub>
25	6,76	5,19.10 <sup>-1</sup>	7,41.10 <sup>-1</sup>
40	2,24	2,37.10 <sup>-1</sup>	3,52.10 <sup>-1</sup>
100	6,71.10 <sup>-2</sup>	1,97.10 <sup>-2</sup>	3,22.10 <sup>-2</sup>

On observe que plus la température augmente, plus les valeurs des constantes sont faibles. Ceci indique que pour les températures élevées, la phase gazeuse se compose majoritairement de NO et NO<sub>2</sub>.

### I.3.2. Les équilibres mixtes

De nombreux équilibres mixtes impliquant au moins une espèce en phase gazeuse et une espèce en phase liquide sont également recensés dans la littérature [13]. L'équilibre (10) représentant l'absorption des NO<sub>x</sub> en milieu nitrique est particulièrement intéressant.



De la même façon que précédemment, la constante thermodynamique de l'équilibre a été calculée à partir des enthalpies libres de formation des composés en phases liquide ou gazeuse [18, 23-25] pour différentes températures ; les valeurs obtenues sont présentées dans le **Tableau 5**.

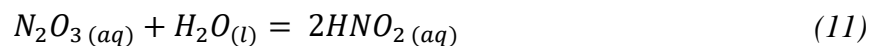
**Tableau 5.** Valeurs de  $K_{(10)}$  calculées à partir des enthalpies libres de formation [18, 23-25].

T (°C)	$K_{(10)}$
25	$2,20.10^5$
40	$3,55.10^4$
100	$7,89.10^1$

Notons que pour des températures élevées l'absorption de  $N_2O_4$  (plus généralement les  $NO_x$ ), et donc la formation de  $HNO_2$ , est défavorisée.

### I.3.3. Les équilibres en phase liquide

Pour chaque équilibre en phase gazeuse ou mixte répertorié, un équilibre correspondant en phase liquide, faisant intervenir les  $NO_x$  sous forme dissoute, existe. En utilisant les valeurs des coefficients de Henry des différents composés, il est possible de calculer les constantes thermodynamiques associées. Chaque équilibre en phase liquide a été étudié de manière détaillée par Schwartz et White [17]. Cependant, l'équilibre mettant en jeu  $HNO_2$  (11) est plus particulièrement intéressant pour la suite de ce travail :



Les valeurs rapportées dans la littérature montrent une certaine disparité, non négligeable, allant de  $5$  à  $4 \cdot 10^2$  [13].

La majorité des équilibres présentés dans cette partie mettant en jeu des  $NO_x$  en milieu acide nitrique concentré est résumée sur la **Figure 4**.

Conclusion I : La présentation du milieu nitrique dans ce chapitre permet de rendre compte de la complexité d'étudier un tel milieu. En effet, un nombre important d'espèces azotées sont recensées et les multiples équilibres existant entre celles-ci en font un milieu difficile à maîtriser. Néanmoins, la littérature est suffisamment fournie sur le milieu nitrique pour pouvoir appréhender les différentes réactions s'y déroulant. Dans la suite de l'étude, seules les espèces majoritaires sont prises en compte dans les propositions de mécanismes réactionnels.



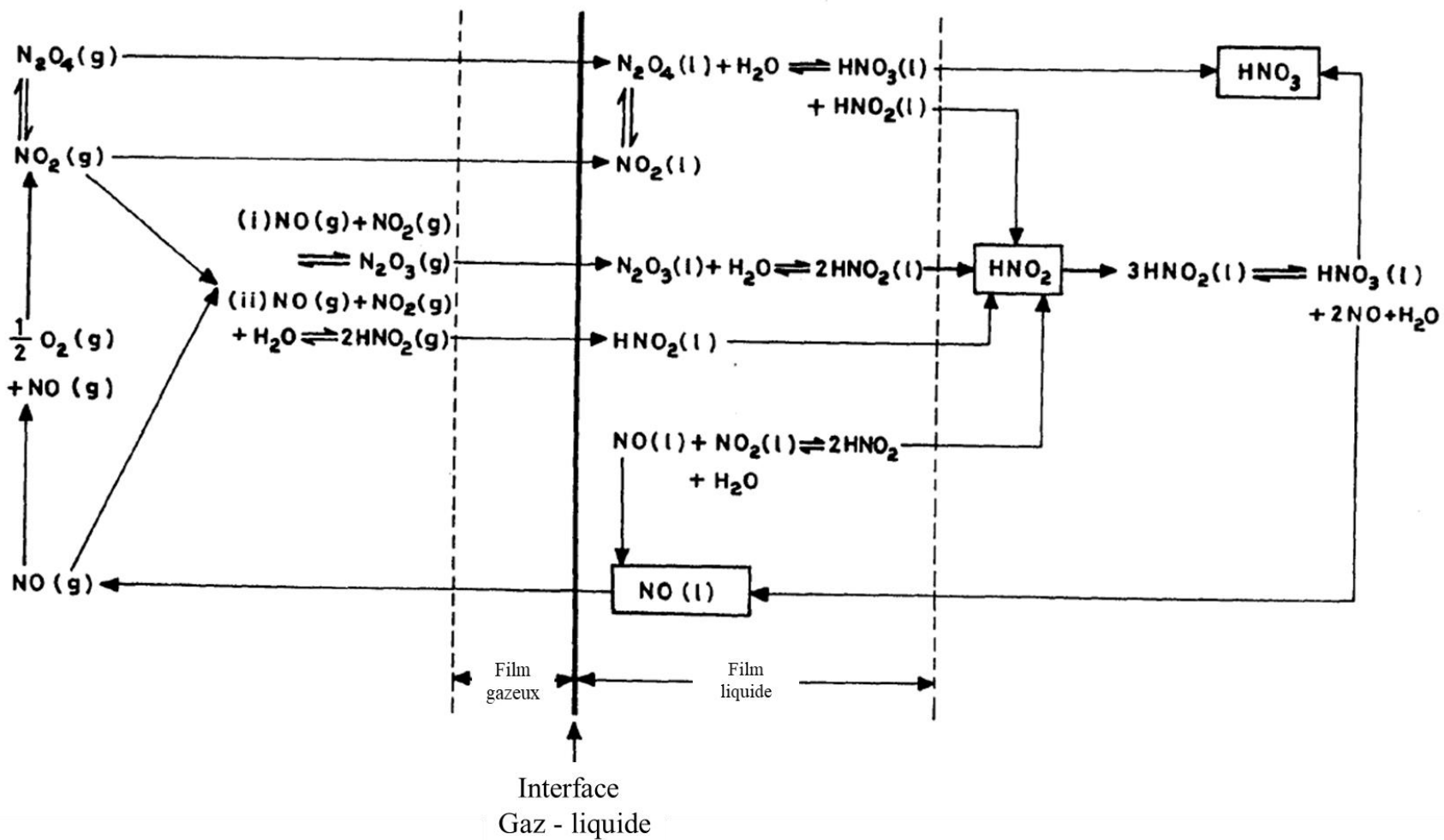
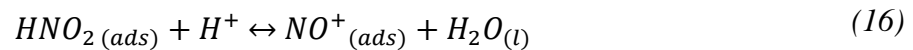
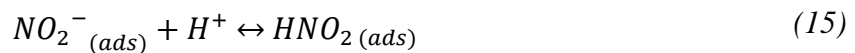
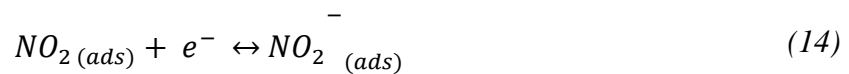
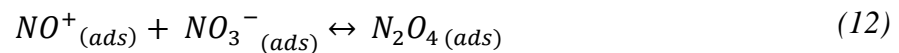


Figure 4. Schéma des différents équilibres entre les NO<sub>x</sub> en milieu nitrique, d'après [13].

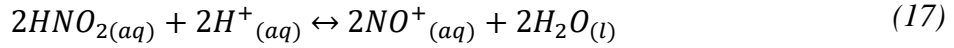
## II. Mécanismes de réduction électrochimique de l'acide nitrique

### II.1. Étude de la réaction de réduction du milieu nitrique sur matériau inerte

Pour les solutions d'acide nitrique aux concentrations comprises entre 1 et 10 mol L<sup>-1</sup>, à 25°C, deux mécanismes autocatalytiques de réduction ont été proposés respectivement par Vetter et Schmid. Selon Vetter, le mécanisme de réduction du milieu nitrique est hétérogène. La régénération de l'espèce NO<sub>2</sub> (valence + IV de l'azote) qu'il considère comme étant l'espèce électrochimiquement active, se déroule à la surface de l'électrode suivant une réaction chimique hétérogène cinétiquement limitante. Dans un tel cas, la mise en rotation de l'électrode n'a aucune influence sur la densité de courant, et le mécanisme proposé est le suivant [26-28] :



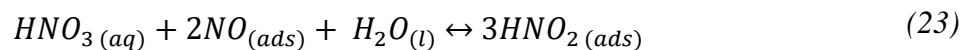
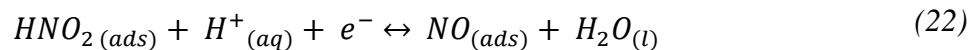
Schmid a, quant à lui, proposé un mécanisme autocatalytique homogène de réduction du milieu nitrique. La régénération de l'espèce électroactive, ici considérée comme étant NO<sup>+</sup> (valence + III de l'azote), se déroule en solution. L'ion nitrosonium, équivalent à HNO<sub>2</sub>, est obtenu à partir de l'acide nitreux formé à la surface de l'électrode. Ici, la mise en rotation de l'électrode induit donc une diminution de la densité de courant. Ce mécanisme est décrit comme suit [29-33] :



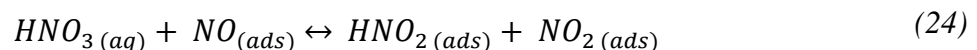
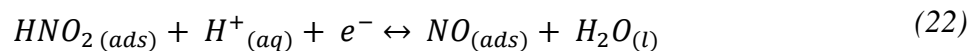
A la fin des années 1980, Razygraev *et al.* [34] ont réalisé une étude sur électrode de platine dans des solutions d'acide nitrique à 2 mol L<sup>-1</sup> à ébullition afin de discriminer les deux mécanismes présentés. Ils ont finalement montré que les mécanismes de Vetter et Schmid se produisent simultanément en fonction du potentiel appliqué à l'électrode de platine.

### Influence de l'acidité

Balbaud *et al.* [7, 35] ont étudié l'influence de la concentration initiale en acide nitrique (4 mol L<sup>-1</sup>, 8 mol L<sup>-1</sup> et 12 mol L<sup>-1</sup>) sur leur mécanisme de réduction sur électrode de platine à 100°C. Deux mécanismes différents (mais proches de celui proposé par Schmid) suivant la concentration ont été proposés. Pour [HNO<sub>3</sub>] < 8 mol L<sup>-1</sup>, le mécanisme suivant est avancé :

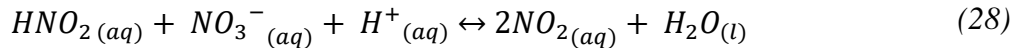
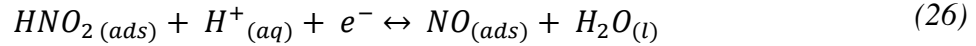


Pour des concentrations en acide nitrique supérieures à 8 mol L<sup>-1</sup>, la séquence réactionnelle suivante a été proposée :



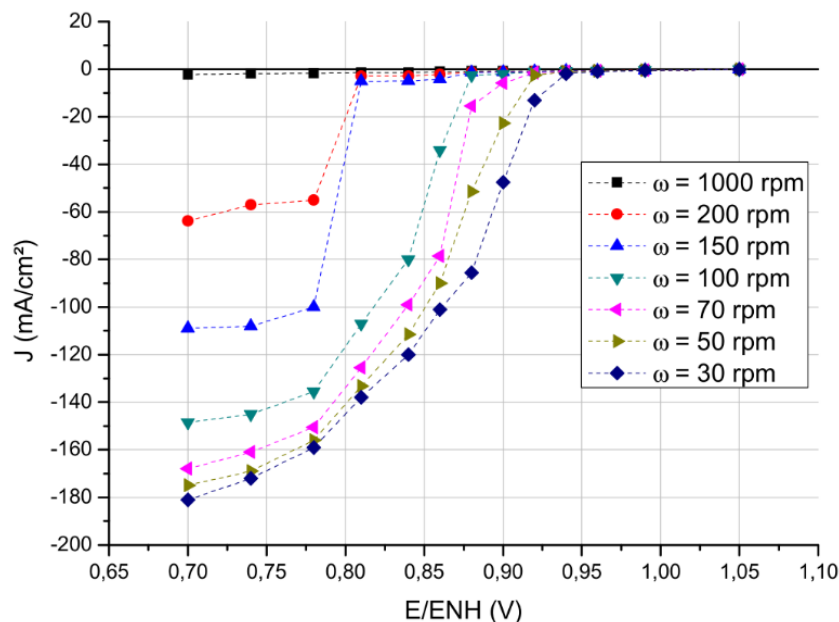
Dans les deux cas, les mécanismes sont de nature autocatalytique. Des études plus récentes, effectuées par Lange *et al.* [36], sur les processus de réduction du milieu nitrique sur matériau

inerte ont permis de proposer un mécanisme réactionnel également proche du mécanisme de Schmid :



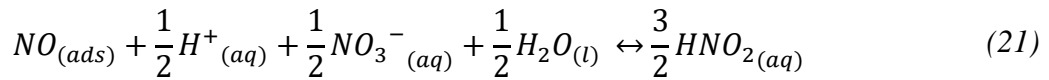
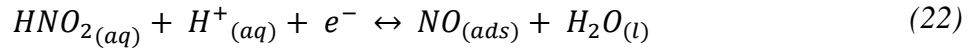
### Influence de la vitesse de rotation de l'électrode ( $\Omega$ )

Sicsic [3] a étudié l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur la cinétique de réduction du milieu nitrique, dans une solution  $[HNO_3] = 4 \text{ mol L}^{-1} + [NaNO_2] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  à  $40^\circ\text{C}$ . La Figure 5 présente les densités de courant obtenues par chronoampérométrie en fonction du potentiel imposé pour différentes vitesses de rotation (30 à 1000 rpm).

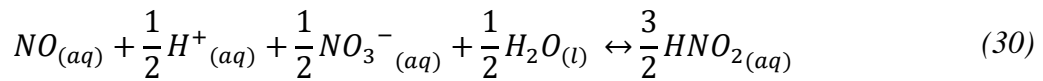
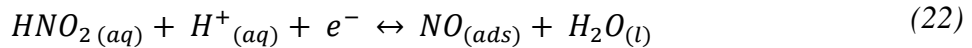


**Figure 5.** Evolution de la densité de courant stationnaire en fonction du potentiel imposé et de la vitesse de rotation de l'électrode d'or, pour une solution de  $HNO_3$   $4 \text{ mol L}^{-1} + NaNO_2$   $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , à  $40^\circ\text{C}$  [3].

Ces résultats permettent de rendre compte de l'influence de la vitesse de rotation. On note un décalage des courbes vers des potentiels plus cathodiques pour des vitesses croissantes de rotation, accompagné d'une diminution de la densité de courant stationnaire. A partir de ces résultats, Sicsic a proposé deux mécanismes (proches de celui proposé par Schmid) en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. Le modèle hétérogène, traduisant une régénération de l'espèce électroactive ( $HNO_2$ ) en solution, décrit correctement les variations de courant pour des faibles vitesses de rotation ( $\Omega < 100$  rpm) [3] :



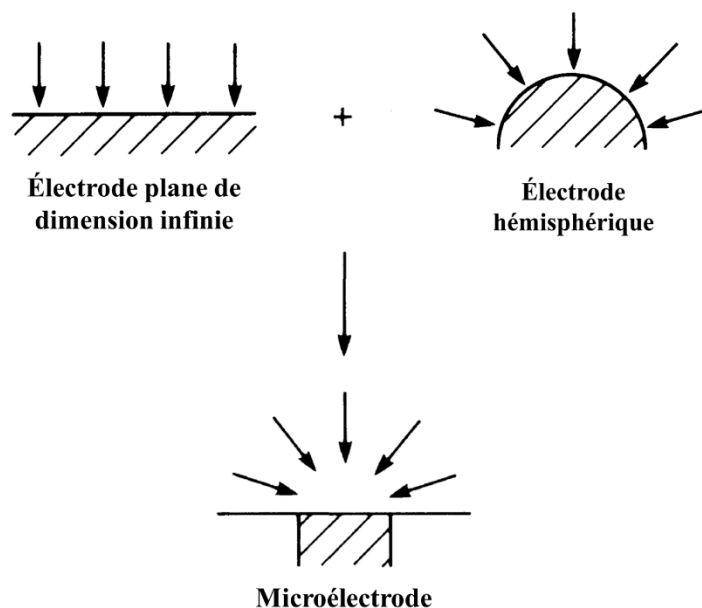
En revanche, le modèle homogène, impliquant une régénération de l'espèce électroactive ( $HNO_2$ ) à la surface de l'électrode décrit correctement les systèmes pour lesquels la vitesse de rotation est plus élevée ( $\Omega > 100$  rpm), notamment pour des surtensions cathodiques supérieures à 0,3 V/ESH.



Ces résultats traduisent le fait que l'étape de régénération de l'espèce électroactive se déroule plus ou moins proche de l'électrode en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode.

### Influence de la taille de l'électrode sur le régime de diffusion

Il est important de distinguer les différents régimes de diffusion pouvant exister au voisinage de l'électrode : la diffusion linéaire (concernant les électrodes planes) et la diffusion hémisphérique (concernant les électrodes hémisphériques). Avec leurs faibles dimensions, il a été démontré [4, 37] que les microélectrodes présentaient un régime de diffusion similaire à de la diffusion hémisphérique. De plus, en fonction de la taille de l'électrode, l'état stationnaire est atteint plus ou moins rapidement. Il a été montré que plus l'électrode est petite, plus le régime stationnaire est atteint rapidement [38]. La **Figure 6** illustre les trois cas de figure évoqués précédemment.



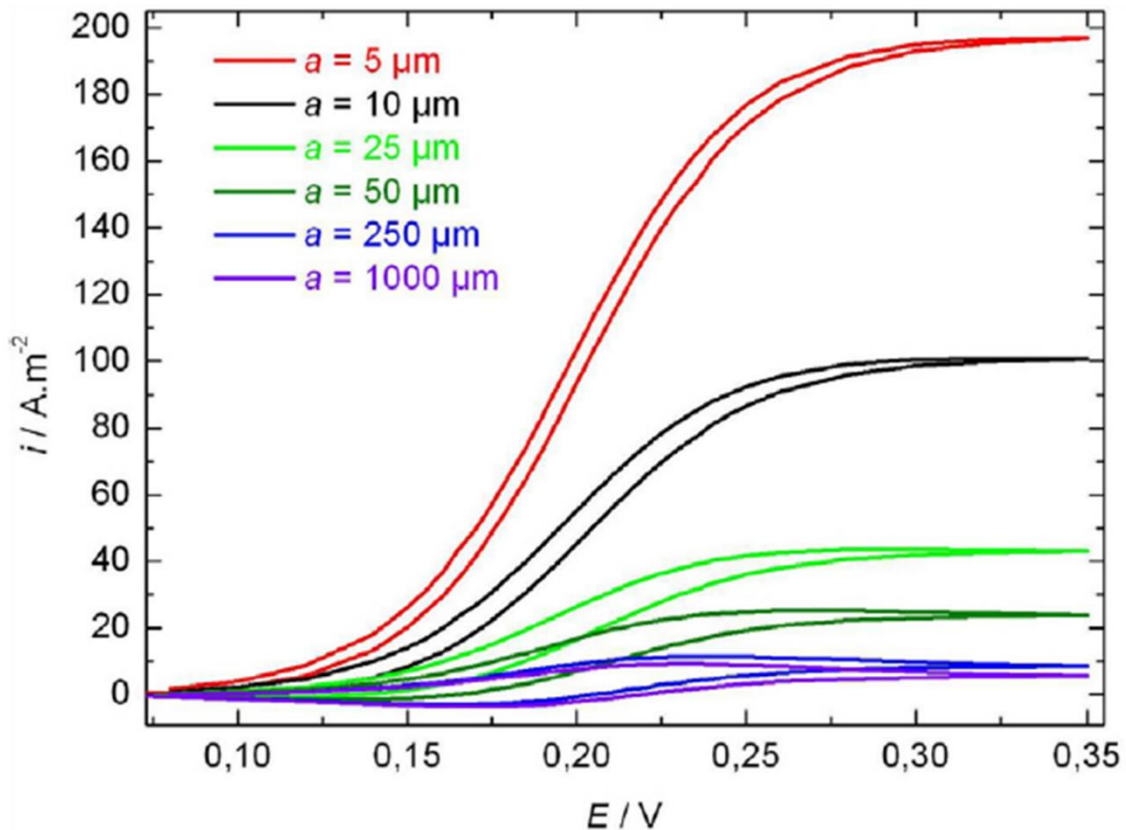
**Figure 6.** Schéma de principe illustrant les différents régimes de diffusion [37].

Dans le cas d'une microélectrode, la diffusion sphérique permet d'atteindre un régime stationnaire et le courant est donné par :

$$I = 2nFdDC_i \quad (31)$$

Où  $n$  est le nombre d'électrons échangés,  $F$  la constante de Faraday ( $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $D$  correspond au coefficient de diffusion de l'espèce considérée ( $\text{cm s}^{-1}$ ),  $C_i$  la concentration de l'espèce considérée au sein de la solution ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) et  $d$  le diamètre de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ).

Dans une étude récente, Lange [4] a démontré cet aspect évolutif du régime de diffusion en fonction de la taille de l'électrode au travers de courbes I-E obtenues par voltammétrie cyclique (**Figure 7**) simulées.



**Figure 7.** Influence de la taille de l'électrode sur la réponse électrochimique simulée d'une microélectrode, pour  $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$  [4].

Tout d'abord, on peut observer que le comportement n'est pas le même suivant la taille de l'électrode, démontrant le changement de régime de diffusion. En effet, pour les électrodes de tailles plus importantes, les vagues d'oxydation et de réduction sont observées. En revanche, pour les électrodes de plus petites tailles, un palier de courant est observé. Cela veut dire qu'un régime stationnaire est atteint. Ainsi, les petites électrodes se comportent comme une électrode plane en rotation. Plus l'électrode est petite, plus son comportement se rapproche de celui d'une électrode tournante à grande vitesse. On observe également que plus l'électrode est petite, plus la densité de courant obtenue est élevée [38].

On peut conclure de cette partie que selon les conditions étudiées, le mécanisme de réduction du milieu nitrique, sur matériau inerte, peut soit être hétérogène (mécanisme de Vetter), soit homogène (mécanisme de Schmid). De plus, ces mécanismes impliquent des espèces électroactives différentes. Dans le cas du mécanisme hétérogène,  $\text{NO}_2$  (espèce azotée de valence + IV) jouerait un rôle important sur la densité de courant. En revanche, concernant le mécanisme homogène, ce serait une espèce azotée de valence + III qui aurait un rôle important ( $\text{NO}^+$  ou  $\text{HNO}_2$ ). Cependant d'autres espèces sont impliquées dans les deux mécanismes présentés ici. En solution, on retrouve  $\text{HNO}_3$  (dissocié et non-dissocié) et l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$ , ce dernier systématiquement en tant que produit. Pour ce qui est des espèces gazeuses, la bibliographie cite principalement des espèces  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ ), qui sont elles-mêmes en équilibre entre la phase gaz et la phase liquide.

## II.2. Étude de la réaction de réduction du milieu nitrique sur acier inoxydable

Actuellement, il n'existe pas d'étude de la réaction de réduction du milieu nitrique sur l'acier riche en Si. L'ensemble des travaux porte essentiellement sur l'acier 304L. Dans leurs travaux sur l'étude du mécanisme de réduction du milieu nitrique ( $8 \text{ mol L}^{-1}$ ) sur acier inoxydable, Razygraev et al. [39] ont fait l'hypothèse que les cycles autocatalytiques homogène et hétérogène ne diffèrent que par le lieu de la régénération de l'espèce électroactive,  $\text{NO}_2$  selon Vetter et  $\text{NO}_2^-$  selon Schmid. Pour différencier expérimentalement les deux mécanismes, ils ont modifié les conditions d'agitation à l'aide d'une électrode tournante. Si la réaction observée est hétérogène, la vitesse de la réaction cathodique est alors indépendante de la vitesse de rotation de l'électrode, tandis que si la réaction est homogène, la vitesse de la réaction cathodique est dépendante de la vitesse de rotation de l'électrode.

Ils ont alors étudié la réaction cathodique de l'acide nitrique à ébullition sur des aciers inoxydables, sur du chrome et sur des alliages de chrome / nickel et chrome / fer. En se basant sur les changements de courant de polarisation lors de la période de refroidissement de l'acide nitrique à ébullition, ils ont ainsi pu estimer les contributions relatives des mécanismes hétérogène et homogène de réduction du milieu nitrique sur la vitesse globale de la réaction cathodique [39]. Cette estimation a permis de conclure que l'augmentation initiale de la vitesse du processus cathodique à des potentiels élevés correspond à un mécanisme de réduction hétérogène de  $\text{HNO}_3$ . De plus, la vitesse du processus est indépendante de la vitesse de rotation de l'électrode, confirmant la nature hétérogène du mécanisme. Ils observent cependant que pour des potentiels plus cathodiques, le mécanisme de réduction homogène de  $\text{HNO}_3$  prédomine, confirmant la coexistence des deux mécanismes.

La comparaison de la nature des réactions cathodiques, ainsi que des produits de réduction, sur platine et sur acier inoxydable suggère que la réaction de réduction du milieu nitrique sur ces différents matériaux suit une séquence réactionnelle identique. Cependant il semble également que dans les conditions étudiées, seul un mécanisme prédomine [5].

Ainsi, Benoit [5] a pu comparer pour le mécanisme apparenté à Schmid, les constantes d'adsorption apparentes et de transfert de charge (sur acier) qu'elle a déterminé par modélisation, relatives aux équations (25) et (26), avec les résultats de modélisation obtenus (sur matériau inerte) par Lange et al. [36]. Le **Tableau 6** résume les différents résultats obtenus, montrant que les cinétiques sur acier inoxydable 304L sont plus lentes que sur matériau inerte. On peut interpréter ce résultat par le fait que sur une électrode protégée par un film d'oxyde résistif riche en chrome, le transfert de charge est ralenti [5].



**Tableau 6.** Comparaison de valeurs de constantes d'adsorption apparentes et de transfert de charge d'après Benoit [5].

Référence	Conditions	Constante d'adsorption apparente ( $\text{cm s}^{-1}$ ) – équation (25)	Constante de transfert de charge ( $\text{s}^{-1}$ ) – équation (26)	T (°C)
Benoit [5]	$\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ / acier inoxydable 304L	0,03	$6.10^{-4}$	ambiante
Lange [36]	$\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ / Pt	2	$1.10^5$	ambiante

Les différentes études effectuées sur la réduction du milieu nitrique sur acier inoxydable 304L indiquent que les réactions mises en jeu sur matériau inerte et sur acier inoxydable sont similaires. Benoit [5] conclut que le mécanisme de Schmid est prédominant sur acier inoxydable. Les cinétiques de transfert de charge sont ralenties sur acier inoxydable, phénomène attribué à la formation de la couche passive à la surface.

Conclusion II: L'étude des réactions de réduction du milieu nitrique concentré ont commencé principalement avec deux propositions de mécanisme, sur matériau inerte, venant de Vetter et Schmid. Alors que le mécanisme proposé par Vetter est hétérogène avec une espèce électroactive de valence (+IV), le mécanisme homogène avancé par Schmid implique une espèce électroactive de valence (+III). Dans les deux cas, les mécanismes proposés sont de nature autocatalytique. Cette divergence de proposition vient notamment de la complexité des réactions chimiques et des nombreux composés azotés dans le milieu, avec un manque de données thermodynamiques ainsi que la difficulté d'effectuer des analyses *in situ*. Différentes études plus récentes ont montré que le mécanisme de Schmid est néanmoins principalement observé. Dans le but d'affiner les connaissances des mécanismes de réduction du milieu nitrique, différents paramètres ont été étudiés tels que l'acidité, le transport de matière (vitesse de rotation de l'électrode ou encore la taille de l'électrode utilisée). Le premier paramètre a permis de déterminer une valeur de concentration en acide nitrique de 8 mol L<sup>-1</sup> (à 100 °C) à partir de laquelle le mécanisme change. Le deuxième paramètre a permis de mettre en évidence un décalage des courbes vers les potentiels cathodiques avec l'augmentation de la vitesse de rotation, avec un changement de mécanisme autour de  $\Omega = 100$  rpm. Enfin, l'influence de la taille de l'électrode a pu être observée sur le régime de diffusion existant. En effet, pour les électrodes de plus petites tailles, il est apparu que la diffusion est rapide, impliquant donc une évacuation plus importante des produits de réduction de l'interface électrode/solution.

En complément des différentes études effectuées sur matériau inerte, quelques travaux se sont focalisés sur les mécanismes de réduction du milieu nitrique sur acier inoxydable, principalement du 304L. Des travaux préliminaires ont montré que les deux mécanismes proposés par Vetter et Schmid sont observés sur acier inoxydable, en fonction du potentiel appliqué. Plus récemment, il a été confirmé que les réactions sur matériau inerte et acier inoxydable sont identiques, à la différence que les constantes cinétiques impliquées sur acier sont bien plus faibles. Ceci est dû à un transfert de charge ralenti par la couche d'oxyde riche en chrome qui se forme à la surface du matériau.

### III. Les ions ferreux et/ou ferriques en milieu nitrique concentré

Dans la partie précédente, les mécanismes de réduction du milieu nitrique sur matériau inerte et sur acier inoxydable ont été présentés. Cependant, en pratique, dans la solution d'acide nitrique des produits de corrosion de l'acier sont également présents en solution. Ainsi, il est intéressant de déterminer l'influence du fer, principal produit de corrosion des aciers inoxydables, sur la corrosion de ceux-ci. Dans cet objectif, nous avons réalisé une étude bibliographique pour étudier le comportement thermodynamique et cinétique du fer en milieu nitrique, puis pour établir son impact sur la corrosion des aciers dans ce même milieu.

#### III.1. Étude thermodynamique

Peu de données thermodynamiques concernant le fer en milieu acide nitrique concentré sont disponibles dans la littérature. Le potentiel standard du couple Fe(III)/Fe(II) est de  $E^0_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0,77 \text{ V/ESH}$ , dans l'eau à 25 °C [40]. De plus, Chivot [41] a répertorié des valeurs de paramètres thermodynamiques standards pour le système Fe-H<sub>2</sub>O, avec notamment les enthalpies libres de formation, dont les valeurs sont récapitulées dans le **Tableau 7**.

**Tableau 7.** Valeurs des enthalpies libres de formation des ions ferriques et ferreux, dans l'eau à 25 °C [41].

Espèce	$\Delta_f G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Fe(II)	-90,53
Fe(III)	-12,28

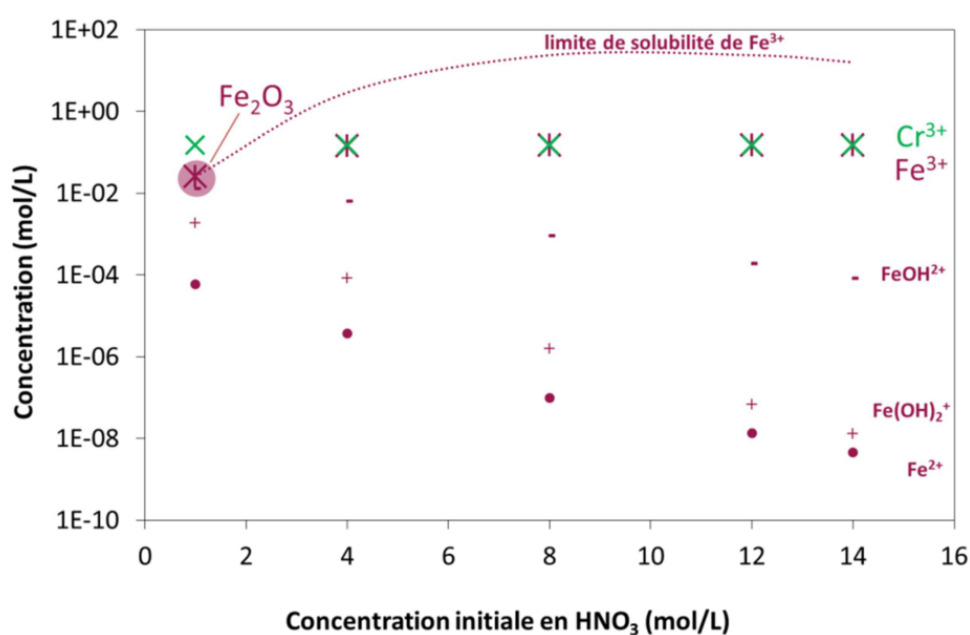
En considérant la réaction élémentaire (32) et en s'appuyant sur les valeurs d'enthalpies libres de formation des espèces considérées, on peut déterminer l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G^0$ , qui vaut alors -78,25 kJ mol<sup>-1</sup>.



L'enthalpie libre de réaction étant elle-même liée à la constante d'équilibre de la réaction par la relation (33), on constate qu'avec la valeur négative élevée de  $\Delta_r G^0$  déterminée auparavant, la formation de Fe(II) est favorisée dans l'eau à 25 °C. En effet, une valeur élevée de K pour la réaction (32) induit un déplacement de l'équilibre vers la formation de l'ion ferreux.

$$K_{(T)} = e^{\left(\frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)} \quad (33)$$

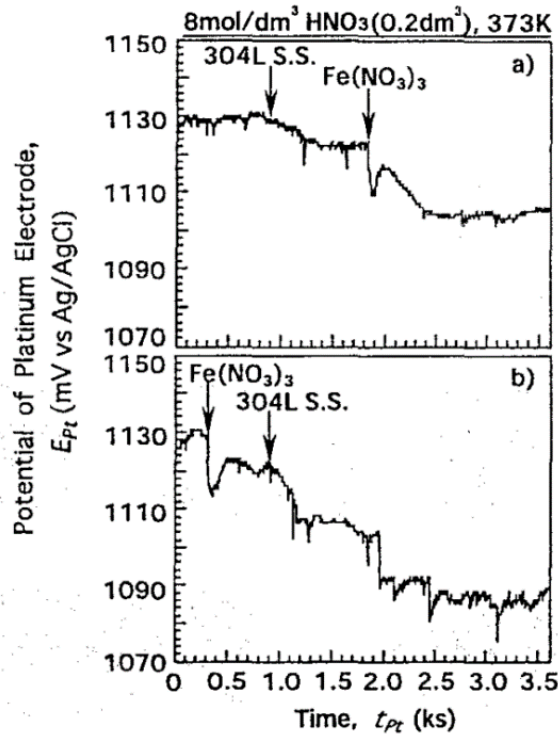
En milieu nitrique, des calculs thermodynamiques sur les équilibres en solution ont été réalisés lors des thèses de J.P. Schosger [6] et E. Tcharkhtchi [8]. Schosger a dans un premier temps déterminé que le fer ferreux n'est pas stable en milieu nitrique 8 mol L<sup>-1</sup> à 100 °C. En effet, d'après ses calculs, la concentration en ions Fe(II) est négligeable, de l'ordre de 10<sup>-15</sup> mol L<sup>-1</sup>, dans ces conditions. Tcharkhtchi montre que, quelle que soit la concentration en acide nitrique, à 25 °C, les équilibres sont entièrement déplacés pour former très majoritairement des ions ferriques de valence + III (cf. **Figure 8**).



**Figure 8.** Évolution de la concentration à l'équilibre des espèces du fer et du chrome en fonction de la concentration initiale en acide nitrique [8].

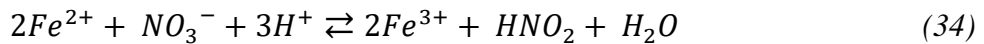
Le suivi de potentiel libre d'une électrode inerte ( $E_{\text{redox}}$ ) suite à l'ajout de Fe(III) en milieu nitrique (**Figure 9**), a permis de montrer une petite baisse du potentiel suite à cet ajout. Ceci indique que la présence du Fe(III) pourrait générer des espèces réduites de l'acide nitrique (faisant baisser  $E_{\text{redox}}$ ). Ceci apparaît plutôt en contradiction avec le fait que les calculs thermodynamiques nous indiquent que HNO<sub>3</sub> ne peut être réduit que par le Fe(II).

Cette baisse de  $E_{\text{redox}}$  suite à l'ajout de Fe(III) est plus importante en présence d'un acier inoxydable. Ainsi, selon l'auteur, ces résultats permettraient de conclure que l'effet du Fe(III) sur la réduction du milieu nitrique a lieu au niveau de la surface de l'acier inoxydable.



**Figure 9.** Évolution du potentiel de l'électrode de platine,  $E_{pt}$ , en fonction du temps, dans de l'acide nitrique  $8 \text{ mol L}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$ . L'acier est tout d'abord immergé dans la solution, suivi d'un ajout de  $8,6 \text{ mol L}^{-1}$  de Fe(III) (a), puis le protocole inverse est effectué (b) [42].

Récemment, des études menées par Lengyel *et al.* [43] sur les cinétiques et les mécanismes autocatalytiques d'oxydation du  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  et du  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  ont été réalisées en milieu acide nitrique. L'analyse de l'oxydation de l'ion Fe(II) a également été approfondie en considérant que l'oxydation du Fe(II) suit la stœchiométrie suivante, à  $25^\circ\text{C}$  :



ce qui permet de calculer la constante d'équilibre :

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_e^2 \cdot [\text{HNO}_2]_e}{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{Fe}^{2+}]_e^2 \cdot [\text{H}^+]^3} \quad (35)$$

où les indices e et 0 correspondent respectivement à la concentration à l'équilibre et à la concentration initiale.

En prenant en compte un taux de conversion  $x$ , des bilans d'avancement  $[\text{Fe}^{2+}]_e = [\text{Fe}^{2+}]_0 \cdot (1-x)$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]_e = [\text{Fe}^{2+}]_0 \cdot x$ ,  $[\text{HNO}_2]_e = 0,5([\text{Fe}^{2+}]_0 \cdot x + [\text{HNO}_2]_0)$ , ainsi qu'en négligeant les variations pour  $[\text{H}^+]$  et  $[\text{NO}_3^-]$  au cours de temps, l'expression se simplifie selon :

$$K = \frac{[Fe^{2+}]_0 \cdot x^3}{2[NO_3^-] \cdot [H^+]^3 \cdot (1-x)^2} \quad (36)$$

Les auteurs ont ensuite utilisé les valeurs de potentiels standards présentées dans le **Tableau 8** afin de calculer les constantes d'équilibre des réactions d'oxydation pour les différentes espèces ferreuses étudiées. Ils ont ainsi déterminé  $K = 8,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^3 \text{ L}^9$  pour  $Fe(phen)_3^{2+}$ ,  $K = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^3 \text{ L}^9$  pour  $Fe(bpy)_3^{2+}$ , et  $K = 5,2 \cdot 10^5 \text{ mol}^3 \text{ L}^9$  pour l'oxydation du Fe(II). Ces valeurs très différentes expliquent donc que l'oxydation du Fe(II) aqueux est quasiment complète, alors que les complexes ferreux réduisent l'acide nitrique de manière réversible. Ces résultats expliquent également que  $HNO_2$  est réduit en NO uniquement par le Fe(II), et non par les complexes. De plus, les valeurs de potentiels standards répertoriés **Tableau 8** permettent de conforter l'idée selon laquelle, thermodynamiquement, seule la valence +II du fer non complexé peut réagir avec le milieu nitrique.

**Tableau 8.** Potentiels standards répertoriés des espèces prises en compte.

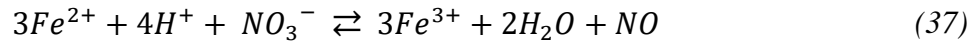
Couple en jeu	Potentiel standard / ESH (V) dans H <sub>2</sub> O à 25 °C
$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	0,770
$NO_3^-/HNO_2$	0,934
$NO_3^-/N_2O_4$	0,80
$HNO_2/NO$	1,00
$Fe(bpy)_3^{3+}/Fe(bpy)_3^{2+}$	1,025
$Fe(phen)_3^{3+}/Fe(phen)_3^{2+}$	1,03

L'ensemble des études thermodynamiques effectuées sur le fer en milieu acide nitrique permet d'arriver aux mêmes conclusions [6, 8, 42]. Ainsi, l'espèce stable du fer en milieu nitrique est le Fe(III). Cependant, il existe tout de même l'équilibre du couple Fe(III)/Fe(II), conduisant à la présence, en très faible quantité, de Fe(II). De ce fait, il est intéressant d'étudier le couple Fe(III)/Fe(II) en milieu nitrique afin de déterminer de quelle manière ce couple agit sur la réaction autocatalytique de réduction de  $HNO_3$ , provoquée par la dissolution du fer.

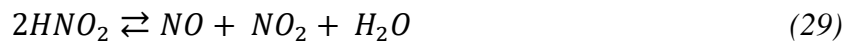
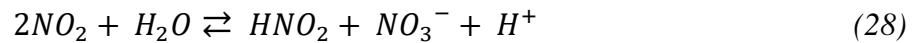
### III.2. Étude cinétique du couple Fe(III)/Fe(II) en milieu acide nitrique

Epstein *et al.* [44] ont étudié la cinétique de la réaction entre les nitrates et le fer en solution (ions ferreux ou ferriques), en utilisant des techniques spectrophotométriques (par mesures d'absorption) et potentiométriques, dans des solutions d'acide nitrique de concentrations

comprises entre 0,6 et 2 mol L<sup>-1</sup>, à 23 ± 1°C. Selon ces auteurs, la réaction d'oxydation de l'ion ferreux par l'acide nitrique suit la stœchiométrie suivante :



Ils ont ainsi proposé un schéma réactionnel impliquant sept réactions principales. Trois réactions décrivent la réduction des nitrates en monoxyde d'azote par les ions ferreux, une équation correspond à la formation du complexe intermédiaire FeNO<sup>2+</sup> et trois réactions décrivent la chimie des espèces NO<sub>x</sub> dans le milieu acide nitrique [44].



Dans leurs expériences, Epstein *et al.* [44] ont pu constater une diminution de l'absorbance de la solution avec une augmentation de [H<sup>+</sup>]<sub>0</sub> et [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub>, tandis que l'absorbance augmente avec [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>. Cette augmentation est due à la quantité croissante de l'intermédiaire réactionnel formé, FeNO<sup>2+</sup>, observé par la spectrophotométrie et qui sert d'indicateur de la concentration de Fe<sup>2+</sup> et NO. D'autres études réalisées par Orbán *et al.* [45] s'appuient sur le même mécanisme réactionnel. Elles concernent la bistabilité<sup>1</sup> de l'oxydation du Fe(II) par de l'acide nitrique, à 25°C, afin de confirmer, par un modèle ainsi que par des données expérimentales, le mécanisme présenté auparavant.

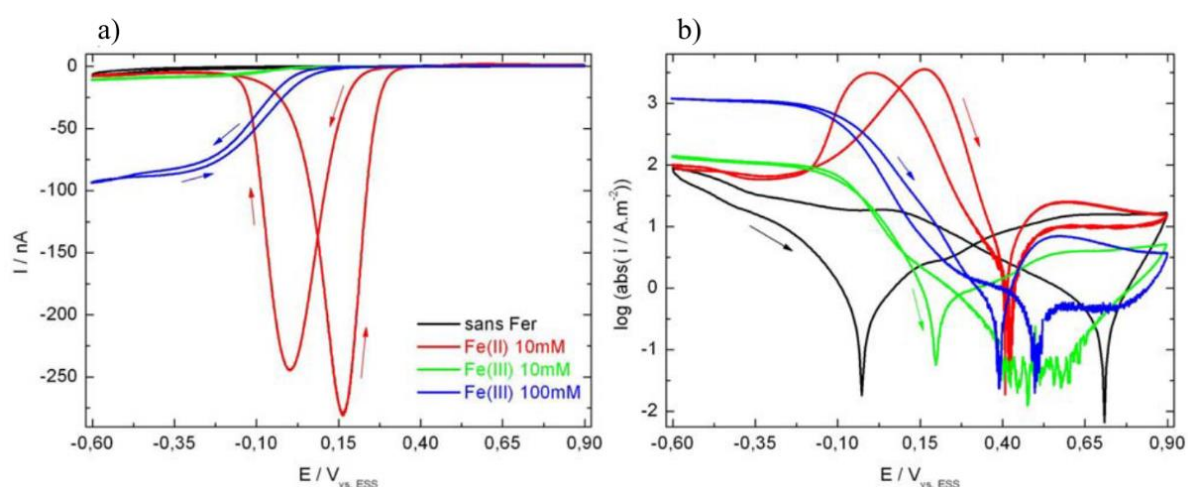
Lange [4] a, pour sa part, réalisé une étude de l'influence du fer sur la réduction des ions nitrates sur une ultra microélectrode (UME). Ses résultats sont résumés sur la **Figure 10**. Il a identifié que la réduction obtenue en voltammétrie est influencée par le couple redox Fe(III)/Fe(II). En particulier, l'ajout de Fe(II) provoque une formation d'espèces azotées

---

<sup>1</sup> La bistabilité correspond à l'existence de deux états stables différents pour un système soumis aux mêmes contraintes

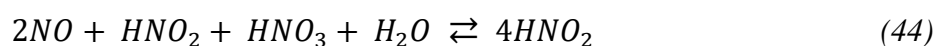
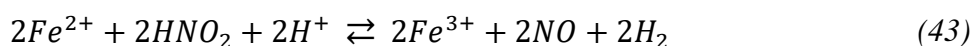
impliquées dans le cycle autocatalytique de réduction de  $\text{HNO}_3$ , entraînant ainsi une augmentation conséquente du courant (courbe rouge - **Figure 10**).

De plus, l'ajout d'une certaine quantité de  $\text{Fe(III)}$  en solution provoque également une augmentation du courant de réduction (courbe bleue - **Figure 10**). Cependant, d'un point de vue thermodynamique, il n'y a pas de raison pour que la réaction entre le milieu nitrique et les ions ferriques ait lieu, du fait des potentiels standards de chacun des couples ( $E^0_{\text{HNO}_3/\text{HNO}_2} = +0,934 \text{ V/ESH}$  et  $E^0_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = +0,77 \text{ V/ESH}$ ). On en déduit donc que lors de l'ajout de  $\text{Fe(III)}$  en solution, malgré une stabilité importante des ions ferriques en solution, il y a une formation d'ions ferreux en quantité suffisante pour expliquer les observations réalisées lors de l'étude thermodynamique. Cela permet de conclure que l'espèce qui pilote la catalyse de la réduction du milieu nitrique est le  $\text{Fe(II)}$ .



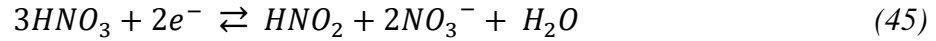
**Figure 10.** Courbes courant/tension des ions nitrates en fonction de la concentration en ions ferreux et ferriques sur une UME de  $5 \mu\text{m}$  de rayon, Voltammétries cycliques a) échelle linéaire, b) échelle semi-logarithmique. Conditions :  $\text{HNO}_3$   $8 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $2^{\text{ème}}$  cycle,  $E_i = 0,5 \text{ V/ESS}$ , démarrage : direction cathodique,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  [4].

Le mécanisme autocatalytique de réduction des ions ferriques suivant a donc été proposé [4] :

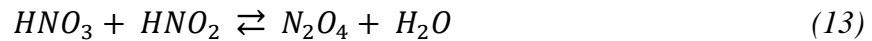


Ce qui correspond à la réaction globale suivante :

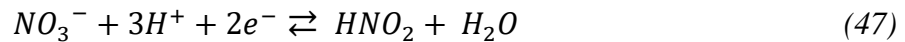




Le suivi de l'évolution des  $\text{NO}_x$  au cours du temps lors de la dissolution d'un acier inoxydable en milieu  $\text{HNO}_3$  a été réalisé par Arai *et al.* [42]. Cette étude a permis de déduire que la réaction cathodique est une succession de réactions élémentaires que l'on peut exprimer selon :



Ce qui correspond à la réaction globale cathodique suivante :



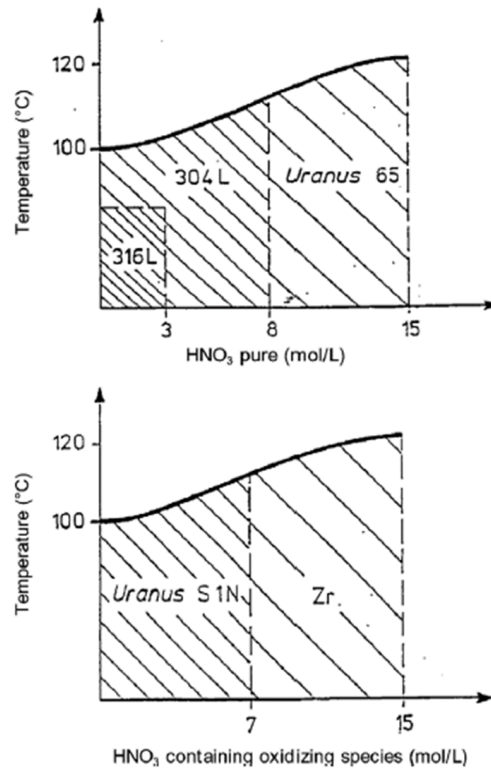
Cependant, la réaction élémentaire favorisée par la présence de Fe(III) n'a pas été identifiée, ce qui va constituer l'un des enjeux de ce travail de thèse.

### III.3. Influence du fer sur le comportement en corrosion des aciers inoxydables

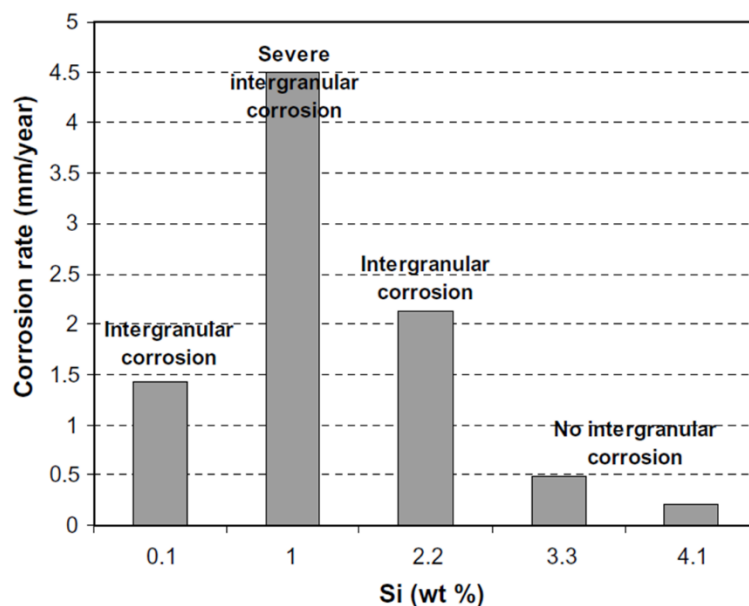
#### III.3.1. Généralités sur l'acier inoxydable enrichi en Si

Dans ces travaux de thèse, un acier inoxydable austénitique enrichi en silicium est étudié. Cet acier inoxydable a été conçu spécialement pour l'industrie du traitement-recyclage du combustible nucléaire, afin de résister à des conditions extrêmes (acide nitrique chaud et concentré, en présence d'espèces oxydantes), telles que celles rencontrées à l'usine de la Hague. Plusieurs matériaux sont utilisés dans les différentes étapes du procédé, chaque étape impliquant des conditions d'acidité et de température différentes. Les limites d'utilisation de chaque matériau sont résumées sur la **Figure 11**. Ainsi, l'acier inoxydable enrichi en Si est utilisé préférentiellement dans des milieux où la concentration en  $\text{HNO}_3$  est comprise entre 0 et  $5 \text{ mol L}^{-1}$ , avec des concentrations modérées en espèces oxydantes et pour des températures allant jusqu'à la température d'ébullition.

Cet acier a été développé dans les années 70 dans un contexte où la problématique de la corrosion intergranulaire (CIG) était observée sur plusieurs matériaux dans les conditions d'utilisation de l'industrie traitement-recyclage. Ainsi, plusieurs études ont montré que pour les alliages contenant plus de 16 % m. de Cr et 14 % m. de Ni, un ajout de plus de 3 % m de Si permet de prévenir de la corrosion intergranulaire (CIG) [46-49], comme le montre la **Figure 12**.



**Figure 11.** Limites d'utilisation des aciers inoxydables et du zirconium en fonction de la concentration en HNO<sub>3</sub>, de la température et de la présence d'espèces oxydantes (Cr(VI)) [50].



**Figure 12.** Influence de la concentration massique de Si sur le comportement en corrosion d'un acier austénitique dans une solution de  $\text{HNO}_3$  5 mol  $\text{L}^{-1}$  en présence de Cr(VI), à ébullition [49].

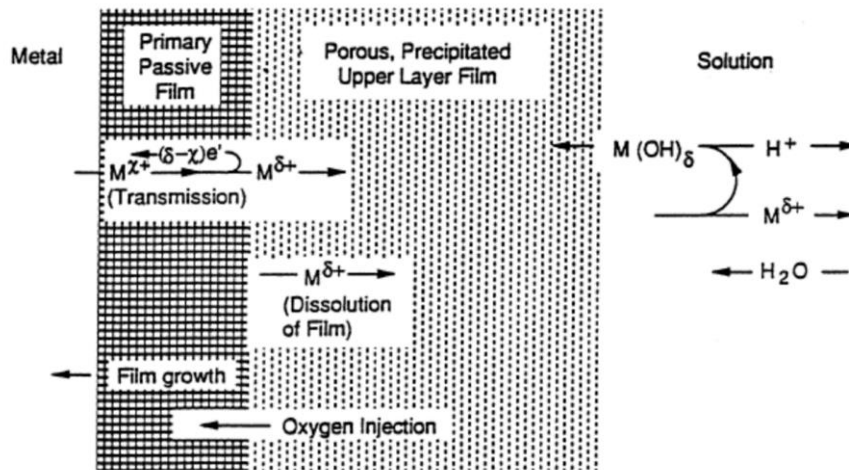
La composition chimique de cet acier riche en Si, résumée dans le **Tableau 9**, montre que la teneur en silicium est supérieure à 3 % m., ce qui lui confère donc une résistance à la CIG, contrairement à des aciers austénitiques plus « classiques » comme l'acier 304L.

**Tableau 9.** Composition chimique des aciers austénitiques utilisés dans le traitement-recyclage du combustible nucléaire français (% m.) [49, 51].

Appellation de l'acier		C	Cr	Ni	Si	S	P	Mo	Mn	N	Nb
AFNOR	Commerciale										
Z2 CN 18.10	AISI 304L	$\leq 0,03$	18	10	$\leq 1,0$	$\leq 0,02$	$\leq 0,03$	-	-	-	-
Z2 CN 25.20	Uranus 65, AISI 310	$\leq 0,01$ 5	24-26	19-22	$\leq 0,25$	$\leq 0,00$ 5	$\leq 0,025$	$\leq 0,5$	$\leq 2$	-	Addition
Z2 CND 17.13	AISI 316L	$\leq 0,03$	17	13	$\leq 1,0$	$\leq 0,02$	$\leq 0,03$	2,5-3	-	-	-
Z1 CNS 17.15	Acier inoxydable riche en Si	$\leq 0,01$ 5	16,5-18,5	13,5-15	3,3-4,5	$\leq 0,00$ 5	$\leq 0,025$	$\leq 0,5$	$\leq 2$	$\leq 0,035$	Addition

Cette spécificité de la composition chimique de l'acier inoxydable riche en Si induit une couche d'oxyde différente des autres aciers [52, 53]. Cette couche d'oxyde est appelée couche passive et se forme spontanément à la surface d'un acier lorsque celui-ci est immergé dans un électrolyte oxydant, tel que de l'acide nitrique chaud et concentré. Pour les aciers inoxydables

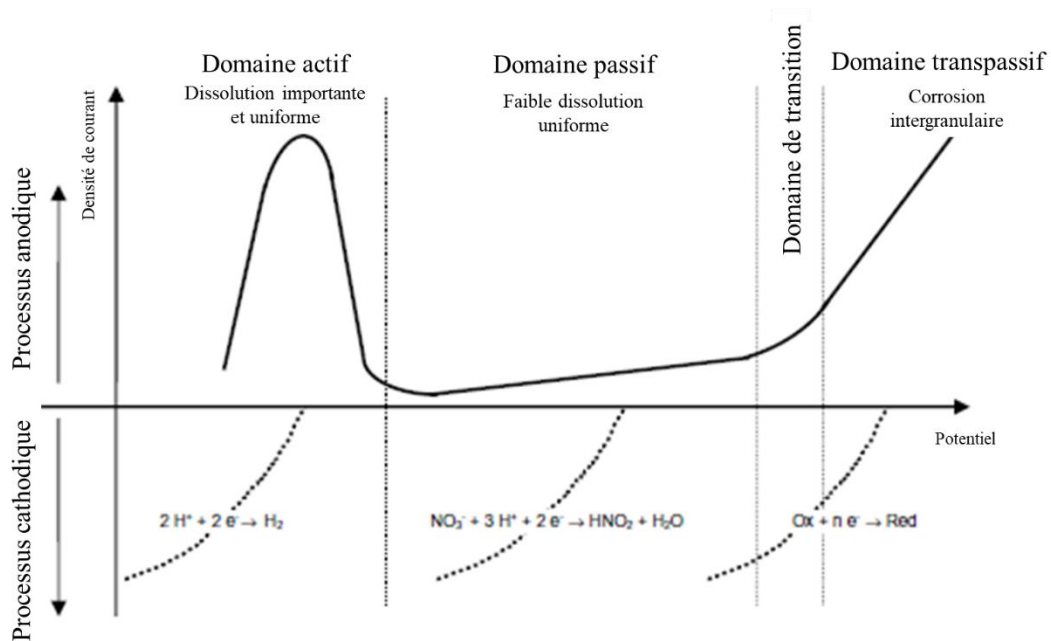
austénitiques, les couches d'oxydes habituellement formées en milieu  $\text{HNO}_3$  sont d'épaisseur nanométrique et sont composées de plusieurs éléments provenant de l'alliage [54-56]. Le schéma du processus de formation de ces oxydes (**Figure 13**) permet d'illustrer qu'ils peuvent être organisés en plusieurs couches [56-58].



**Figure 13.** Schéma de principe de la formation d'une bicouche passive à la surface d'un métal [56].

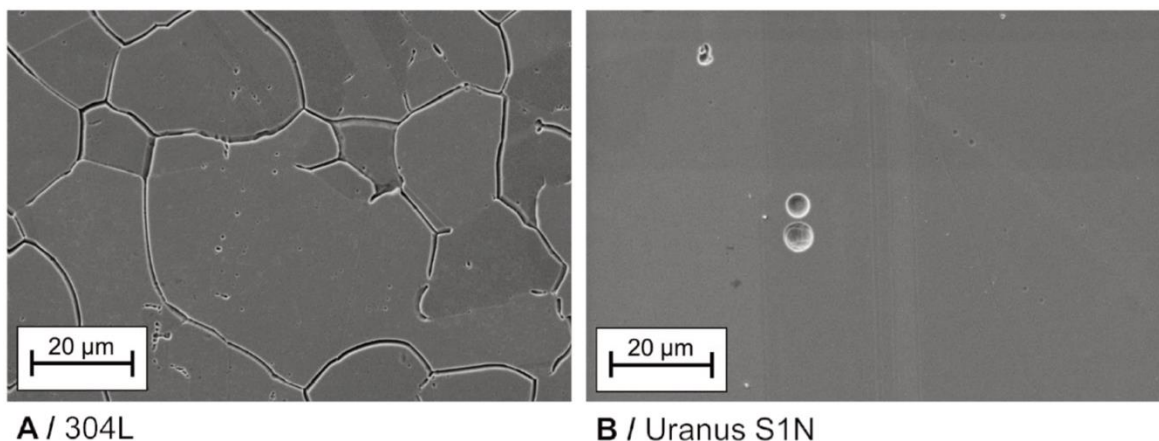
De telles couches permettent d'assurer la protection des aciers inoxydables contre la dissolution en milieu acide nitrique [59-62]. En raison d'une dissolution préférentielle de certains éléments d'alliage, leur composition peut varier d'un acier à l'autre [63-65]. Notamment, pour les aciers inoxydables austénitiques, la couche d'oxyde formée est riche en Cr car ce dernier est moins sensible à la dissolution que le Fe. Pour ce qui est de l'acier inoxydable riche en Si, une importante quantité de silicium (plus de 30 % at.) est également détectée dans la couche d'oxyde formée [52].

En plus d'avoir un rôle protecteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier inoxydable, la couche d'oxyde influence les processus électrochimiques à l'interface électrolyte/matériau, et notamment les densités de courant liées à l'oxydation. La **Figure 14** montre que la densité de courant d'oxydation évolue avec la stabilité de la couche passive, suivant trois domaines de potentiel. Dans le domaine actif, une forte dissolution uniforme est observée, domaine dans lequel la couche passive est quasi inexistante. Comme évoqué précédemment, la formation de la couche passive en milieu acide nitrique sur un acier inoxydable austénitique est spontanée, apportant ainsi une protection vis-à-vis de la corrosion. Dans le domaine transpassif, le film passif n'est plus stable, ce qui se traduit par une dissolution forte du matériau souvent accompagnée du développement de la corrosion intergranulaire. Ce déplacement vers le domaine transpassif peut être induit par la présence d'ions oxydants en solution [6, 9, 53].



**Figure 14.** Diagramme d'Evans typique d'un acier inoxydable dans un électrolyte acide [49].

La principale qualité de l'acier inoxydable austénitique riche en Si est de ne pas présenter de corrosion intergranulaire dans le domaine transpassif, comme en attestent les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) réalisées par Laurent [53] et présentées sur la **Figure 15**. Ces mêmes travaux suggèrent que la résistance à la CIG de cet acier pourrait être due à la formation d'un oxyde de composition variable dans l'épaisseur. Ainsi, la couche d'oxyde en contact avec le milieu nitrique est enrichie en silicium, tandis que la couche d'oxyde sous-jacente est enrichie en chrome. C'est cette deuxième couche d'oxyde enrichie en Si qui pourrait conférer une protection de l'acier vis-à-vis de la CIG dans le domaine transpassif.

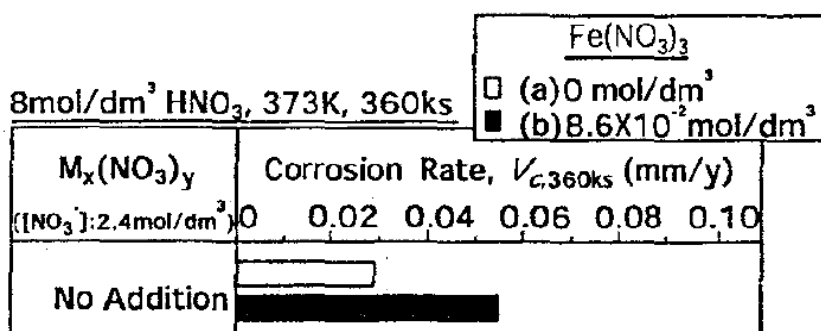


**A / 304L** **B / Uranus S1N**  
**Figure 15.** Observations MEB d'un acier inoxydable 304L (A) et riche en Si (B) après 1000 s de polarisation dans le domaine transpassif ( $E = 1,3 \text{ V/ESH}$ ) dans  $\text{HNO}_3 \text{ } 4 \text{ mol L}^{-1}$  à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  [53].

Récemment, des travaux ont été effectués pour étudier l'influence des éléments minoritaires (impuretés dans l'acier), tels que le soufre et le phosphore, sur la corrosion d'aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique ( $4 \text{ mol L}^{-1}$ ), en présence ou non d'ions oxydants ( $V^{5+}$ ), par Emery [66]. Ceux-ci ont permis de montrer que la présence de telles espèces dans l'alliage riche en Si ne modifie pas ses propriétés de protection contre la CIG. En revanche, les analyses électrochimiques ont montré que l'ajout de ces éléments minoritaires déplace le potentiel de corrosion vers le domaine transpassif par l'augmentation des courants cathodiques, ceci uniquement lorsque des ions oxydants sont présents en solution nitrique. Ces résultats indiquent une modification des échanges électroniques ou de l'adsorption des ions oxydants, entre le matériau et le milieu en raison de la présence de soufre ou de phosphore.

### III.3.2. Impact du Fe(III) sur la corrosion

Quelques études ont été effectuées sur l'effet du fer sur la corrosion des aciers inoxydables, notamment le Fe(III). En 2002, Arai et al. [42] ont ainsi étudié l'influence que le Fe(III) a sur la corrosion de l'acier inoxydable 304L en milieu  $\text{HNO}_3$   $8 \text{ mol L}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$ . Les mesures de la vitesse de corrosion effectuées sur un acier inoxydable dans différentes solutions laissent penser que la présence de Fe(III) favorise le phénomène de corrosion (**Figure 16**). En effet, ces auteurs ont observé une augmentation de la vitesse de corrosion avec la concentration en Fe(III).

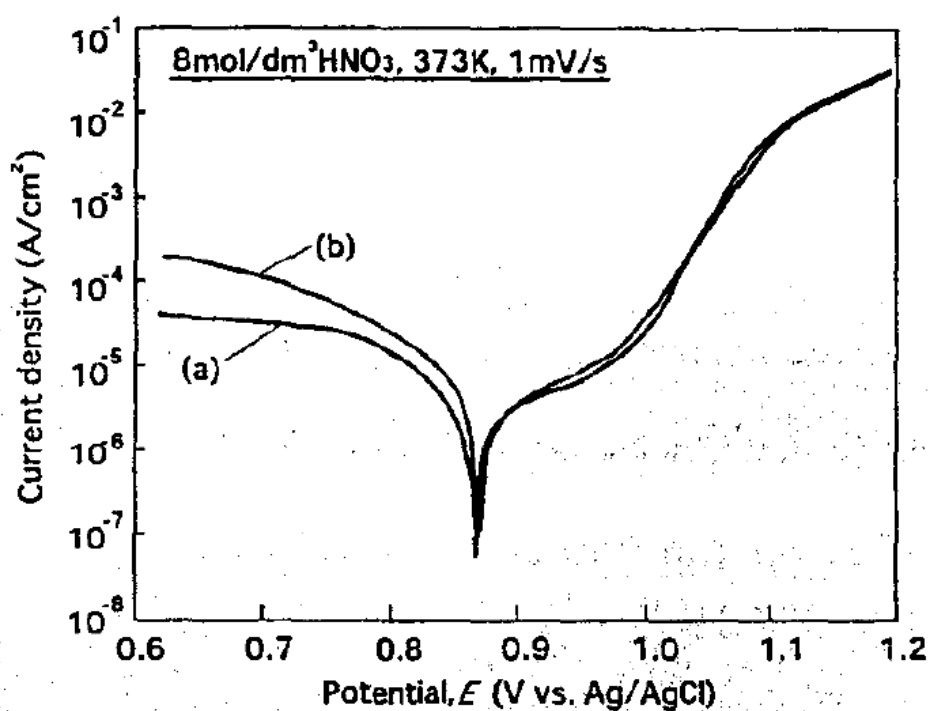


**Figure 16.** Effet de l'ion Fe(III) sur la vitesse de corrosion d'un acier inoxydable 304L dans une solution  $\text{HNO}_3$   $8 \text{ mol L}^{-1}$  sans Fe(III) (barre blanche) et avec  $8,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  d'ions Fe(III) (barre noire), à  $100^\circ\text{C}$  pendant 360 ks. La solution contenant l'ion Fe(III) a été préparée à partir d'un sel de nitrate de fer [42].

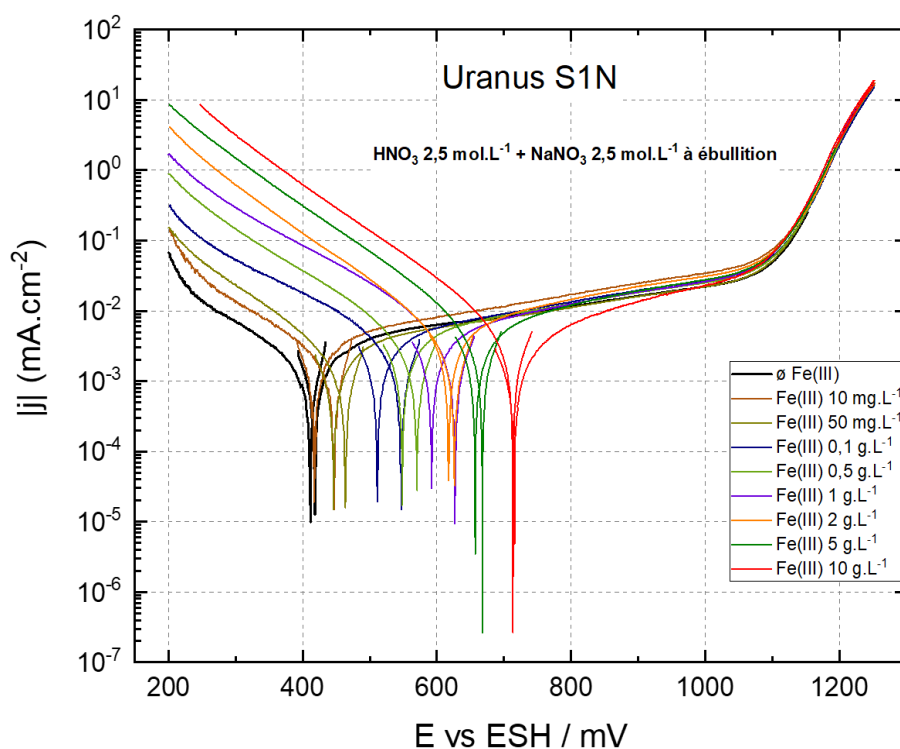
L'analyse des courbes de polarisation (**Figure 17**) de deux solutions (avec et sans Fe(III)) montre une densité de courant cathodique plus grande pour l'acier 304L en présence de fer. La réaction cathodique de l'acier inoxydable en solution  $\text{HNO}_3$  serait donc favorisée par l'ajout de Fe(III). Des études réalisées par Schosger [6] permettent d'arriver aux mêmes conclusions. De plus, il montre que plus la concentration en fer dans la solution est importante, plus le courant cathodique est important. Une étude (non publiée) réalisée au CEA sur un acier inoxydable

riche en Si apporte également des éléments sur le côté anodique. En effet, il a été observé que l'ajout de Fe(III) n'avait que très peu d'influence sur la courbe anodique comme le montre la **Figure 18**.

Cependant, une analyse plus détaillée des courbes présentées permet de mettre en évidence une légère divergence des résultats concernant le potentiel de corrosion. En effet, dans le cas de Arai [42], il ne change pas, alors que dans le cas de la **Figure 18**, le potentiel de corrosion se déplace du domaine passif vers le domaine transpassif (en accord avec l'augmentation du courant cathodique). Ainsi, la présence de Fe(III) déplace également le potentiel de corrosion vers le domaine transpassif.



**Figure 17.** Courbes de polarisation à 100 °C d'un acier inoxydable 304L dans une solution HNO<sub>3</sub> 8 mol L<sup>-1</sup> (a) sans Fe(III) et (b) avec Fe(III) 2,9 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> [42].



**Figure 18.** Influence d'un ajout de fer ferrique sur les courbes intensité-potential d'un acier inoxydable riche en Si dans une solution  $\text{HNO}_3$   $2,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NaNO}_3$   $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ , à ébullition [67].

Au vu de ces résultats, il est donc raisonnable de dire que la présence de Fe(III) en solution accélère le processus de corrosion des aciers inoxydables (acier 304L et acier riche en Si) en milieu nitrique concentré. Cependant, ces résultats restent très qualitatifs, alors que les aspects mécanistiques et quantitatifs restent encore à être déterminés. En effet, beaucoup de questions restent encore sans réponse, en particulier sur l'étape impactée par l'ajout de Fe(III). Pour commencer à répondre à ces questions, une étude thermodynamique sur le fer en milieu nitrique s'avère nécessaire pour déterminer l'espèce du fer stable dans les conditions étudiées.



**Conclusion III :** Peu d'études du couple redox Fe(III)/Fe(II) ont été réalisées. Malgré cela, les quelques travaux de la littérature convergent pour dire que thermodynamiquement, le Fe(II) est instable en milieu nitrique concentré, induisant par conséquent une prédominance de la valence (+III) du fer. Cependant, le Fe(II) est tout de même présent en infime quantité dans le milieu, ce qui peut avoir une influence importante sur les mécanismes de réduction du milieu nitrique. C'est d'ailleurs ce qui a été démontré lors de l'étude cinétique du couple Fe(III)/Fe(II) en milieu nitrique. En effet, la littérature montre que c'est la valence (+II) du fer qui est responsable de la catalyse du mécanisme de réduction du milieu nitrique. Une séquence réactionnelle a ensuite été proposée par Lange [4]. Du point de vue de la corrosion des aciers inoxydables, les différentes études effectuées convergent vers le fait que la présence de Fe(III) en solution provoque une accélération de la corrosion. Cette constatation est valable que ce soit pour un acier 304L ou pour l'acier riche en Si. Qualitativement, l'ajout de Fe(III) en solution déplace le potentiel de corrosion de l'acier riche en Si vers le domaine transpassif, avec une augmentation du courant cathodique. L'intérêt du travail qui est présenté dans ce manuscrit est de déterminer précisément comment agit le Fe(III) en solution pour favoriser le phénomène de corrosion de l'acier inoxydable riche en Si.

## Chapitre 2 – Description des différentes conditions expérimentales

Ce chapitre est dédié à la présentation des dispositifs expérimentaux utilisés, ainsi qu'aux conditions d'utilisation des techniques de caractérisation.

## I. Acier enrichi au Si

Après avoir décrit les aciers riches en Si de manière générale (Chapitre 1), il est important de décrire l'acier spécifiquement utilisé dans ces travaux. Les échantillons en acier ont été usinés à partir de tôles (numérotées 43723), issues de la coulée 12723 élaborée par Creusot Loire Industrie. Les tôles d'origine sont d'épaisseur 35 mm et ont subi un traitement d'hypertrempe (maintien 37 minutes à 1135 °C puis trempe à l'eau). L'indice de taille de grain est de 4 (ce qui correspond à un diamètre moyen de grain de 90  $\mu\text{m}$ ). Néanmoins, la taille de grains est très hétérogène sur l'ensemble de la surface de l'acier. Les résultats d'analyse de la composition chimique de la coulée sont donnés dans le **Tableau 10**. La masse volumique du matériau considérée est de 7,72 g  $\text{cm}^{-3}$ .

**Tableau 10.** Analyse de la composition chimique de la coulée de l'acier inoxydable austénitique Uranus S1N (%m), fournie par l'aciériste

Fe	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb	N <sub>2</sub>
bal.	0,0069	0,0005	0,016	4,03	1,88	15,05	17,72	0,067	0,009	0,114	0,0138

## II. Essais électrochimiques

### II.1. Cellule électrochimique à trois électrodes

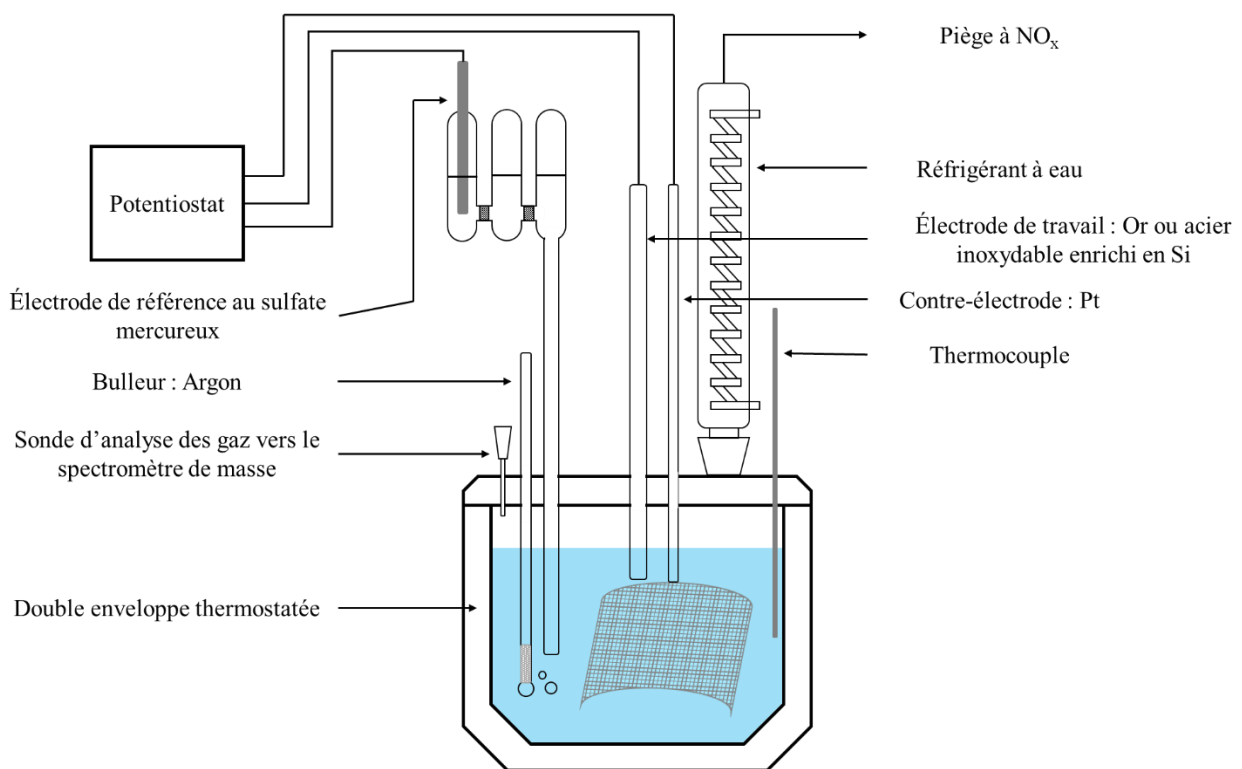
Les essais électrochimiques ont été réalisés au moyen d'un montage classique à trois électrodes (**Figure 19**) pour des températures ne dépassant pas 40 °C. Les trois électrodes sont reliées à un potentiostat Biologic® VSP piloté par le logiciel EC-Lab, version 10.37. Le réacteur électrochimique utilisé est un contenant en verre de 250 mL, muni d'une double enveloppe permettant la circulation d'eau. Cette double paroi, par l'intermédiaire d'un bain thermostaté, permet de réguler la température au sein de la solution contenue dans le réacteur.

Le réacteur est surmonté d'un couvercle en verre adapté à la réception des éléments suivants en fonction des besoins :

- ❖ Une électrode de référence au sulfate mercurieux (ESS :  $E = 0,65 \text{ V/ESH}$  à 25°C). Une allonge à trois compartiments contenant différentes solutions salines ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  sat. et  $\text{KNO}_3$  sat.) est utilisée. Elle permet de protéger chimiquement l'électrode des solutions étudiées, très agressives, et de garder

l'électrode de référence à une température proche de la température ambiante en cas de chauffe du réacteur ;

- ❖ Une contre-électrode en platine sous la forme d'une grille ;
- ❖ Une électrode de travail (disque d'or ou d'acier inoxydable riche en Si) ;
- ❖ Une canne de bullage en argon afin de travailler dans une atmosphère contrôlée. Une arrivée d'argon est également branchée sur l'électrode de travail afin de la protéger des  $\text{NO}_x$  éventuellement produits par les réactions ;
- ❖ Un thermocouple pour mesurer la température du réacteur ;
- ❖ Un réfrigérant à eau, relié à un piège à  $\text{NO}_x$  (solution de soude) ;
- ❖ Une sonde d'analyse des gaz produits reliée au spectromètre de masse lorsque l'analyse de gaz se fait conjointement aux essais électrochimiques.



**Figure 19.** Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais électrochimiques.

## II.2. Protocole d'activation de l'électrode d'or

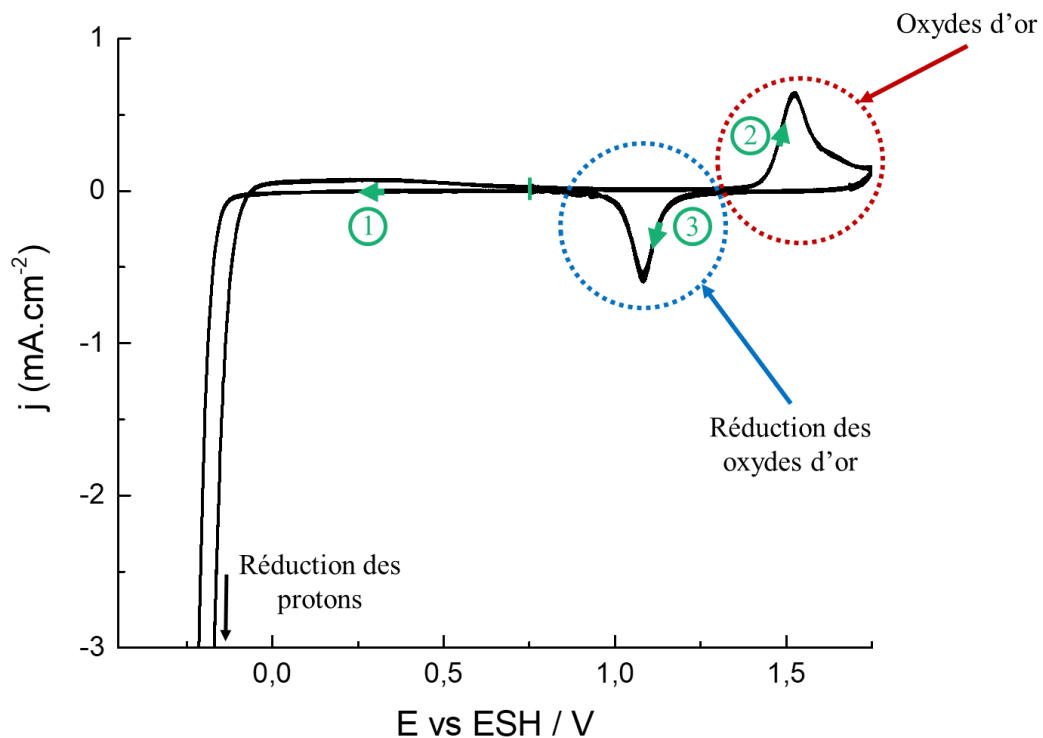
L'électrode d'or utilisée est un disque de surface  $0.0314 \text{ cm}^2$ .

Avant chaque expérimentation sur une électrode d'or, il est nécessaire de s'assurer de la reproductibilité de son état de surface. Ainsi, un protocole dit « d'activation » de l'électrode est mis en place afin de nettoyer la surface du matériau qui permet d'avoir un état de surface identique pour chaque essai. Il consiste à réaliser des cycles d'oxydation et de réduction de l'or, en s'assurant de descendre assez bas en potentiel pour former des bulles de dihydrogène.

Le protocole se déroule comme suit :

- ❖ L'électrode est plongée dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  à  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- ❖ La technique de voltammétrie cyclique est employée entre les bornes de potentiel suivantes :  $-0,45 < E \text{ (V/ESH)} < 1,75$ . La vitesse de balayage utilisée est de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

La **Figure 20** illustre un voltammogramme obtenu avec ce protocole expérimental. L'activation est arrêtée lorsque les cycles se superposent. Afin d'éviter la présence d'oxydes d'or à la surface de l'électrode, l'essai doit être arrêté lors d'un balayage dans le sens cathodique après avoir passé le pic de réduction des oxydes d'or.



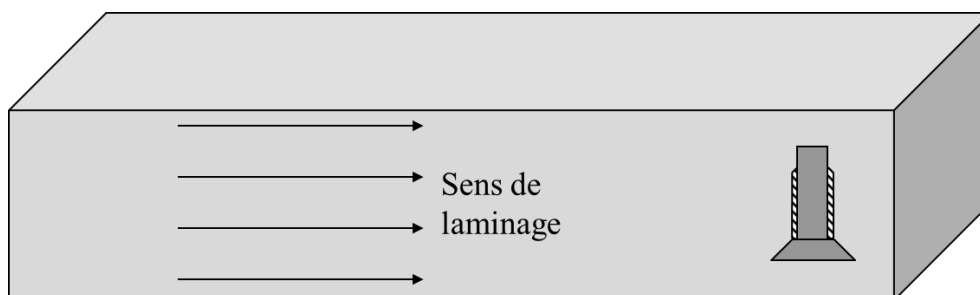
**Figure 20.** Courbe j-E obtenue par voltammétrie cyclique lors de l'activation de l'électrode d'or.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ , 1<sup>er</sup> cycle. Le potentiel de départ est indiqué par le tiret vert à  $0,75 \text{ V/ESH}$ .

### II.3. Disque d'acier inoxydable enrichi en Si

Pour les essais électrochimiques, une électrode à disque tournant en acier inoxydable riche en Si a été élaborée. La surface active est d'environ  $0,38 \text{ cm}^2$ .

Pour éviter d'avoir le phénomène de corrosion « tunnel » (phénomène de corrosion localisée pouvant apparaître sur la surface perpendiculaire au sens de laminage), les vis sont usinées verticalement, à la perpendiculaire du sens de laminage, comme illustré **Figure 21**. Une

fois montée sur l'électrode à disque tournant, seule la base de la forme conique de la vis est en contact avec la solution comme illustré **Figure 22**.



**Figure 21.** Illustration de la position de l'usinage de la vis.



**Figure 22.** Tête de l'électrode à disque tournant en acier inoxydable riche en Si.

Afin d'obtenir une maîtrise et une répétabilité de l'état de surface des échantillons, ces derniers subissent un polissage mécanique jusqu'à une finition dite « poli miroir ». Pour cela, deux étapes de polissage avec des papiers abrasifs au carbures de silicium sont réalisées (taille de grains de 14 et 8  $\mu\text{m}$ ), avant d'utiliser un drap de polissage avec une pâte diamantée (3 $\mu\text{m}$ ). Ceci induit donc une possible diminution de l'aire de la surface de l'électrode visible par la solution, dû à la forme conique de la vis. Le diamètre de l'électrode est donc mesuré après chaque préparation pour déterminer l'aire réelle de la surface.

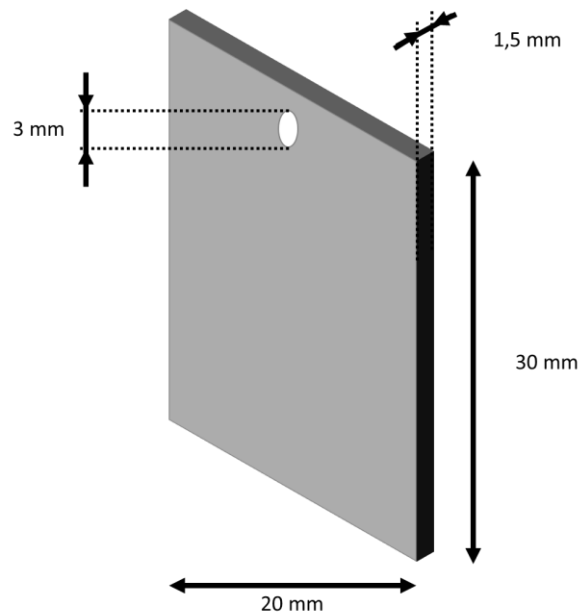
### ***III. Essais d'immersions***

Les essais d'immersion sont réalisés sur des éprouvettes en acier inoxydable enrichi en Si (**Figure 23**) à une température de 40 °C sous pression atmosphérique. Dans chaque réacteur (volume de 2 L), trois éprouvettes en acier sont immergées dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  avec des

teneurs en Fe(III) variables. L'essai consiste en 5 périodes de 72 h chacune. Cette durée d'immersion a été choisie pour que les éprouvettes puissent subir une corrosion suffisamment importante pour être détectée dans nos conditions. Entre chaque période, la solution est renouvelée. Le rapport surface d'électrode / volume de solution est de  $0,2 \text{ dm}^2 \text{ L}^{-1}$ , ordre de grandeur des conditions observées sur site industriel.

L'évolution gravimétrique des éprouvettes est déterminée par pesée (rapportée aux surfaces immergées) à chaque période. Les vitesses de corrosion sont obtenues par régression linéaire des pertes de masse en fonction du temps. Si l'on considère que la corrosion de l'acier riche en Si est uniforme, la vitesse de corrosion peut s'exprimer en perte d'épaisseur annuelle ( $\mu\text{m an}^{-1}$ ) en tenant compte de la densité du matériau.

A la fin de chaque essai d'immersion, la composition de la couche d'oxyde sera déterminée par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Cette dernière analyse a pour objectif d'étudier si la composition de la couche d'oxyde de l'acier inoxydable enrichi en Si dépend de la concentration de Fe(III) dans la solution.



**Figure 23.** Schéma d'une éprouvette en acier inoxydable enrichi en Si utilisée pour les essais d'immersion.

## *IV. Conditions d'utilisation des techniques de caractérisation utilisées*

### *IV.1. Techniques électrochimiques*

Dans un souci de reproductibilité des expériences électrochimiques, nous avons choisi de préparer les solutions avec de l'acide nitrique provenant d'une bouteille neuve à chaque fois. Pour les mêmes raisons, un bullage d'argon (d'une durée de 10 min) est effectué avant chaque mesure afin d'évacuer les sous-produits de  $\text{HNO}_3$  qui auraient pu se former naturellement (sous le rayonnement lumineux, par exemple) et obtenir un état initial similaire. L'étude associée est détaillée dans l'Annexe 1.

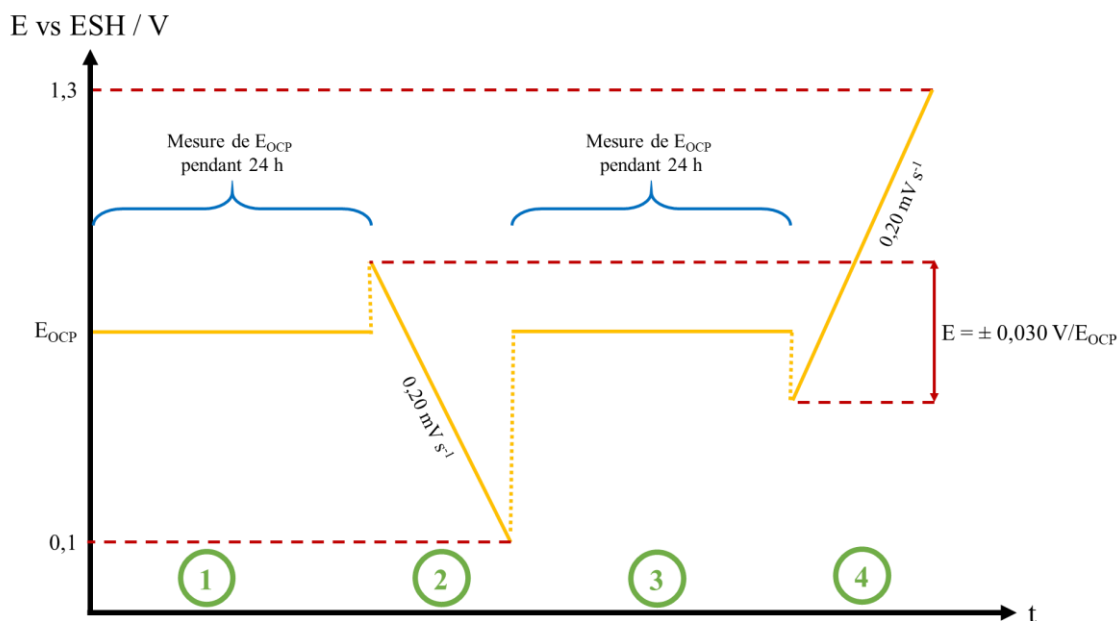
Les courbes courant/potentiel (j-E) obtenues par voltammétrie cyclique sont effectuées sur une gamme de potentiels définie à chaque expérience et pour une vitesse de balayage donnée. Le mécanisme de réduction de  $\text{HNO}_3$  étant de nature autocatalytique, une accumulation de l'espèce électroactive a lieu au voisinage de l'électrode, et donc une augmentation de la densité de courant, est observée. La densité de courant se stabilise au bout de quelques cycles. On considère qu'après 7 cycles, l'état quasi-stationnaire est atteint.

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées sur une gamme de fréquences de 100 kHz à 10 mHz, avec une amplitude de 100 mV, respectant la linéarité du système. La validité des points mesurés est déterminée à l'aide des relations de Kramers-Kronig (module du logiciel EC-Lab). Cette méthode permet de recalculer la partie imaginaire de l'impédance à partir de la partie réelle (ou inversement) et de s'assurer de la linéarité et stationnarité du système. Dans ces travaux, pour une erreur supérieure à 10 %, le point n'est pas considéré.

L'établissement des courbes de polarisation de l'acier inoxydable enrichi en Si est réalisé par voltammétrie linéaire dont le motif de potentiel est illustré sur la **Figure 24** :

- ❖ 1. Mesure du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) avec l'électrode de travail (acier inoxydable) et du potentiel redox avec l'électrode de platine pendant 24 h afin d'atteindre la quasi-stationnarité du système ;
- ❖ 2. Réalisation d'une première courbe j-E obtenue par voltammétrie linéaire dans le sens cathodique, avec un potentiel initial de + 0,030 V/ $E_{\text{corr}}$ , un potentiel final de 0,1 V/ESH et une vitesse de balayage de 0,2 mV s<sup>-1</sup> ;
- ❖ 3. Nouvelle mesure du potentiel de corrosion et du potentiel redox pendant 24 h pour laisser le temps au système de retourner à l'état stationnaire ;
- ❖ 4. Réalisation d'une seconde courbe j-E obtenue par voltammétrie linéaire dans le sens anodique, avec un potentiel initial de - 0,030 V/ $E_{\text{OCP}}$ , un potentiel final de 1,3 V/ESH et une vitesse de balayage de 0,2 mV s<sup>-1</sup>.





**Figure 24.** Motif de potentiel utilisé pour les voltammétries linéaires sur acier inoxydable enrichi en Si, dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  à  $T = 40^\circ\text{C}$ .

## IV.2. Spectrométrie de masse

Les analyses de gaz ont été effectuées par un spectromètre de masse Omnistar (Pfeiffer®), en utilisant un amplificateur de type Channeltron pour la détection. Le gaz vecteur pour le réacteur utilisé est de l'argon technique avec un débit d'approximativement 16  $\text{L h}^{-1}$ . Les ratios masse sur charge analysés sont paramétrés à 30, 44 et 46, correspondant respectivement au  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NO}_2$ . Le choix s'est porté sur ces trois gaz car ils sont susceptibles d'être des indicateurs du mécanisme impliqué (cf. Chapitre 1 - Vetter et Schmid).

Dans le spectromètre de masse, les molécules sont d'abord ionisées. Les ions ainsi formés sont séparés en fonction du ratio masse sur charge, puis détectés. Le courant ionique ainsi mesuré est proportionnel à la pression partielle du gaz analysé.

## IV.3. Micro-spectroscopie Raman

Les analyses de micro-spectroscopie Raman ( $\mu$ -Raman) ont été effectuées par un spectromètre LabRamn HR (Horiba®), couplé à un microscope Olympus équipé d'un objectif à champ large (x 50), utilisant un faisceau laser d'une longueur d'onde de 532 nm avec une puissance de sortie d'environ 5 mW. Les échantillons sont gardés dans des petits contenants recouverts par une lamelle en verre afin de protéger le microscope des vapeurs nitreuses de  $\text{HNO}_3$ . Les spectres Raman ont été obtenus au moyen d'une caméra CCD refroidie par effet Peltier jusqu'à l'obtention d'un ratio signal sur bruit satisfaisant (entre 60 et 300s).

## IV.4. Mesures par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Le spectromètre XPS utilisé pour ces mesures est de type Thermofisher Escalab 250 XI. La source de rayon X est monochromatique et de type Al-K $\alpha$  ( $E_{\text{incident}} = 1486,6 \text{ eV}$ ).

L'effet photoélectrique représente l'interaction d'une partie des photons, provenant du rayon incident, avec les électrons du matériau, lorsque le matériau est irradié par les rayons X. Le photoélectron correspond alors à l'électron éjecté de son orbitale avec une énergie cinétique  $E_c$ . Cette éjection est possible à condition que l'énergie du photon incident soit supérieure à l'énergie de liaison de cet électron avec l'atome associé. Le bilan énergétique entre l'énergie du rayon incident (connue) et l'énergie cinétique des photoélectrons (mesurée) permet de calculer l'énergie de liaison des photoélectrons émis,  $E_i$ , grandeur caractéristique de chaque élément.

La zone d'analyse correspond à une surface de 900  $\mu\text{m}$  de diamètre et les résultats sont exploités à l'aide du logiciel commercial Advantage. Pour vérifier l'homogénéité de la surface de chaque échantillon, quatre analyses ont été réalisées, réparties sur la surface.

Le bruit de fond, dû aux pertes d'énergies inélastiques des photoélectrons, doit également être quantifié et traité. La fonction de Shirley [68], méthode la plus couramment utilisée, est appliquée ici.

On note que dans le cas d'un isolant, la mesure peut être biaisée par l'effet de charge. Lors de l'émission de photoélectrons, des charges positives résiduelles peuvent être laissées sur l'échantillon qui, dans le cas d'un isolant, ne s'écoulent pas. La surface de l'échantillon se charge alors positivement. Les photoélectrons sont alors ralentis par ce potentiel de surface et les énergies de liaison mesurées sont déplacées vers des valeurs plus élevées. Des valeurs erronées d'énergie sont induites par cet artefact [68].

## V. *Choix de la gamme de concentrations étudiée en Fe(III)*

Lors de ces travaux, la gamme de concentration en Fe(III) étudié est comprise entre  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . L'objectif est d'être représentatif des solutions industrielles (pour les plus basses teneurs en Fe(III)), mais également de potentielles configurations où les produits de corrosion viendraient s'accumuler dans un film mince d'acide nitrique (sous condensat, par exemple) [7].



Chapitre 3 – Étude de la corrosion de  
l'acier inoxydable enrichi en Si dans  
 $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  en présence de Fe(III)

Ce chapitre a pour objectif d'étudier le comportement en corrosion de l'acier inoxydable enrichi en Si dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  en présence de Fe(III) à 25 °C et 40 °C. Il a été rappelé que le fer ferrique, issu de la dissolution de l'acier inoxydable enrichi en Si, est une espèce susceptible d'accélérer les phénomènes de corrosion (cf. Chapitre 1). L'objectif de cette partie est de quantifier cet impact dans nos conditions d'intérêt. Pour cela, l'influence de la concentration en Fe(III) au sein de la solution sera étudiée sur le comportement électrochimique et en immersion de l'acier enrichi au Si.

## I. *Influence de [Fe(III)] sur les signaux électrochimiques sur acier inoxydable riche en Si*

### I.1. Suivi de potentiel de la solution et du potentiel de corrosion

Pour caractériser la corrosion, l'évolution du potentiel de corrosion en fonction de  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$  est suivie car celui-ci est caractéristique de l'état auquel se trouve naturellement l'acier dans son environnement chimique.

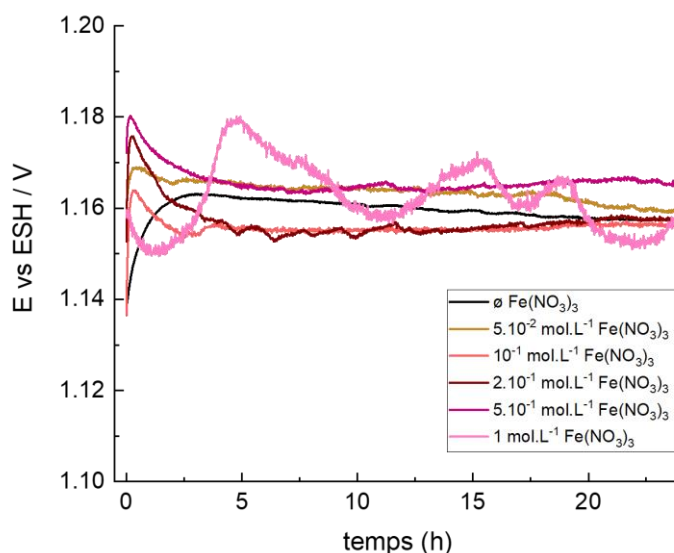
Au préalable, il faut vérifier que les possibles évolutions du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) en fonction du temps, mesuré sur l'électrode en acier, ne soient pas liées à un changement du potentiel redox de la solution, que l'on peut mesurer avec une électrode inerte. Pour cela, la **Figure 25** illustre la mesure de suivi du potentiel redox réalisée sur une électrode de platine en fonction du temps et de la teneur en Fe(III). On observe que le potentiel redox est quasi-constant pour chaque solution, ce qui montre que le milieu étudié est stable. Les variations observées sur le potentiel de corrosion en fonction du temps sont donc bien dues à une évolution du système en corrosion. Pour aller plus loin, le potentiel redox de la solution théorique a été calculé en considérant le couple  $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$  par l'équation de Nernst. Les valeurs d'activités de  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$  prises pour le calcul correspondent aux valeurs déterminées par Sicsic [3] et Benoit [5]. La valeur finalement obtenue est égale à  $E_{\text{redox,théorique}} = 1,12$  V/ESH, ce qui est cohérent avec les mesures expérimentales présentées **Figure 25**. On considère donc que c'est toujours le couple  $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$  qui pilote le potentiel redox de la solution en présence de Fe(III).

Ainsi, la **Figure 26** correspond au relevé des valeurs du potentiel de corrosion de l'acier et du potentiel redox de la solution au bout de 24 h. Contrairement au potentiel redox qui est globalement constant pour chaque solution, on observe une augmentation du potentiel de corrosion de l'acier pour des teneurs croissantes en Fe(III) en solution.

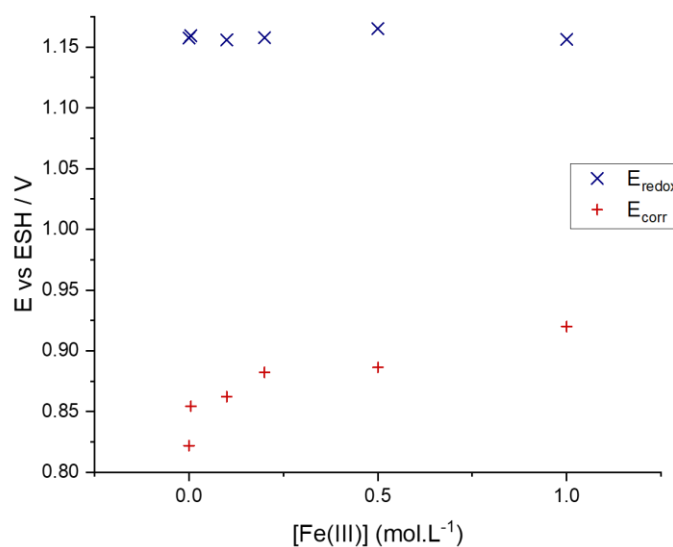
La **Figure 27** montre l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps pour les différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . L'allure de l'évolution du potentiel de corrosion est similaire pour toutes les concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  : elle augmente progressivement avec le temps pour atteindre au bout de 24 h une valeur presque constante comprise entre 0,82 et 0,92 V/ESH en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , soit au moins 200 mV plus faible que le potentiel redox du couple  $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$  (**Figure 26**). Cette évolution est caractéristique d'un matériau passivable dont la couche d'oxyde se renforce avec le temps d'immersion. Bien que

cela ne soit pas rigoureusement vrai, on considèrera que le système se trouve à l'état stationnaire après 24h d'immersion.

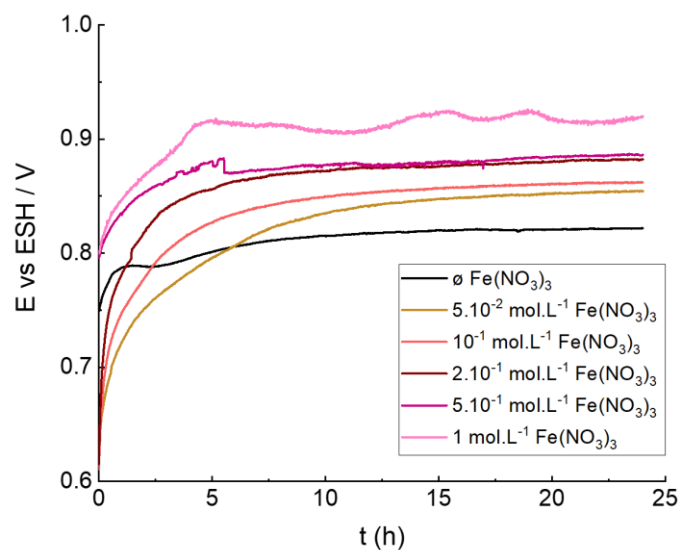
Ainsi, on observe que le potentiel de corrosion à l'état stationnaire augmente pour des concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  croissantes. L'évolution du potentiel de corrosion se fait par paliers en fonction de  $[\text{Fe}(\text{III})]$ . Pour des teneurs comprises entre  $5 \cdot 10^{-2}$  et  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $E_{\text{corr}}$  est égal à 0,86 V/ESH et pour des teneurs comprises entre  $2 \cdot 10^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $E_{\text{corr}}$  est égal à 0,88 V/ESH. Pour ces deux gammes de concentrations l'état stationnaire est rapidement atteint. En revanche, pour  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $E_{\text{corr}}$  est égal à 0,92 V/ESH avec un état stationnaire qui est plus long à s'établir. Ce comportement peut être une conséquence de l'évolution des cinétiques cathodiques et anodiques. Ces cinétiques sont liées à l'état de surface de l'électrode en acier inoxydable, qui peut évoluer en fonction de la composition de la couche passive [5]. Ainsi, une étude par XPS pour déterminer la composition de la couche d'oxyde formée a été réalisée et sera présentée dans ce qui suit.



**Figure 25.** Suivi du potentiel redox du milieu en fonction du temps, pour des solutions de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  avec différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Électrode statique en platine,  $T = 40^\circ\text{C}$ .



**Figure 26.** Évolution de  $E_{\text{corr}}$  (électrode en acier riche en Si) et  $E_{\text{redox}}$  (électrode de platine) en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  dans le milieu acide nitrique  $4 \text{ mol L}^{-1}$  à  $t = 24 \text{ h}$  et  $T = 40^\circ \text{C}$ .



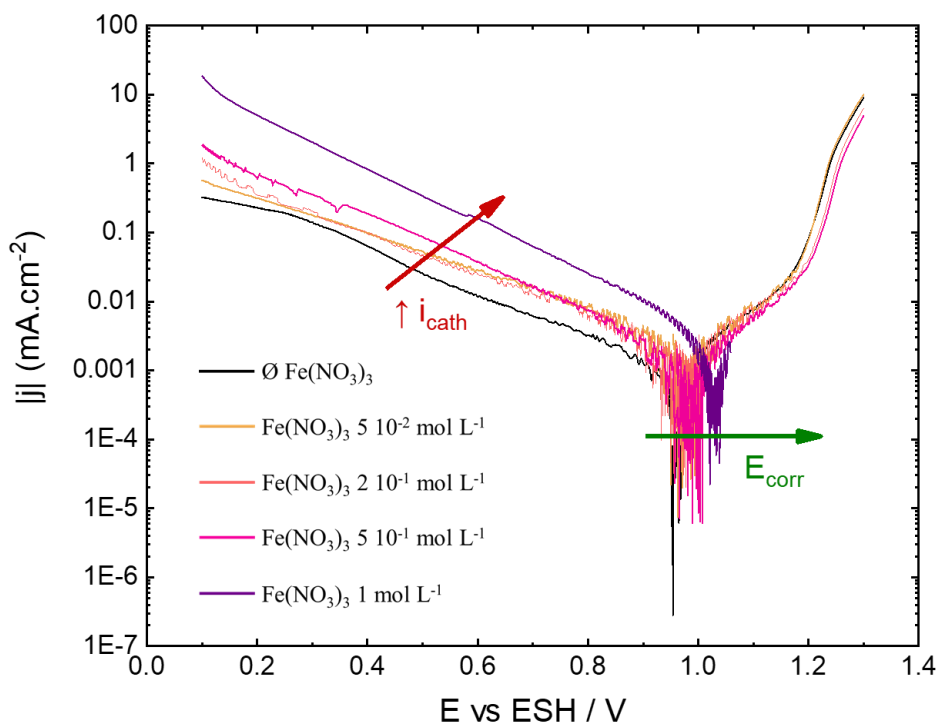
**Figure 27.** Évolution du potentiel de corrosion, pour des solutions de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  avec différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Électrode statique en acier inoxydable enrichi en Si,  $T = 40^\circ \text{C}$ .

## I.2. Influence du Fe(III) sur les courbes j-E obtenues par voltammétries linéaires

Afin de déterminer plus précisément le rôle du Fe(III) en solution sur la corrosion de l'acier inoxydable enrichi en Si, des courbes j-E obtenues par voltammétries linéaires ont été réalisées en milieu acide nitrique concentré ( $4 \text{ mol L}^{-1}$ ) à  $40^\circ\text{C}$ , pour différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (**Figure 28**). Ces expériences permettent d'étudier l'influence de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  sur les courbes cathodiques (liées à la réduction de  $\text{HNO}_3$ ) et anodiques (liées à l'oxydation de l'acier inoxydable). La courbe noire correspond à une solution de  $\text{HNO}_3$  seul, et est cohérente avec une voltammétrie linéaire classique sur acier inoxydable enrichi en Si dans  $\text{HNO}_3$  (cf. Chapitre 1 - **Figure 17**). Les courbes jaune et rose correspondent à des courbes j-E obtenues par voltammétries linéaires dans des solutions de  $\text{HNO}_3$  avec respectivement  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Pour ces courbes, une augmentation du courant cathodique est observée, entraînant une augmentation du courant de corrosion et un déplacement du potentiel de corrosion. En revanche, les branches anodiques pour les deux conditions sont identiques à la courbe noire. Cela conforte l'hypothèse du rôle préférentiel du Fe(III) sur l'accélération des cinétiques de réduction du milieu nitrique plutôt que sur l'oxydation du matériau. Sur la courbe violette, correspondant à une concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , l'augmentation du courant cathodique et du potentiel de corrosion est cohérente avec les autres concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

A partir de ces courbes, les potentiels de corrosion et les densités de courant de corrosion ont été déterminées (**Tableau 11**) pour chaque condition présentée. Les valeurs de  $E_{\text{corr}}$  obtenues confirment le déplacement du potentiel de corrosion vers le domaine transpassif avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Cependant, ces potentiels sont supérieurs aux potentiels de corrosion obtenus par la technique stationnaire (**Figure 27**), utilisée comme technique de référence. Ce décalage pourrait être dû à une mesure de  $E_{\text{OCP}}$  pas suffisamment longue avant les voltammétries linéaires, et ainsi, ne permettant pas d'atteindre le régime stationnaire. Les potentiels de corrosion déterminés à partir des courbes j-E obtenues par voltammétries linéaires ne seront pas pris en compte pour la suite de l'étude. L'augmentation du courant de corrosion avec  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$  est également observée. En effet, la densité de courant de corrosion de l'acier inoxydable passe de  $9,6 \cdot 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$  dans une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  à  $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$  dans une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Cette évolution des densités de courant de corrosion peut s'expliquer par une modification des cinétiques cathodiques, se déroulant à l'interface solution / acier inoxydable. Le courant anodique, qui montre une dépendance au potentiel, est très peu impacté par le Fe(III). Ainsi, en augmentant le courant cathodique, le potentiel de corrosion se déplace naturellement vers le domaine transpassif, en suivant l'évolution du courant anodique. En conséquence, le courant de corrosion est également augmenté. Ceci pourrait être lié à la composition de la couche passive formée à la surface de l'acier inoxydable. Celle-ci, influençant significativement les cinétiques d'échange électronique [5], est susceptible de dépendre de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Une étude par XPS de la couche passive est donc réalisée pour apporter des éléments de réponse.





**Figure 28.** Courbes j-E obtenues par voltammétries linéaires dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  avec différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .  $T = 40$  °C,  $v = 0,2$   $\text{mV s}^{-1}$ . Éprouvettes en acier inoxydable enrichi en Si.

**Tableau 11.** Potentiels, densités de courant et vitesse de corrosion pour les différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  à 40 °C présentées **Figure 28**.

$[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ (mol $\text{L}^{-1}$ )	$E_{\text{corr}}$ (V/ESH)	$j_{\text{corr}}$ (mA $\text{cm}^{-2}$ )	$v_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{m an}^{-1}$ )
0	0,96	$9,6 \cdot 10^{-4}$	8
$5 \cdot 10^{-2}$	0,98	$2,8 \cdot 10^{-3}$	23
$2 \cdot 10^{-1}$	0,98	$2,3 \cdot 10^{-3}$	18
$5 \cdot 10^{-1}$	0,98	$1,7 \cdot 10^{-3}$	14
1	1,03	$3,4 \cdot 10^{-3}$	28

Conclusion I: L'étude s'est focalisée sur la réponse électrochimique de la corrosion de l'acier inoxydable en milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  à 40 °C. Les évolutions du potentiel de corrosion et de la densité de courant de corrosion en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ont été déterminées. Globalement, l'augmentation de  $[\text{Fe}(\text{III})]$  en solution entraîne une augmentation des courants cathodiques, sans modifier les courants anodiques. L'impact du  $\text{Fe}(\text{III})$  est principalement sur la branche cathodique correspondant à la réduction de  $\text{HNO}_3$ . Ceci a pour effet direct de provoquer l'augmentation du potentiel de corrosion,  $E_{\text{corr}}$ , accompagnée d'une augmentation de la vitesse de corrosion.

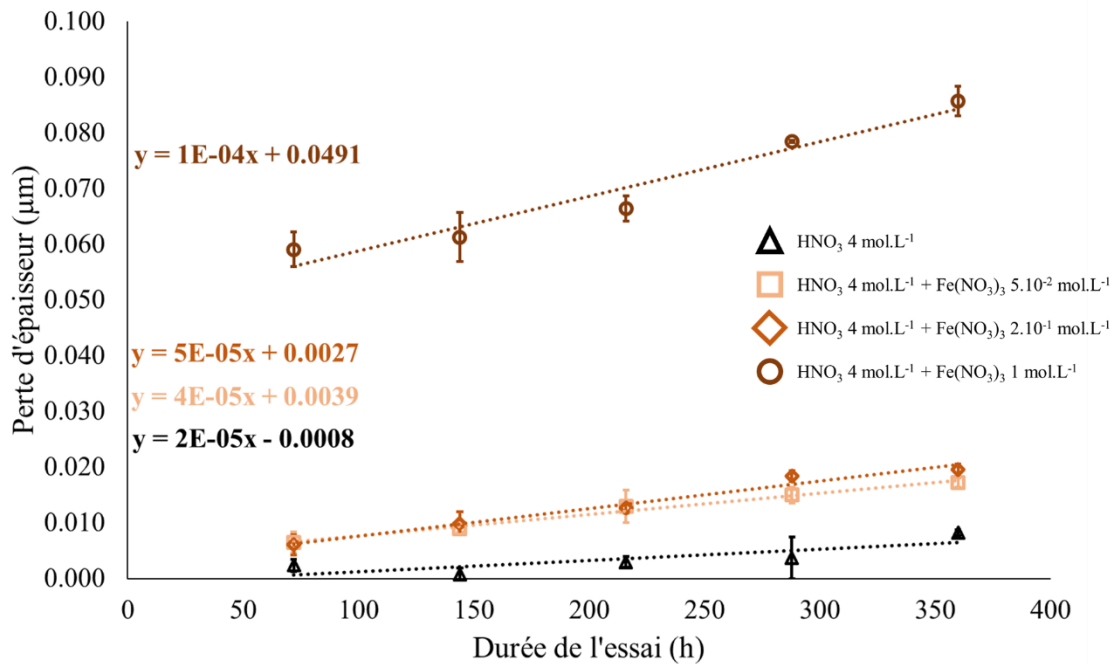
## *II. Essais d'immersion couplés aux analyses XPS*

Des essais d'immersion d'éprouvettes en acier inoxydable enrichi en Si ont été réalisés dans de l'acide nitrique concentré pour différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Ils permettent notamment de quantifier l'impact du  $\text{Fe}(\text{III})$  en solution sur la corrosion de l'acier sur des durées importantes.

Les potentiels de corrosion entre chaque condition doivent être suffisamment éloignés afin d'observer des vitesses de corrosion significativement différentes et donc potentiellement une différence de composition dans la couche d'oxyde. Ainsi, pour avoir une large gamme de concentrations, tout en étant cohérent avec les teneurs étudiées sur électrode d'or, les essais sont réalisés pour les quatre solutions suivantes :

- ❖  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$
- ❖  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  5  $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$
- ❖  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  2  $10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$
- ❖  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  1 mol  $\text{L}^{-1}$

La vitesse de corrosion de chaque éprouvette est déterminée à partir d'un suivi massique sur les éprouvettes. La perte d'épaisseur moyenne (estimée à partir du suivi massique en supposant une dissolution homogène) sur les 3 éprouvettes d'un même réacteur, ainsi que l'intervalle de confiance calculé à partir de la dispersion sur les 3 éprouvettes, sont présentés **Figure 29**. On observe une évolution globalement linéaire. Ceci indique qu'un régime stationnaire de corrosion est atteint. On peut ainsi estimer une vitesse de corrosion moyenne à partir de la pente.



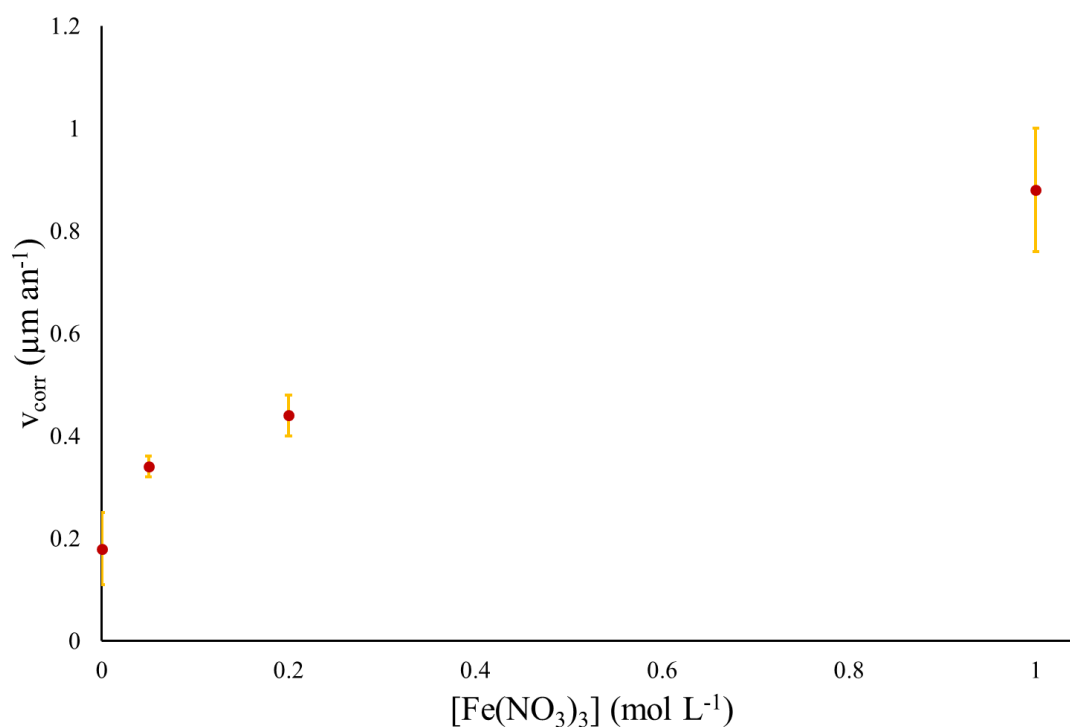
**Figure 29.** Évolution de la perte d'épaisseur en fonction du temps pour différentes solutions d'acide nitrique concentrées (4 mol L<sup>-1</sup>), à T = 40°C.

Les ordonnées à l'origine non nulles des droites de régression linéaire peuvent être associées d'une part aux incertitudes de mesure mais surtout au fait que la vitesse de corrosion pour les temps courts peut être différente des vitesses observées pour les temps plus longs, lorsqu'un régime quasi-stationnaire est atteint. L'évolution progressive du potentiel de corrosion (**Figure 27**) sur 24 h illustre cela. Pour un acier similaire (304L), il a été montré que la durée d'immersion pour atteindre cet état d'équilibre est d'environ 50 h [8]. Ceci est cohérent avec le suivi massique de notre essai qui montre qu'un régime permanent est atteint après la première période de corrosion, c'est-à-dire 72 h. Le prétraitement subi par l'acier décapé en milieu nitro-fluoridrique provoque un marquage des grains. La première période permet alors de se débarrasser de ces premières couches.

Les valeurs moyennes de vitesses de corrosion sont déterminées et présentées dans le **Tableau 12**. On observe une augmentation significative de la vitesse de corrosion dès les concentrations les plus faibles en Fe(III) (vitesse doublée par rapport à la solution d'acide nitrique seule). Pour des concentrations en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> très élevées, les éprouvettes subissent une corrosion beaucoup plus importante. Le tracé de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> est présenté par la **Figure 30** et permet d'établir, sur la base des expériences réalisées, une loi d'évolution. Le peu de données disponibles permet seulement d'avoir une estimation du comportement. Néanmoins, une relation linéaire est observée entre la vitesse de corrosion mesurée après 360 h d'immersion et la concentration en nitrate de Fe(III).

**Tableau 12.** Récapitulatif des résultats d'immersions moyennés sur trois éprouvettes par réacteur, après 360 h.

[Fe(III)] (mol L <sup>-1</sup> )	$v_{corr}$ (μm.an <sup>-1</sup> )	Épaisseur perdue (μm)
0	0,18 ± 0,07	(8 ± 3) 10 <sup>-3</sup>
5.10 <sup>-2</sup>	0,34 ± 0,02	(17 ± 4) 10 <sup>-3</sup>
2.10 <sup>-1</sup>	0,44 ± 0,04	(20 ± 6) 10 <sup>-3</sup>
1	0,88 ± 0,12	(87 ± 11) 10 <sup>-3</sup>



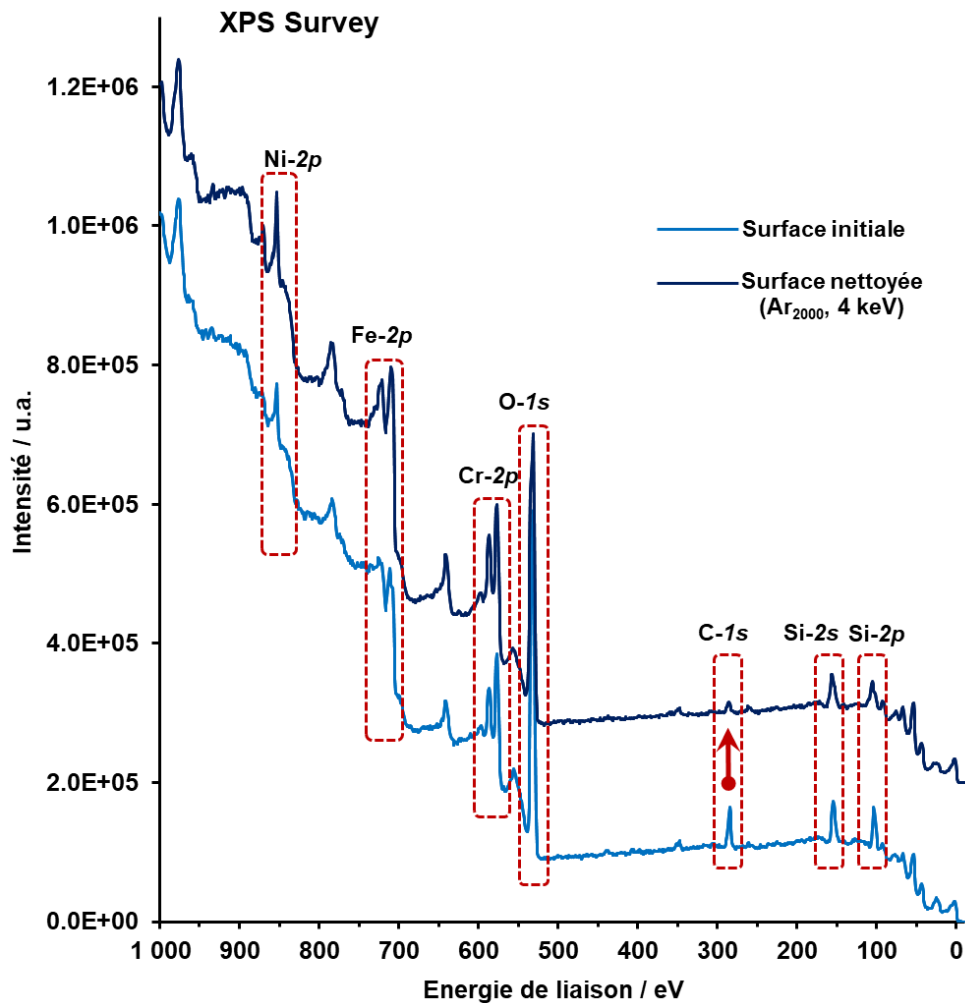
**Figure 30.** Évolution de la vitesse de corrosion après 360 h d'immersion par les éprouvettes en fonction de la concentration en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en solution.

**Conclusion II :** Les essais d'immersion ont permis de montrer que la vitesse de corrosion de l'acier inoxydable augmente pour des concentrations en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> croissantes en solution et une loi d'évolution linéaire a pu être déterminée.

### ***III. Analyses XPS des éprouvettes en acier inoxydable riche en Si***

En complément des courbes j-E et des essais d'immersion, la composition de la couche d'oxyde de l'acier a été caractérisée en fonction de la concentration en fer dans  $\text{HNO}_3$  4 mol L<sup>-1</sup>. Dans ce but, des analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) *ex situ* ont été réalisées sur les échantillons en fin d'immersion (échantillons étudiés en Partie II de ce chapitre). Cette étude permet en particulier de déterminer comment le côté anodique du système est influencé par la concentration en Fe(III). En effet, on a vu (**Figure 28**) que la seule conséquence apparente de l'influence du Fe(III) est de déplacer le potentiel de corrosion le long de la courbe anodique. La partie anodique étant intimement liée aux propriétés de la couche passive, on peut donc s'interroger sur l'évolution de ses propriétés en fonction de la teneur en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

Un exemple de spectre global est donné sur la **Figure 31** (bleu clair). On observe la présence de pics caractéristiques des éléments majoritaires de l'acier (fer, nickel, chrome et silicium) ainsi que l'oxygène que l'on associe aux oxydes de surface. On note également la présence d'un pic correspondant au carbone (290 eV) [69, 70]. Considérant que la présence de ce pic résulte d'une pollution de surface, nous avons fait le choix d'effectuer un léger « nettoyage » de surface en érodant la surface à l'aide d'une source cluster d'argon à faible énergie (4 keV, 2000 atomes d'argon). Après « nettoyage » (**Figure 31**), le pic du carbone a quasiment disparu sans altérer la définition des pics d'intérêt (Ni, Fe, Cr, O, Si). Le nettoyage a ainsi été systématisé pour tous les échantillons.

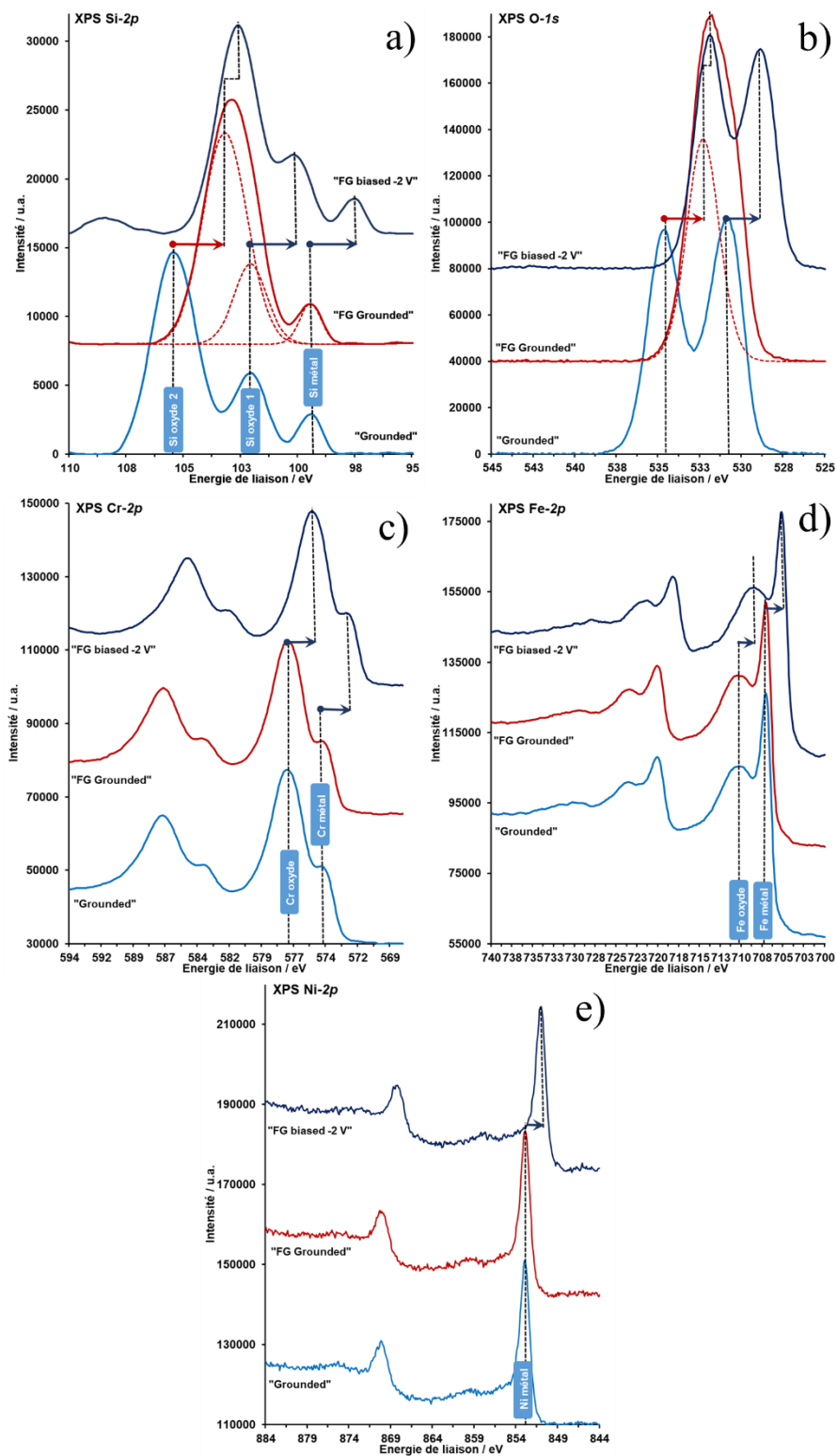


**Figure 31.** Spectres XPS globaux de l'échantillon obtenu pour une éprouvette en acier inoxydable riche en Si, immergée dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  pendant 360 h à 40 °C.

Un focus sur les différents pics des éléments d'intérêt est présenté sur la **Figure 32** (seuls les spectres nommés « grounded » seront discutés dans un premier temps). Les pics associés au chrome correspondent à ceux classiquement observés sur acier inoxydable austénitiques en milieu nitrique (*a fortiori* pour les aciers riches en Si) [53]. Le pic indexé à 577,0 eV est attribué à la contribution oxyde tandis que le pic à 574,3 eV est attribué à la contribution métallique [53]. Le pic oxyde est associé à ou aux oxyde(s) de surface et le pic métal au métal sous-jacent [54]. Le fait d'observer une contribution métallique indique que l'épaisseur de la couche d'oxyde formée est inférieure à la profondeur d'analyse de l'XPS, correspondant à environ 3 fois le libre parcours moyen des photoélectrons dans l'oxyde, soit environ 10 nm. De la même manière, les pics indexés à 710 et 707 eV pour le fer sont respectivement attribués aux contributions oxyde et métallique du fer. Un seul pic métallique, à 853,0 eV, est cependant observé sur le spectre du Ni [71]. Ceci indique que le Ni n'est pas présent dans la couche d'oxyde (comme classiquement observé pour les aciers inoxydables austénitiques en milieu nitrique). Le spectre du silicium montre trois pics présents à des énergies de 105,4 eV, 102 eV et 99,5 eV. Les deux pics à plus basses énergies (99,5 eV et 102 eV) correspondent

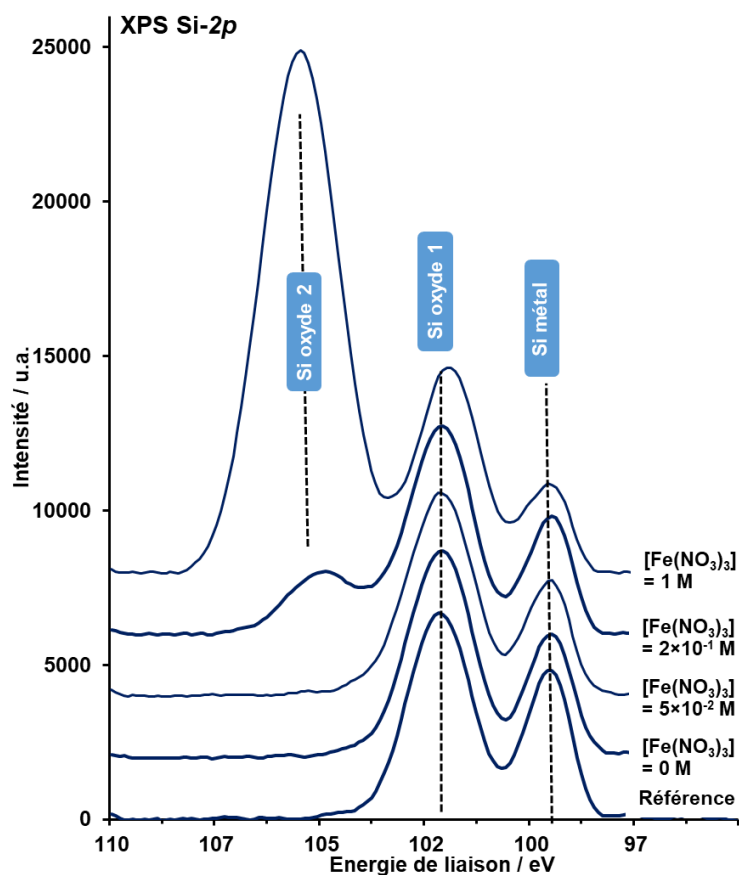
respectivement à du silicium sous forme métallique (Si métal) et sous la forme de l'oxyde (Si oxyde 1) classiquement observés sur acier riche en Si [53]. Le troisième pic apparue (énergie de liaison de 105,4 eV) est en revanche inhabituel pour les aciers riches en Si en milieu nitrique. Son énergie est trop importante pour correspondre à une spéciation connue pour le silicium. Sur la **Figure 33**, on note que ce pic est présent uniquement pour les fortes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  qu'on nommera « Si oxyde 2 ».

On remarque que le spectre de l'oxygène compte deux pics, à 534,6 eV et 530,8 eV. Ceci indique deux environnements chimiques différents pour les atomes d'oxygène.



**Figure 32.** Spectres XPS de l'élément Si (a), O (b), Cr (c), Fe (d) et Ni (e) obtenus pour une éprouvette en acier inoxydable riche en Si, immergée dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  pendant 360 h à 40 °C.





**Figure 33.** Spectres XPS de l'élément Si obtenu pour une éprouvette en acier inoxydable riche en Si, immergée dans  $HNO_3$  4 mol  $L^{-1}$  +  $Fe(NO_3)_3$  à différentes concentrations, pendant 360 h à 40 °C.

Partant du constat que l'énergie associée au pic « Si oxyde 2 » est trop importante pour correspondre à une spéciation réaliste du Si, nous avons émis l'hypothèse que ce pic pouvait résulter d'un effet de charge sur l'échantillon. Il est en effet connu que pour un matériau isolant, l'effet de charge a tendance à décaler les pics avec des énergies plus importantes (cf. Chapitre 2). Pour tenter de le montrer, le mode « Flood Gun » qui permet de s'affranchir de l'effet de charge a été appliqué (courbe rouge - **Figure 32-a**). On observe que seul le pic « Si oxyde 2 » est déplacé. Cela indique que les propriétés de conductivité électrique du matériau associé au pic « Si oxyde 2 » sont différentes (plus isolantes) de celles associées aux deux autres pics. D'autre part, l'énergie de liaison obtenue après l'application de ce mode coïncide avec celui de  $SiO_2$  (103,6 eV) [72, 73], ce qui donne une première indication de la nature du Si associée au pic « Si oxyde 2 ». On note également que le mode « Flood Gun » n'a pas d'effet apparent sur les spectres du Cr, Ni et Fe. Par contre, il a un effet sur les deux pics de l'oxygène, ce qui indique qu'au moins une partie des atomes d'oxygène est associée aux atomes de Si correspondants.

Pour valider cette description, une polarisation de  $-2$  V/ESH de l'échantillon a été réalisée (avec toujours l'objectif que cela affecte de façon différente la réponse XPS en fonction du caractère isolant du matériau). On observe deux types de déplacement cohérents des pics : d'une part, celui des pics haute énergie de l'oxygène (534,6 eV) et « Si oxyde 2 », et d'autre part, des

pics basse énergie de l'oxygène (530,8 eV) et des pics « oxyde 1 » du Si et ceux du Cr et du Fe. On peut donc conclure en la présence de deux oxydes distincts en surface : l'un s'apparentant à  $\text{SiO}_2$  et l'autre à un oxyde mixte Si/Cr/Fe comme plus classiquement observé sur acier inoxydable enrichi au Si [53]. On note qu'une analyse XPS à angle résolu pourrait permettre d'étudier comment ces deux oxydes sont agencés entre eux.

A partir des spectres réalisés, les contributions relatives des éléments ont pu être quantifiées et exprimées en pourcentage atomique des éléments considérés (Fe, Cr, Ni, Si). Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux contributions de chaque élément à l'état d'oxyde (**Tableau 13**). A titre de comparaison, un échantillon de référence a été analysé par XPS, correspondant à une éprouvette en acier riche en Si avant essai d'immersion.

On s'intéresse d'abord aux contributions oxyde. Concernant  $\text{SiO}_2$ , on observe **Figure 33** que l'oxyde n'est pas présent pour les faibles concentrations puis augmente progressivement pour les fortes concentrations **Tableau 13**. Actuellement, la cause de cette augmentation de  $\text{SiO}_2$  avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  n'est pas expliquée. Cependant, elle pourrait être mise en lien avec la tendance croissante de la courbe anodique. Cette tendance observée mériterait d'être complétée par une étude avec plusieurs concentrations intermédiaires en Fe(III).

Lorsque l'on s'intéresse uniquement à la composition de l'oxyde mixte (**Tableau 13**), on observe que sa composition est indépendante de  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ , avec environ 25 %at de Fe, 30 %at de Si et 45 %at de Cr. Cette composition est d'ailleurs en très bon accord avec les résultats de Laurent [53], récapitulés dans le **Tableau 13**. En particulier, ces résultats montrent que les grandes quantités de Fe(III) rajoutées en solution, ne modifient pas la concentration en Fe dans l'oxyde mixte.

**Tableau 13.** Contributions relatives des oxydes pour différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  à 40 °C.

<b>Échantillon de référence (sans immersion)</b>			
	Fe (%at)	Cr (%at)	Si (%at)
	33	39	27
<b>Echantillons corrodés (avec contribution <math>\text{SiO}_2</math>)</b>			
$[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ (mol $\text{L}^{-1}$ )	Fe (%at)	Cr (%at)	Si (%at)
0	24	45	30
$5 \cdot 10^{-2}$	26	42	33
$2 \cdot 10^{-1}$	22	40	37
1	13	18	71
<b>Echantillons corrodés (sans contribution <math>\text{SiO}_2</math>)</b>			
$[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ (mol $\text{L}^{-1}$ )	Fe (%at)	Cr (%at)	Si (%at)
0	24	45	30
$5 \cdot 10^{-2}$	26	42	33
$2 \cdot 10^{-1}$	25	45	30
1	27	40	33
<b>Données de la littérature [53]</b>			
	Fe (%at)	Cr (%at)	Si (%at)
	26	46	28

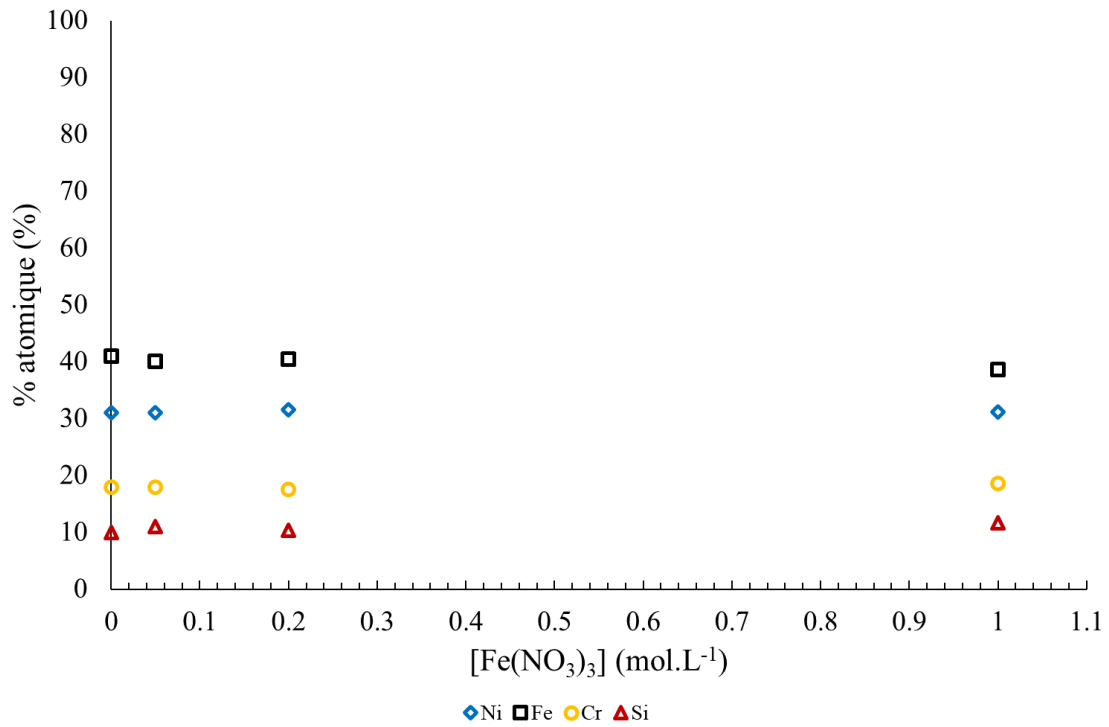
L'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la teneur en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  peut être caractérisée qualitativement par le rapport entre les contributions des formes oxydées des éléments Fe, Ni, Cr et Si sur les contributions totales. Les résultats présentés dans le **Tableau 14** montrent que globalement le ratio augmente avec la teneur en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , indiquant que la couche d'oxyde s'épaissit. Cela pourrait s'expliquer notamment par la formation croissante de  $\text{SiO}_2$  à la surface de l'acier inoxydable pour des teneurs en fer croissantes.

**Tableau 14.** Rapport des contributions d'oxyde sur les contributions totales (pour les éléments Fe, Ni, Cr et Si) pour différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  à 40 °C.

$[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ (mol $\text{L}^{-1}$ )	[Contributions Oxyde]/[Contributions Oxyde + métal] (%)
0	44,9
$5 \cdot 10^{-2}$	47,4
$2 \cdot 10^{-1}$	48,5
1	74,9

Dans les résultats obtenus par XPS, les contributions métalliques observées sont associées au métal sous-jacent. Les résultats **Figure 34** montrent que la composition de l'acier sous la couche d'oxyde est indépendante de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . En comparant ces contributions métalliques avec la composition chimique de l'acier (cf. Chapitre 1 - **Tableau 9**),

un enrichissement relatif en Ni est observé au niveau du métal sous-jacent. Ceci est cohérent avec ce qu'observait Tcharkhtchi dans ses travaux sur acier 304L [8], ainsi que Laurent sur l'acier enrichi en Si [53]. Un enrichissement relatif en Si est également constaté au même niveau, ce qui pourrait être en lien avec la formation de la bicouche d'oxyde observée par Laurent [53] et spécifique à l'acier enrichi en Si.



**Figure 34.** Quantification relative des contributions métalliques en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

**Conclusion III :** Le principal résultat de ces analyses XPS met en évidence la présence d'une première couche d'oxyde mixte Cr/Fe/Si dont la composition est indépendante de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ( $0 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  et  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) en solution  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les potentiels de corrosion respectifs sont de  $0,82 \text{ V/ESH}$ ,  $0,86 \text{ V/ESH}$ ,  $0,88 \text{ V/ESH}$  et  $0,92 \text{ V/ESH}$ . Cette évolution du potentiel de corrosion n'est donc pas liée à la composition de la couche d'oxyde classiquement observée sur acier inoxydable riche en Si, car celle-ci reste inchangée en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . On note en particulier que l'ajout de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  en solution ne modifie pas la teneur en Fe dans cette couche d'oxyde. L'augmentation du potentiel de corrosion est probablement due uniquement à l'effet du Fe(III) sur les mécanismes de réduction de  $\text{HNO}_3$ , avec une augmentation de la quantité de produits de réduction en solution pour des concentrations élevées en Fe(III). Ce résultat s'avérera essentiel lorsque le mécanisme de réduction de  $\text{HNO}_3$  sera étudié en présence de Fe(III) sur acier inoxydable. La composition de la couche d'oxyde est d'ailleurs similaire à ce qui a pu être observé dans la littérature sur le même acier [53].

En revanche, l'état de surface évolue en fonction de la teneur en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  avec la formation croissante d'un second oxyde isolant, *a priori*  $\text{SiO}_2$ , lorsque la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  augmente. Cette formation de ce deuxième oxyde engendre l'épaississement de la couche d'oxydes qui reste cependant inférieure à  $10 \text{ nm}$ . Ceci est peut-être un élément d'explication de l'allure croissante de la courbe anodique pour les potentiels cathodiques.

## Chapitre 4 – Étude des équilibres chimiques suite à l'ajout de Fe(III) en solution

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'impact du Fe(III) sur les équilibres chimiques présents en solution. Pour aborder ce problème, des calculs thermodynamiques sont effectués, basés sur des données de la littérature, pour avoir une vision de l'influence de l'ajout de Fe(III) en solution sur la thermodynamique du milieu. Expérimentalement, une première approche est réalisée et consiste à suivre le potentiel d'équilibre suite à un ajout de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  dans le réacteur. Ensuite, après avoir déterminé la valence prédominante du fer en solution acide nitrique, des analyses Raman viennent apporter des informations sur la spéciation des espèces azotées et les équilibres chimiques pouvant être modifiés par le Fe(III).

## I. Calculs thermodynamiques

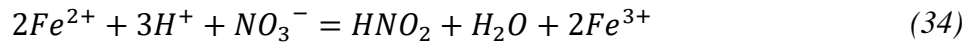
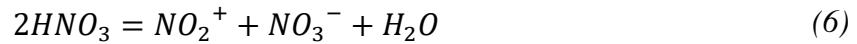
### I.1. Principe des calculs

L'objectif de cette étude est de quantifier à l'aide de calculs thermodynamiques l'impact du fer sur les différents équilibres impliquant les espèces azotées. Cette étude se base sur les travaux menés indépendamment par Sicsic [3] et Tcharkhtchi [8]. Les composés azotés qui ont été retenus sont ceux qui composent *a priori* le milieu nitrique concentré [3]. Les degrés d'oxydation présents varient entre +V et +I. A ces composés azotés s'ajoutent aux calculs l'eau, le proton, le dioxygène ainsi que les valences +III et +II du fer, ces derniers faisant l'objet de cette étude. 15 espèces sont finalement retenues pour les calculs (15 inconnues) et sont présentées dans le **Tableau 15**.

**Tableau 15.** Espèces considérées pour le calcul thermodynamique de l'influence du fer sur les équilibres impliquant les espèces azotées en milieu nitrique 4 mol L<sup>-1</sup> à 25°C.

Espèces	Notation de l'inconnue	Coefficient d'activité	Constante de Henry associée
H <sup>+</sup>	X <sub>1</sub>	$\gamma_1$	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	X <sub>2</sub>	$\gamma_1$	
HNO <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	1	H <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> O	X <sub>4</sub>	$\gamma_4$	
HNO <sub>3</sub>	X <sub>5</sub>	$\gamma_5$	
NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	X <sub>6</sub>	1	
NO <sup>+</sup>	X <sub>7</sub>	1	
NO <sub>(g)</sub>	X <sub>8</sub>	1	H <sub>8</sub>
NO <sub>2(g)</sub>	X <sub>9</sub>	1	H <sub>9</sub>
N <sub>2</sub> O <sub>4(g)</sub>	X <sub>10</sub>	1	H <sub>10</sub>
N <sub>2</sub> O <sub>3(g)</sub>	X <sub>11</sub>	1	H <sub>11</sub>
N <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	X <sub>12</sub>	1	H <sub>12</sub>
O <sub>2(g)</sub>	X <sub>13</sub>	1	H <sub>13</sub>
Fe <sup>2+</sup>	X <sub>14</sub>	1	
Fe <sup>3+</sup>	X <sub>15</sub>	1	

Les équilibres pris en compte pour l'étude ont été choisis de telle sorte qu'ils représentent au mieux la réalité du milieu nitrique concentré, en particulier l'adsorption des NO<sub>x</sub> ainsi que les phénomènes d'ionisation, et qu'ils soient indépendants entre eux. Ces équilibres, décrits ci-dessous, ont déjà été mentionnés auparavant (cf. Chapitre 1). L'équilibre d'oxydo-réduction du couple Fe(III)/Fe(II) en milieu nitrique est également inclus.



L'expression des constantes d'équilibre en fonction des concentrations donne lieu à 10 équations. Elles sont identiques à celles données dans les références [3] (pages 44 et 45 pour les 9 premiers) et [8] (réaction R2.3' page 58, pour le dernier).

Le système modélisé considère un volume de liquide en équilibre avec un volume gazeux. Pour simplifier l'écriture du système, il est utile de définir le terme  $R_g$  par :

$$R_g = 1,013 \cdot \frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{V_g^E}{V_l^0} \quad (51)$$

où  $V_g^E$  correspond au volume gazeux à l'équilibre et  $V_l^0$  au volume liquide initial.

Dans la suite du développement, les termes  $C_a$ ,  $C_e$  et  $C_f$  seront respectivement attribués à la concentration initiale de HNO<sub>3</sub>, de H<sub>2</sub>O et de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Lors de cette étude, le fer est ajouté sous la forme d'un sel dont le contre-anion est considéré comme inerte électrochimiquement.



En s'appuyant sur les équilibres présentés précédemment, les équations de conservation de la matière pour chaque élément (N, O, H et Fe) ont été établies, de même que le bilan d'électroneutralité, pour obtenir 5 équations supplémentaires :

Conservation de l'azote :

$$x_5 + P_5R_g + x_2 + x_6 + x_3 \left(1 + \frac{R_g}{H_3}\right) + x_7 + (H_8 + R_g)x_8 + (H_9 + R_g)x_9 + 2(H_{10} + R_g)x_{10} + 2(H_{11} + R_g)x_{11} + 2(H_{12} + R_g)x_{12} = C_a \quad (52)$$

Conservation de l'oxygène :

$$3x_5 + 3P_5R_g + 3x_2 + 2x_6 + 2x_3 \left(1 + \frac{R_g}{H_3}\right) + x_7 + x_4 + P_4R_g + (H_8 + R_g)x_8 + 2(H_9 + R_g)x_9 + 4(H_{10} + R_g)x_{10} + 3(H_{11} + R_g)x_{11} + (H_{12} + R_g)x_{12} + 2(H_{13} + R_g)x_{13} = 3C_a + C_e \quad (53)$$

Conservation de l'hydrogène :

$$x_1 + x_5 + P_5R_g + x_3 \left(1 + \frac{R_g}{H_3}\right) + 2x_4 + 2P_4R_g = C_a + 2C_e \quad (54)$$

Conservation du fer :

$$x_{14} + x_{15} = C_f \quad (55)$$

Et enfin, le bilan d'électroneutralité :

$$x_2 = x_1 + x_6 + x_7 - x_{14} \quad (56)$$

De manière similaire à Sicsic [3], la résolution du système de 15 équations à 15 inconnues a été simplifiée analytiquement afin de se limiter aux 5 équations de conservation. La résolution de ce système a été effectuée numériquement en utilisant l'outil Scilab.

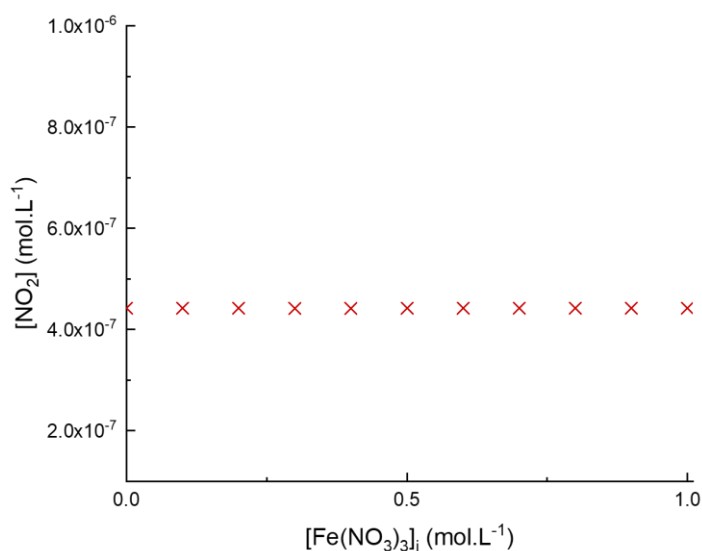
## I.2. Résultats

La résolution a permis de calculer la teneur en NO<sub>2</sub> dans la solution en fonction de la concentration initiale en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**Figure 35**). Ainsi, on observe que la teneur en NO<sub>2</sub> est indépendante de [Fe(III)].

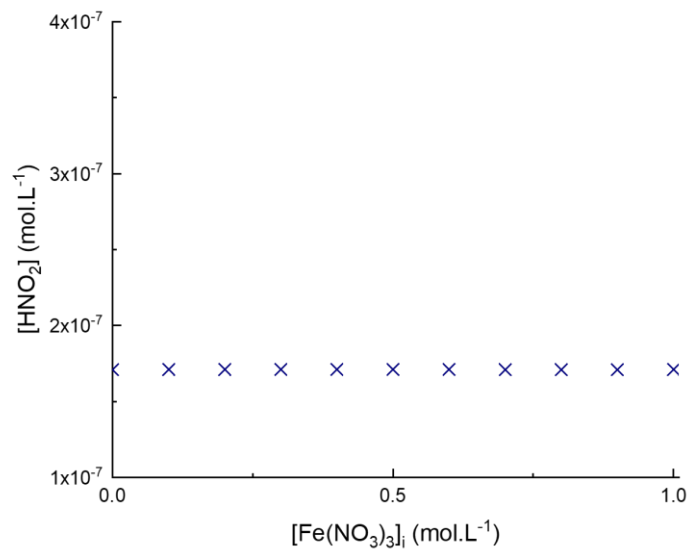
Les calculs montrent également que l'augmentation de la concentration initiale en Fe(III) n'a pas d'influence sur la teneur en HNO<sub>2</sub> (**Figure 36**).

Ces deux espèces (NO<sub>2</sub> et HNO<sub>2</sub>) ont spécifiquement été étudiées car il s'agit des espèces réduites de l'acide nitrique qui peuvent être le plus probablement observées en milieu acide nitrique 4 mol L<sup>-1</sup>. Cependant, pour avoir une vision globale de l'impact du Fe(III) sur les équilibres en solution, son influence a également été étudiée pour un grand nombre d'espèces azotées (**Figure 37**). On observe que l'ajout de Fe(III) en solution n'a pas d'impact sur les équilibres lorsque l'on considère une solution initiale d'acide nitrique 4 mol L<sup>-1</sup> à 25 °C.

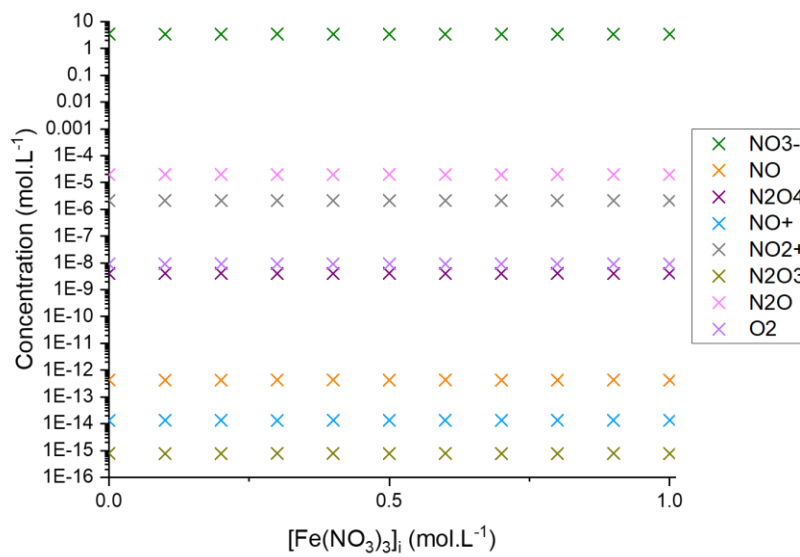
Enfin, une simulation des teneurs en Fe(III) et Fe(II) en solution en fonction de la concentration initiale en Fe(III) est réalisée (**Figure 38**). Cette dernière permet de montrer que c'est la valence +III du fer qui prédomine en solution acide nitrique 4 mol L<sup>-1</sup> à 25 °C.



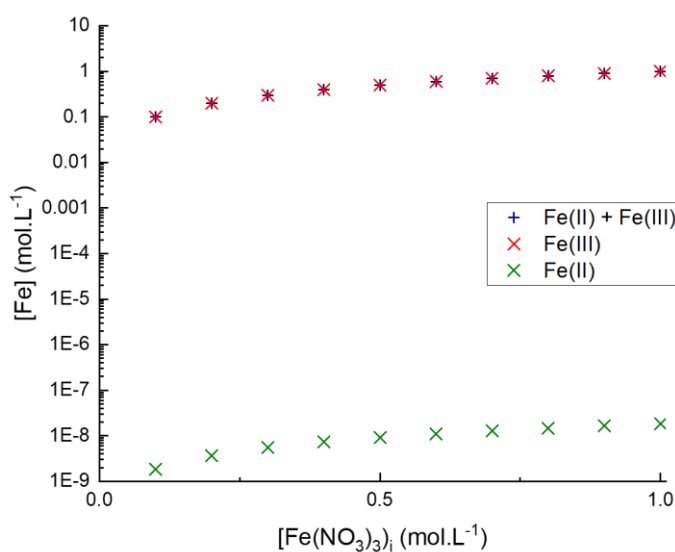
**Figure 35.** Évolution de la concentration en NO<sub>2</sub> en fonction de la concentration initiale en Fe(III) dans HNO<sub>3</sub> 4 mol L<sup>-1</sup> à 25 °C.



**Figure 36.** Évolution de la concentration en  $\text{HNO}_2$  en fonction de la concentration initiale en  $\text{Fe(III)}$  dans  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figure 37.** Évolution de la concentration d'espèces azotées en fonction de la concentration initiale en  $\text{Fe(III)}$  dans  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figure 38.** Évolution des concentrations en Fe(III) et Fe(II) en fonction de la concentration initiale en Fe(III) dans HNO<sub>3</sub> 4 mol L<sup>-1</sup> à 25 °C.

## II. Mise en évidence expérimentale

La partie chimie des solutions basée sur l'analyse des équilibres thermodynamiques a permis de montrer l'évolution de la concentration de certaines espèces azotées en fonction de la teneur en Fe(III) et l'évolution des concentrations en Fe(II) et en Fe(III) en fonction de [Fe(III)] initialement introduit en solution. Cette étude va nous permettre d'expliquer l'influence du Fe(III) sur l'évolution du potentiel de solution et sur les analyses Raman que nous présentons dans les parties suivantes.

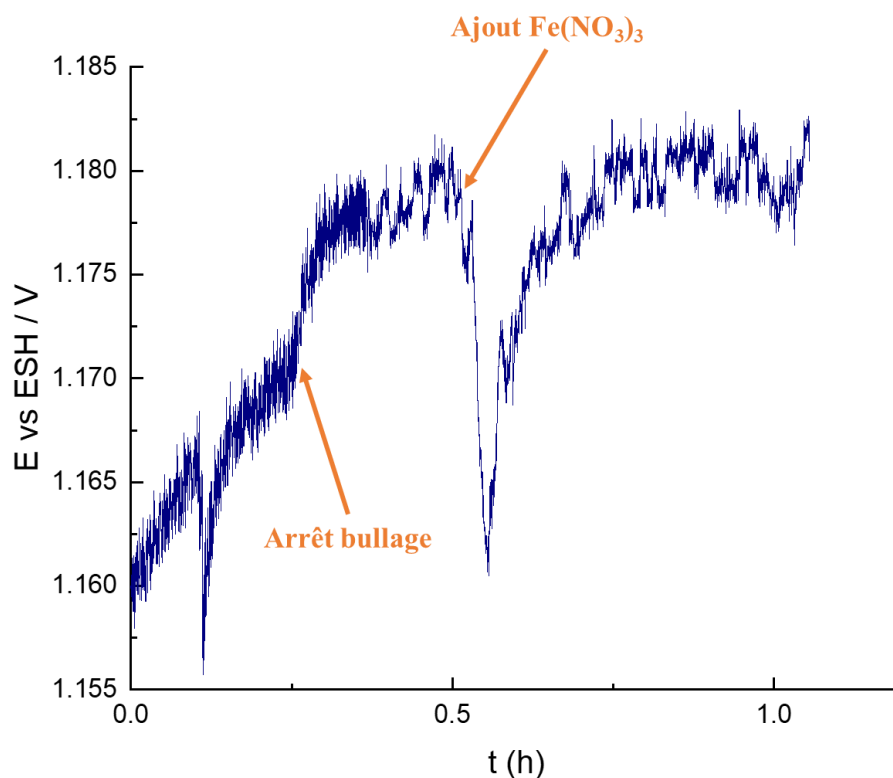
### II.1. Étude du potentiel d'équilibre en solution

L'objectif est d'étudier l'influence de la présence de Fe(III) en solution sur les équilibres chimiques de la solution d'acide nitrique concentrée. Pour cela, un suivi du potentiel d'équilibre de la solution sur électrode inerte (or) est réalisé en fonction du temps, essai au cours duquel un ajout de Fe(III), sous forme Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, est effectué après stabilisation du signal en milieu nitrique seul. Pour rappel, le potentiel d'équilibre correspond au potentiel pris par l'électrode de travail, imposé par le milieu laissé à l'abandon. Dans le cas d'une solution d'acide nitrique concentrée, il est rappelé avec le **Tableau 1** que de multiples espèces sont présentes en solution. Cependant, il est d'usage de considérer que c'est le couple HNO<sub>3</sub>/HNO<sub>2</sub> ( $E_{HNO_3/HNO_2}^0 = 0,934 \text{ V/ESH}$  à 25 °C dans l'eau) qui impose le potentiel d'équilibre [74]. En s'appuyant sur l'équation (47), l'expression de la loi de Nernst considérée correspond à :

$$E = E_{HNO_3/HNO_2}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{a_{HNO_3} \cdot a_{H^+}^3}{a_{HNO_2} \cdot a_{H_2O}} \right) \quad (57)$$

La **Figure 39** permet de se rendre compte que, instantanément après l'ajout de nitrates de Fe(III), le potentiel d'équilibre chute brutalement de manière significative (20 mV). Cette chute est suivie d'une augmentation progressive de ce potentiel pour revenir se stabiliser à la valeur initiale. Ce résultat indique que l'ajout de Fe(III) en solution a un impact sur les équilibres chimiques en solution. En effet, l'ajout de Fe(III) en solution provoque une chute du potentiel d'équilibre qui est associée à l'augmentation de la teneur en HNO<sub>2</sub> (équations (38)-(39)). Si l'on considère l'équilibre (34), l'ajout de Fe(III) déplacerait celui-ci en favorisant la formation de HNO<sub>2</sub>. Ces résultats ne sont pas cohérents avec l'étude thermodynamique réalisée qui montre que la concentration en HNO<sub>2</sub> est indépendante de la teneur en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. L'explication est donc probablement d'ordre cinétique.

La remontée progressive du potentiel peut s'expliquer par un équilibre qui s'effectue entre la phase liquide et la phase gaz qui a tendance à décomposer HNO<sub>2</sub> en NO, NO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (réactions (9) et (10)).



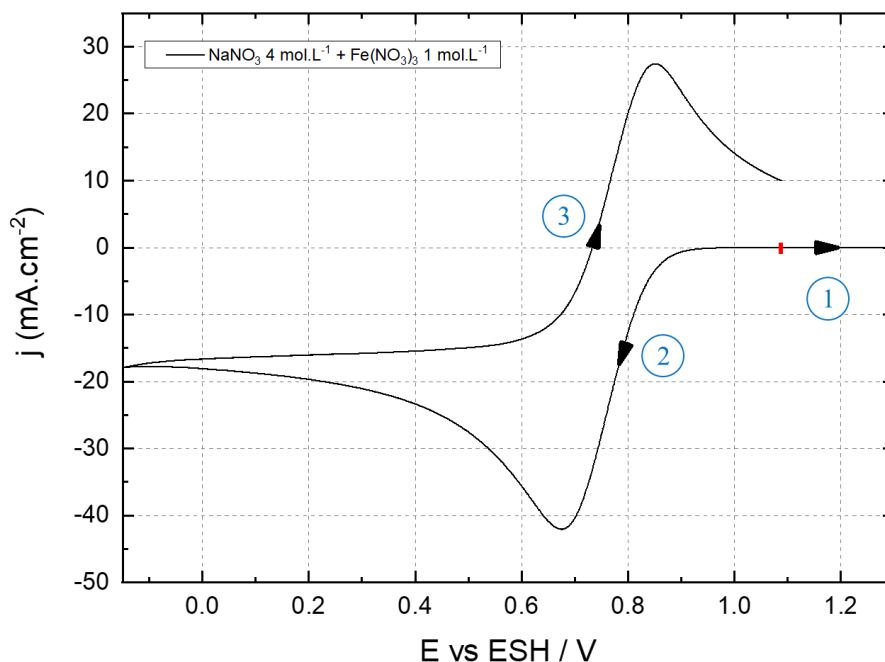
**Figure 39.** Suivi de potentiel d'une électrode d'or en fonction du temps après un ajout en solution de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 5.10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. T = 25 °C.

## II.2. Étude par $\mu$ -spectroscopie Raman du milieu

L'utilisation de la  $\mu$ -spectroscopie Raman va permettre de mettre en évidence la présence d'espèces provenant de la réduction de  $\text{HNO}_3$ . Dans un premier temps, il est nécessaire de montrer que dans ces conditions, le nitrate de Fe(III) utilisé ne contient pas d'impuretés en Fe(II), ou *a minima* que dans les conditions initiales, il n'y a pas de Fe(II) en solution. Ce résultat est cohérent avec l'étude thermodynamique présentée plus tôt dans le chapitre qui montre la prédominance de la valence +III en milieu acide nitrique 4 mol L<sup>-1</sup>.

Une courbe j-E obtenue par voltammétrie cyclique dans une solution de  $\text{NaNO}_3$  4 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  1 mol L<sup>-1</sup> à 25 °C a donc été réalisée (**Figure 40**). On observe que le potentiel de départ, correspondant au potentiel redox de la solution, est décalé vers les potentiels anodiques par rapport à la valeur connue du potentiel redox du couple Fe(III)/Fe(II) ( $E^0_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0,77$  V/ESH) [40]. Cela signifie, en considérant l'équation de Nernst, que la valence + III du fer est prédominante en solution. Un pic de réduction est observé au balayage aller, suivi d'un pic d'oxydation au balayage retour. La comparaison des intensités de pics obtenues indique que le système n'est pas irréversible. Cependant, l'écart entre les deux potentiels de pic étant supérieur à 60 mV montre la quasi-réversibilité du système redox Fe(III)/Fe(II) dans le milieu considéré.

Dans cet essai, le balayage de potentiel est démarré vers les potentiels anodiques. Si des impuretés en Fe(II) sont présentes dans le nitrate de Fe(III) utilisé, le pic d'oxydation correspondant devrait être observé au départ de la courbe, **Figure 40**. L'absence de ce pic d'oxydation permet de confirmer que la valence majoritairement présente en solution dans les conditions initiales est le Fe(III). Ceci est cohérent avec l'étude thermodynamique présentée précédemment.

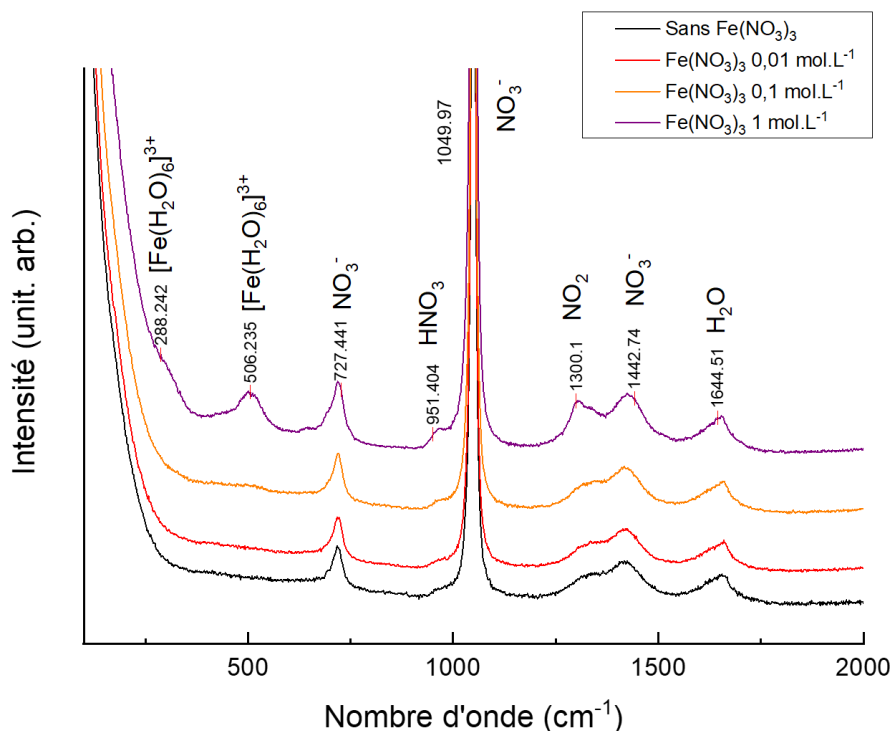


**Figure 40.** Courbe  $j$ - $E$  obtenue par voltammétrie cyclique sur électrode d'or d'une solution de  $\text{NaNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Le potentiel de départ est indiqué par un marqueur rouge.

Des solutions d'acide nitrique concentrées ( $4 \text{ mol L}^{-1}$ ) à différentes teneurs en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (de  $0$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) ont été analysées par  $\mu$ -spectroscopie Raman et le résultat obtenu est présenté sur la **Figure 41**. Les courbes ont été déplacées arbitrairement selon l'axe  $y$  pour mieux visualiser leur évolution. La courbe noire, correspondant à une solution d'acide nitrique  $4 \text{ mol L}^{-1}$  sans fer, présente les pics caractéristiques attendus en spectroscopie Raman pour un milieu nitrique [21, 74-77]. Les bandes observées à  $727 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1050 \text{ cm}^{-1}$  et  $1442 \text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées à l'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$ . Elles correspondent à la déformation non plane  $\nu_4$ , l'élongation asymétrique  $\nu_1$  et l'élongation asymétrique  $\nu_3$  de l'anion, respectivement. La bande observée à  $1644 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à un mode de vibration de la molécule de  $\text{H}_2\text{O}$  (la rotation d'angle symétrique  $\nu_2\text{-A}_1$ ) [77]. Pour la solution d'acide nitrique pure, on observe également deux épaulements, plus ou moins importants, à  $951 \text{ cm}^{-1}$  et  $1300 \text{ cm}^{-1}$  attribués à  $\text{HNO}_3$  (non dissocié) et  $\text{NO}_2$ , respectivement [21, 74-77].

Aucun effet significatif de l'ajout de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  n'est observé sur les spectres Raman pour des teneurs inférieures à  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Pour une concentration supérieure, deux phénomènes peuvent être observés sur le spectre Raman. Pour des nombres d'ondes de  $288 \text{ cm}^{-1}$  et  $506 \text{ cm}^{-1}$ , des pics apparaissent et sont associés à la formation de complexes d'hydrates de  $\text{Fe}(\text{III})$  [78]. Le sel de  $\text{Fe}(\text{III})$  étant ajouté sous forme de nitrate, il apparaît que le sel se dissocie majoritairement en solution pour former des complexes hydrates plutôt que des complexes de nitrates. Ceci est cohérent avec la littérature qui montre que les complexes nitrates ne se forment pas majoritairement [79].

De plus, l'épaule observé en solution acide nitrique pur à  $1300\text{ cm}^{-1}$  (associé à  $\text{NO}_2$ ) se démarque clairement pour des teneurs en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  importantes. Cela voudrait dire que le ratio  $\text{NO}_2/\text{NO}_3^-$  évolue vers la formation de  $\text{NO}_2$  [21, 74]. Cette observation rejoint la conclusion de la partie précédente qui est que l'ajout de nitrate de Fe(III) en solution favorise la formation d'espèces réduites de l'acide nitrique comme  $\text{HNO}_2$  ou  $\text{NO}_2$ . Il faut néanmoins garder à l'esprit qu'il est possible que d'autres espèces azotées soient impactées par l'ajout de Fe(III) en solution, mais que la technique utilisée ne permet pas d'observer ces phénomènes.



**Figure 41.** Spectres Raman de solutions d'acide nitrique concentrées avec différentes teneurs en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (de 0 à  $1\text{ mol L}^{-1}$ ).

Nous nous sommes également assurés que la différence de spectre obtenue n'est pas due à l'augmentation de la concentration en nitrates dans la solution associée à l'ajout de nitrate de Fe(III). Par exemple, l'utilisation de nitrate de fer à  $1\text{ mol L}^{-1}$  induit une augmentation de la concentration de  $4\text{ mol L}^{-1}$  à  $7\text{ mol L}^{-1}$  en  $\text{NO}_3^-$  en solution.

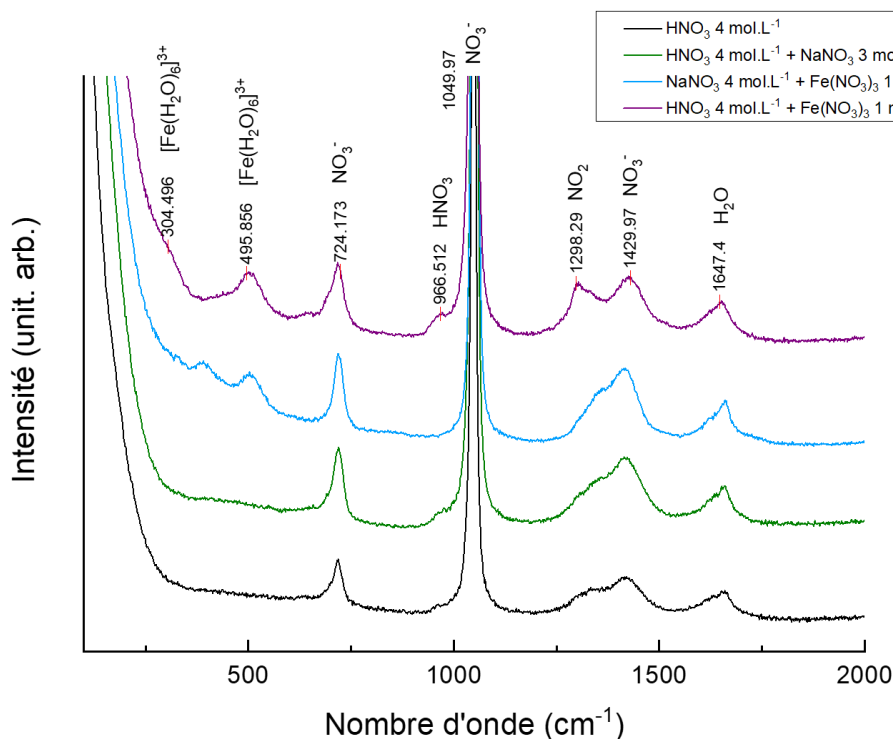
Pour cela, trois solutions différentes ont été analysées par spectroscopie Raman avec chacune une teneur équivalente de  $7\text{ mol L}^{-1}$  en  $\text{NO}_3^-$  (**Figure 42**) et comparées au spectre d'une solution nitrique à  $4\text{ mol L}^{-1}$  (courbe noire). Le spectre violet de la **Figure 42** correspond à une répétabilité du spectre de la solution d'acide nitrique concentrée avec  $1\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  présenté **Figure 41**, ce qui explique les légers décalages de nombre d'onde.

L'effet de l'augmentation d'une concentration en nitrate de  $4\text{ mol L}^{-1}$  à  $7\text{ mol L}^{-1}$  peut être analysée en comparant les spectres obtenus avec une solution d'acide nitrique concentrée



(courbe noire) et de nitrate de sodium (courbe verte). Les mêmes bandes y sont présentes, avec des intensités plus importantes pour les bandes correspondant aux nitrates ( $724\text{ cm}^{-1}$ ,  $1050\text{ cm}^{-1}$  et  $1430\text{ cm}^{-1}$ ). On note en particulier que la bande associée à  $\text{NO}_2$  ( $1300\text{ cm}^{-1}$ ) n'est pas significativement modifiée par l'ajout des nitrates.

Afin de confirmer que les bandes attribuées précédemment aux hydrates de Fe(III) soient réellement dues à la formation d'un complexe impliquant l'ion, une solution de  $\text{NaNO}_3$   $4\text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $1\text{ mol L}^{-1}$  a été analysée (courbe bleue - **Figure 42**). On constate effectivement l'apparition d'une bande à  $496\text{ cm}^{-1}$  et d'un léger épaulement à  $304\text{ cm}^{-1}$ , liés à la formation d'un complexe hydraté du Fe(III). De plus, la bande attribuée à la formation de  $\text{NO}_2$  vers  $1300\text{ cm}^{-1}$  apparaît sous forme d'épaulement. Cela indique que nous avons bien un ratio  $\text{NO}_2/\text{NO}_3^-$  qui évolue en présence de Fe(III) en solution nitrique pour déplacer l'équilibre vers la formation de  $\text{NO}_2$ .



**Figure 42.** Influence de la teneur en nitrate sur les spectres Raman.

On note que le changement de spectre est observé uniquement pour une concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  de  $1\text{ mol L}^{-1}$ , concentration maximale étudiée. Cependant, on peut supposer qu'à des concentrations moins importantes, l'effet du Fe(III) sur les équilibres en solution est similaire à celui observé aux fortes concentrations. La sensibilité du spectromètre Raman ne permettait pas d'observer l'évolution des équilibres pour les concentrations plus faibles en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Cette information s'avérera essentielle lorsqu'il faudra proposer un mécanisme autocatalytique de réduction du milieu nitrique incluant l'influence du fer.

**Conclusion :** L'étude thermodynamique par des calculs qui intègrent les différentes espèces azotées permet dans un premier temps de montrer que l'ajout de Fe(III) en solution n'a pas d'influence sur les équilibres en solution. Les calculs permettent également de mettre en évidence que la valence prédominante du fer dans le milieu acide nitrique 4 mol L<sup>-1</sup> correspond à la valence +III. Les essais de suivi de potentiel de la solution et les mesures Raman montrent néanmoins que l'ajout de Fe(III) en solution génère des espèces réduites de l'acide nitrique comme NO<sub>2</sub> et possiblement HNO<sub>2</sub>. En première approche, ce résultat peut apparaître inattendu sur le plan thermodynamique : l'acide nitrique est en apparence réduit par le Fe(III), mais le Fe(III) ne peut lui-même pas être oxydé. Cette approche simpliste n'intègre pas le fait que le milieu nitrique est complexe et contient de nombreuses sous-espèces réduites (cf. chapitre I). La combinaison entre calculs thermodynamiques et essais expérimentaux a permis de montrer que le déplacement de cet équilibre ne s'explique pas uniquement par la thermodynamique, mais que la cinétique joue également un rôle.



Chapitre 5 – Rôle du Fe(III) sur les  
mécanismes de réduction en milieu  $\text{HNO}_3$   
sur électrode d'or

L'état de l'art ainsi que les essais d'immersion présentés dans le Chapitre 3, ont montré que la présence de Fe(III) accélère la corrosion des aciers inoxydables, principalement en accélérant les processus cathodiques. L'approche thermodynamique en solution proposée dans le Chapitre 4 ne permet pas à elle seule d'expliquer les choses. Ainsi nous nous sommes concentrés sur les aspects cinétiques dans ce chapitre. De façon à simplifier les choses dans ce système complexe, nous avons cherché à nous affranchir dans un premier temps des aspects anodiques. Ainsi dans ce chapitre, seule la cinétique des mécanismes cathodiques est étudiée sur électrode inerte (or).

Cette partie a donc pour but de répondre aux différentes questions concernant le rôle du Fe(III) à savoir : l'accélération de la corrosion d'un acier inoxydable en présence de Fe(III) est-elle principalement due à la réduction directe du Fe(III) à la surface du matériau ? Ou bien serait-ce l'oxydation du Fe(II) par réduction du milieu nitrique ? Cette oxydation entrainerait-elle alors la formation d'espèces azotées faisant partie du mécanisme autocatalytique de réduction de HNO<sub>3</sub>, qui serait majoritairement à l'origine de cette accélération ? Si tel est le cas, quelles étapes de ce mécanisme sont impactées ? Après avoir répondu à ces questions sur la nature de l'impact du Fe(III) dans la partie I, un mécanisme sera proposé dans la partie II puis modélisé dans une dernière partie.

## ***I. Rôle du Fe(III) sur les mécanismes de réduction en milieu HNO<sub>3</sub>***

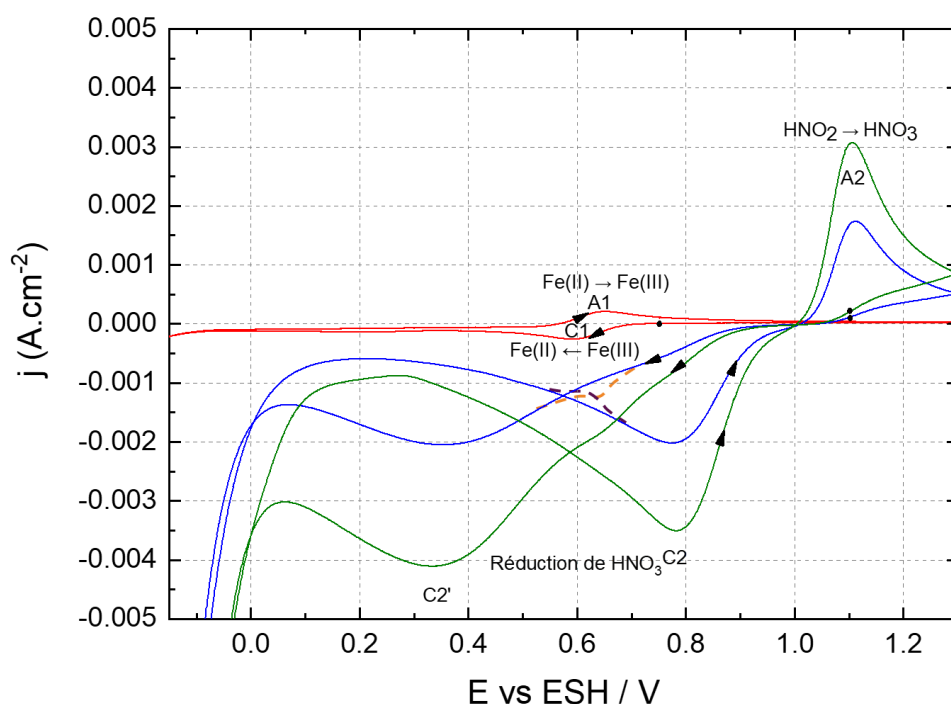
L'objectif de cette partie est de déterminer la nature de l'impact du Fe(III) en solution sur les mécanismes de réduction en milieu HNO<sub>3</sub>. Pour cela, la technique de voltammétrie cyclique est principalement utilisée sur électrode d'or. Comme certains mécanismes en jeu (notamment les aspects catalytiques de la réduction du milieu nitrique) peuvent être limités par le transport en solution, il a été utile de travailler sur électrode statique (§ I.1) ou tournante (§ I.2). Cette seconde configuration va permettre d'identifier l'étape limitante des mécanismes réactionnels proposés en présence de Fe(III), mais également de déterminer des constantes cinétiques intrinsèques au système chimique étudié.

### **I.1. Influence du Fe(III) sur les mécanismes de réduction de HNO<sub>3</sub> sur électrode statique d'or**

#### **I.1.1. Mise en évidence de la nature de l'influence du Fe(III) sur les mécanismes de réduction en milieu HNO<sub>3</sub>**

Afin de déterminer quelle est la nature de l'effet du Fe(III) sur les mécanismes de réduction en milieu HNO<sub>3</sub>, des courbes j-E obtenues par voltammétrie cyclique ont été réalisées sur différents systèmes chimiques. Dans un premier temps, le système H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> + Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 2,5.10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> a été étudié pour isoler la réponse électrochimique du couple redox Fe(III)/Fe(II), l'acide sulfurique étant électrochimiquement inerte sur la gamme de potentiels

considérée (**Figure 43**). La concentration de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  a été choisie pour avoir une concentration en proton total équivalente à une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$ . Sur cette même figure sont également superposées les courbes j-E obtenues par voltammétrie cyclique dans  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $5.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Pour ces mesures électrochimiques, le balayage aller s'est effectué vers les potentiels cathodiques.



**Figure 43.** Courbes j-E obtenues par voltammétrie cyclique de trois solutions sur électrode statique d'or (2 mm de diamètre) :  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$   $2,5.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (rouge),  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  (bleue) et  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $5.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (vert).  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 7<sup>ème</sup> cycle. Les points noirs indiquent le potentiel de départ et les flèches le sens de balayage.

La courbe rouge (**Figure 43**) représente la réponse électrochimique du couple redox  $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$  en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . A partir de cette courbe, son potentiel standard apparent a pu être déterminé ( $E^0 = 0,63 \text{ V/ESH}$ ). Celui-ci est déplacé vers les potentiels plus cathodiques par rapport au potentiel standard du couple  $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$  dans l'eau à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $E^0_{\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})} = 0,77 \text{ V/ESH}$ ) [40]. Ce décalage peut s'expliquer par la formation de possibles complexes dans les milieux utilisés et/ou par le fait que le milieu étudié ne soit pas de l'eau à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

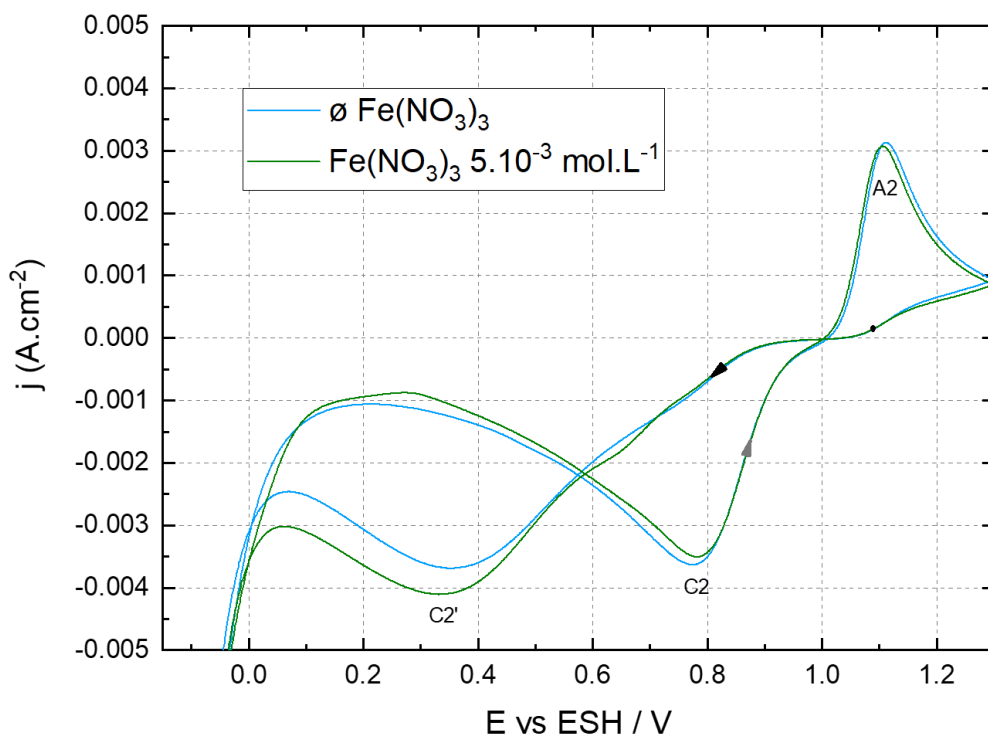
La réponse électrochimique de l'acide nitrique concentré seul est illustrée par la courbe bleue (**Figure 43**). Cette courbe présente deux vagues de réduction C2 et C2' associées à la réduction du milieu nitrique, et une vague d'oxydation, A2, correspondant à la ré-oxydation d'espèces réduites de l'acide nitrique lors de la courbe aller, comme par exemple  $\text{HNO}_2$  [7].

Bien que C2 et C2' soient associées à la réduction du milieu nitrique, les vagues de réduction correspondantes sont décalées en potentiel. Cette influence du sens de balayage sur la réponse électrochimique est caractéristique des réactions autocatalytiques de réduction du milieu nitrique, détaillées dans le Chapitre 1 par les mécanismes de Vetter et Schmid (cf. Chapitre 1 - équations (12) à (21)). Sur les courbes j-E, le caractère autocatalytique des réactions de réduction se traduit également par des aires des pics de réduction bien supérieures à celle du pic d'oxydation. Cela montre le côté irréversible d'au moins une des étapes du processus.

L'ajout de Fe(III) a ensuite été effectué dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$ . Si le Fe(III) n'avait pas de rôle catalytique sur le mécanisme de réduction de  $\text{HNO}_3$ , une additivité des courants correspondant aux courbes rouge et bleue devrait être également observée (**Figure 43**), comme illustré par les courbes en pointillés orange et mauve. Cependant, la réponse électrochimique obtenue montre une allure de courbe similaire à celle en milieu  $\text{HNO}_3$  seul, mais avec une augmentation significative des courants d'oxydation et de réduction. Ceci indique donc que le Fe(III) a un effet catalytique sur le mécanisme de réduction du milieu nitrique concentré. Afin de quantifier cet effet catalytique, la courbe bleue de la **Figure 43** a été multipliée par un facteur arbitraire de 1,8 et le résultat est présenté par la **Figure 44**. Suivant la zone de potentiel prise en compte pour faire correspondre les courbes bleue et verte, ce facteur peut varier de 1,8 à 2,05.

Sur la **Figure 44**, un épaulement est également observé à 0,63 V/ESH au balayage aller de la courbe verte (**Figure 43**), associé à la réduction directe du Fe(III). Cet épaulement a une faible amplitude au regard de l'augmentation du courant cathodique total engendré par l'ajout de Fe(III). Ainsi l'impact du Fe(III) est majoritairement d'accélérer les processus de réduction catalytique de l'acide nitrique dans ces conditions.

Sur la **Figure 44**, le pic d'oxydation du Fe(II) qui pourrait être attendu dans la zone 0,6 – 0,7 V/ESH n'est pas observable de façon évidente. Cela pourrait être dû soit au fait que le signal de l'oxydation est noyé dans le pic de réduction du milieu nitrique, soit au fait que le Fe(II) se ré-oxyde en solution en réagissant avec le milieu nitrique directement.



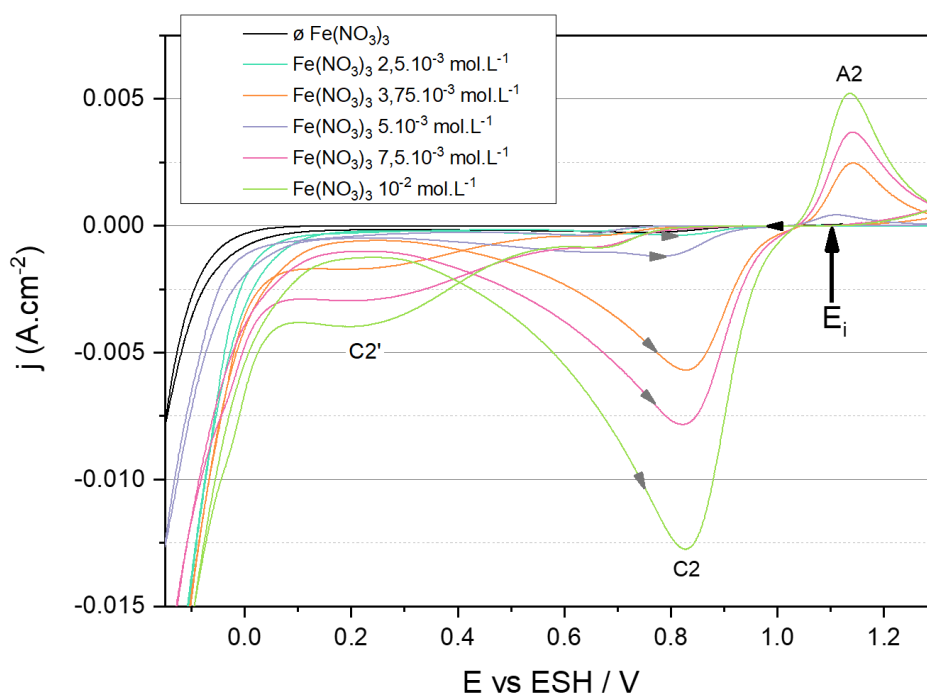
**Figure 44.** Comparaison entre la courbe j-E expérimentale obtenue par voltammétrie cyclique dans une solution  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $5.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (verte) et la courbe expérimentale obtenue par voltammétrie cyclique dans une solution de  $\text{HNO}_3$  et multipliée par un facteur égal à 1,8. Le potentiel de départ est indiqué par le point noir. Le balayage aller se fait vers les potentiels cathodiques.

### I.1.2. Influence de la concentration en Fe(III) sur les mécanismes de réduction de $\text{HNO}_3$

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de la concentration en Fe(III) sur le mécanisme catalytique de réduction de  $\text{HNO}_3$ .

La **Figure 45** présente les différents voltammogrammes obtenus pour les plus faibles concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  variant de 0 à  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , dans des solutions nitriques concentrées ( $4 \text{ mol L}^{-1}$ ) à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus montrent que la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  en solution a une influence non négligeable sur la réponse électrochimique.

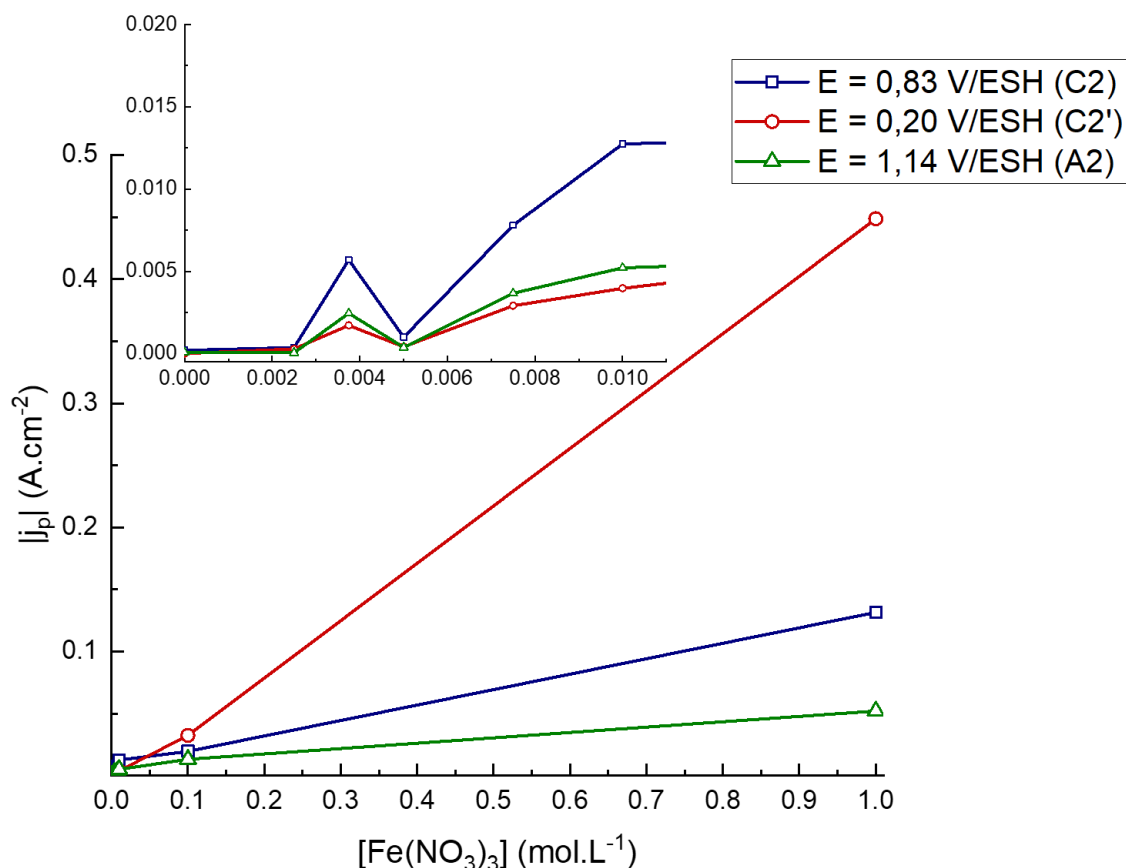




**Figure 45.** Courbes j-E obtenues par voltammétrie cyclique dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  avec différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (0 -  $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ). Électrode statique en or.  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 7<sup>ème</sup> cycle. Le balayage aller est indiqué par la flèche noire, tandis que le balayage retour est indiqué par les flèches grises.

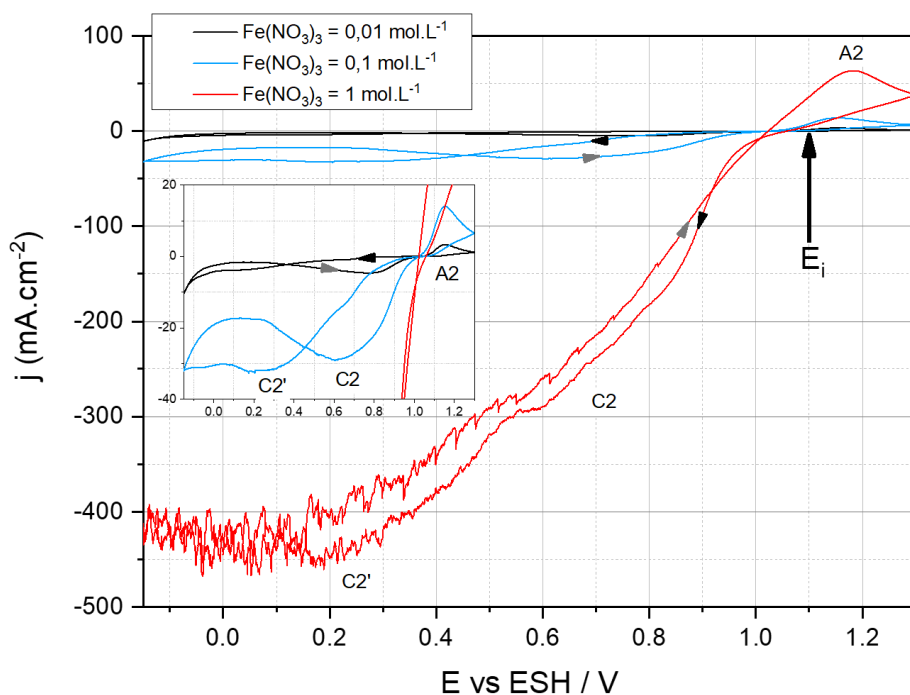
En partant du potentiel initial vers les potentiels cathodiques, le premier pic observé est le pic C2'. On voit ce dernier apparaître et sa valeur absolue de densité de courant globalement augmenter avec la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Il en est de même au balayage retour pour le pic de réduction C2. Enfin, le pic A2, associé à l'oxydation des espèces réduites de l'acide nitrique comme  $\text{HNO}_2$  [7] suit également une tendance similaire.

Les densités de courant de pic sont reportées sur la **Figure 46** en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , en incluant l'étude des fortes teneurs (présentée **Figure 47**). La relation entre le courant et la concentration n'est pas monotone, notamment pour les concentrations comprises entre  $3,75 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Ceci pourrait être associé à la nature complexe des réactions de réduction de  $\text{HNO}_3$  (cf. Chapitre 1).



**Figure 46.** Évolution des trois densités de courant de pic (en valeur absolue) en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

Les courbes  $j$ - $E$  obtenues par voltammétrie cyclique et présentées **Figure 47** illustrent l'impact des fortes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Pour les solutions avec des concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  de  $10^{-2}$  et  $10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , les courbes obtenues sont similaires à ce qui a pu être observé précédemment, avec les deux pics de réduction C2 et C2' associés à la réduction du milieu nitrique, ainsi que le pic d'oxydation A2, lié à l'oxydation de  $\text{HNO}_2$ . On observe également que pour une concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  de  $10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , le rapport d'intensité entre les pics C2' et C2 est plus important, que pour une concentration de  $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Cette tendance se confirme pour une teneur en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  de 1 mol  $\text{L}^{-1}$ , où le pic de réduction C2' est prédominant sur le signal en réduction. Cela indique donc qu'une concentration importante en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  en solution va majoritairement favoriser le mécanisme de réduction de  $\text{HNO}_3$  lié à la vague de réduction C2'.



**Figure 47.** Courbes j-E obtenues par voltammétrie cyclique dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  à différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (de  $10^{-2}$  à 1 mol  $\text{L}^{-1}$ ). Electrode statique en or.  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 7<sup>ème</sup> cycle. Le sens de balayage aller est indiqué par une flèche noire et le sens retour par une flèche grise.

Dans cette partie, nous avons montré que le  $\text{Fe}(\text{III})$  en solution avait le rôle de catalyseur sur le mécanisme de réduction de  $\text{HNO}_3$  concentré. Cependant le fait de travailler sur une électrode statique ne permet pas une bonne maîtrise des aspects hydrodynamiques, qui peuvent avoir une influence sur les cinétiques de réduction du milieu nitrique. Pour pallier cela, une étude sur électrode à disque tournant d'or a été réalisée.

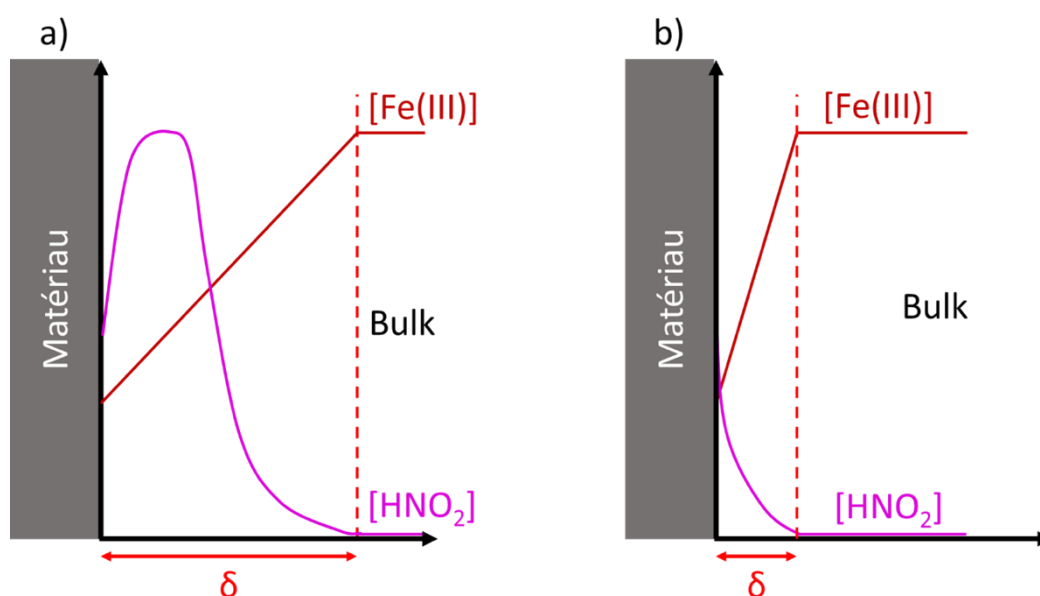
## I.2. Influence du $\text{Fe}(\text{III})$ sur le mécanisme de réduction de $\text{HNO}_3$ sur électrode à disque tournant en or

### I.2.1. Intérêt d'utiliser une électrode à disque tournant

Dans notre cas, l'intérêt de travailler avec une électrode à disque tournant est d'imposer des conditions hydrodynamiques maîtrisées au voisinage de l'électrode (et ainsi de contrôler l'apport et le départ des espèces réactives à la surface de l'électrode). Les processus de la réduction directe du  $\text{Fe}(\text{III})$  à la surface de l'électrode et la réduction autocatalytique de  $\text{HNO}_3$  étant affectés de manière différente par les conditions hydrodynamiques, nous allons nous en

servir pour discriminer ces deux processus. En supposant que nous sommes dans des conditions où la réduction directe du Fe(III) est limitée par le transfert de masse et où la réduction autocatalytique de HNO<sub>3</sub> est possible :

- ❖ Pour une faible vitesse de rotation, la couche limite de diffusion est plus épaisse. Ceci induit un faible gradient de concentration entre le matériau et le sein de la solution. Une accumulation des produits de réduction de HNO<sub>3</sub> peut se produire, favorisant l'autocatalyse liée à la réduction de HNO<sub>3</sub> (**Figure 48-a**). A l'inverse, la réduction directe du Fe(III) est défavorisée.
- ❖ Lorsque la vitesse de rotation est importante, la couche limite de diffusion est plus fine (**Figure 48-b**). Cette faible épaisseur induit un gradient de concentration élevé entre le matériau et au sein de la solution, qui favorise l'évacuation des produits de réduction de HNO<sub>3</sub> (défavorisant l'autocatalyse de la réduction de HNO<sub>3</sub>) et favorise la réduction directe du Fe(III).

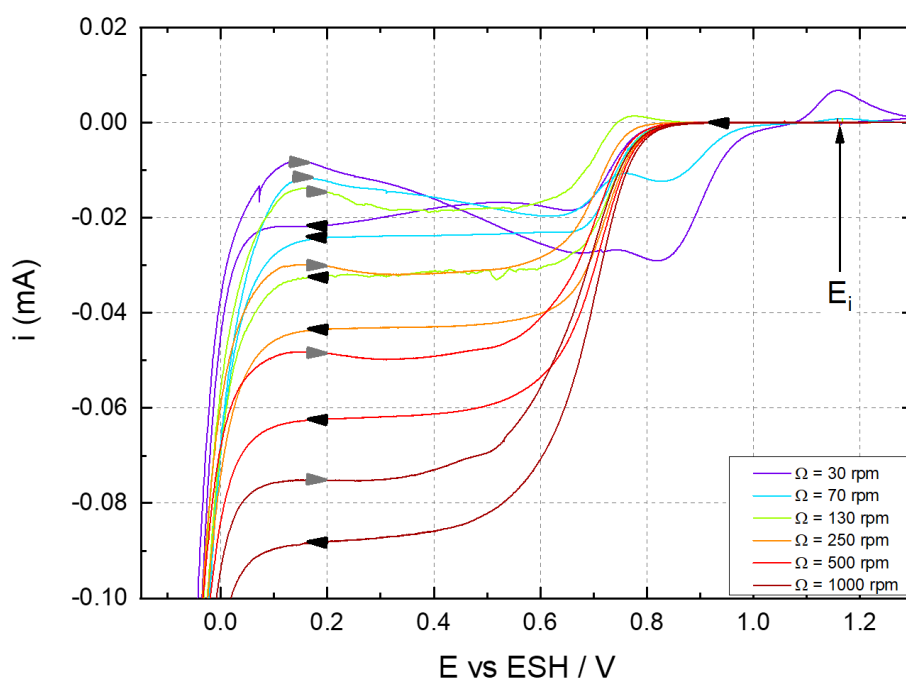


**Figure 48.** Schémas de la couche de diffusion et du profil de concentration des espèces pour des vitesses de rotation faibles (a) et élevées (b).

Cette approche permet d'isoler la réponse électrochimique du couple Fe(III)/Fe(II) en milieu nitrique. Cela permet ainsi de déterminer des paramètres de ce couple tels que le coefficient de diffusion du Fe(III) ou encore la constante cinétique standard de réduction du Fe(III), paramètres jusque-là absents de la littérature en milieu acide nitrique concentré. Ces données seront utiles à la modélisation du système globale, qui sera traitée en fin de chapitre.

### I.2.2. Influence de la vitesse de rotation sur les courbes j-E en milieu $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ et en présence de Fe(III)

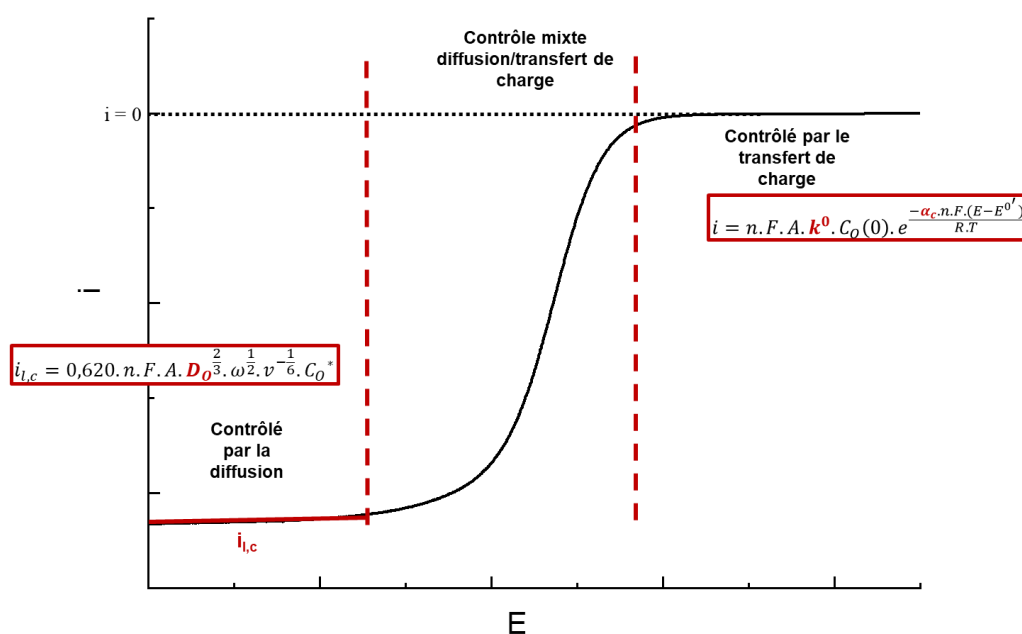
L'étude de la réponse électrochimique en fonction de la vitesse de rotation ( $\Omega$ ) de l'électrode de travail (**Figure 49**) permet de vérifier que deux phénomènes distincts prédominent en fonction de  $\Omega$ . Le résultat présenté correspond à une concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  de  $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , mais le résultat est similaire pour d'autres concentrations (cf. Annexe 2). Pour les faibles vitesses de rotation ( $\Omega < 130$  rpm) le mécanisme autocatalytique de réduction de  $\text{HNO}_3$  (pic obtenu dans la gamme de potentiel  $0,65 < E$  (V/ESH)  $< 1,05$  au balayage retour, associé à un pic de ré-oxydation des espèces réduites au-delà de 1,1 V/ESH) est observé. En revanche, pour des vitesses de rotation plus élevées ( $\Omega \geq 130$  rpm), seule la réduction du Fe(III) en Fe(II) est observée (présence d'un plateau dans la gamme de potentiels  $0,20 < E$  (V/ESH)  $< 0,40$ ). L'allure de la courbe j-E obtenue dépend donc de l'étape limitante (transfert électronique ou diffusion), pilotée par la vitesse de rotation. Ce plateau de courant commence à être observé sur le balayage aller de la courbe obtenue pour une vitesse de rotation de 70 rpm. La coexistence de deux mécanismes prédominants suivant le potentiel et la vitesse de rotation a donc été déterminée.



**Figure 49.** Courbes j-E obtenues par voltammétrie cyclique d'une solution de  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  pour différentes vitesses de rotation de l'électrode d'or.  $v = 20$   $\text{mV s}^{-1}$ ,  $T = 25$   $^\circ\text{C}$ , 1<sup>er</sup> cycle. Les flèches noires indiquent l'aller, tandis que les flèches grises indiquent le retour.

### I.2.3. Détermination de paramètres cinétiques caractéristiques du Fe(III) en milieu nitrique

La détermination des paramètres cinétiques (coefficient de diffusion et constante de vitesse standard) peut se faire par voltammétrie linéaire, à la condition que la vitesse de rotation de l'électrode soit suffisamment importante pour avoir un palier de diffusion, comme présenté sur la **Figure 50**, et ainsi limiter l'autocatalyse de la réduction du milieu nitrique. Le coefficient de diffusion peut être déterminé à partir de l'équation de Levich dans le domaine contrôlé par la diffusion, tandis que la constante de vitesse standard se détermine à partir de l'équation de Butler-Volmer dans le domaine où la réaction est contrôlée par le transfert de charge.



**Figure 50.** Schéma explicatif de la façon d'interpréter une voltammétrie linéaire pour la détermination de paramètres cinétiques.

#### I.2.3.1. Détermination du coefficient de diffusion du Fe(III) en milieu $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ à 25 °C

Afin de déterminer le coefficient de diffusion du Fe(III) dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$ , on suppose que le palier de courant observé sur la **Figure 50** correspond à un palier de diffusion. Ainsi, le courant limite de réduction doit vérifier l'équation de Levich lorsque l'on considère un échange électronique simple [80] :

$$i_{l,c} = 0.62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D_O^{\frac{2}{3}} \cdot \Omega^{\frac{1}{2}} \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot C_O^* \quad (58)$$

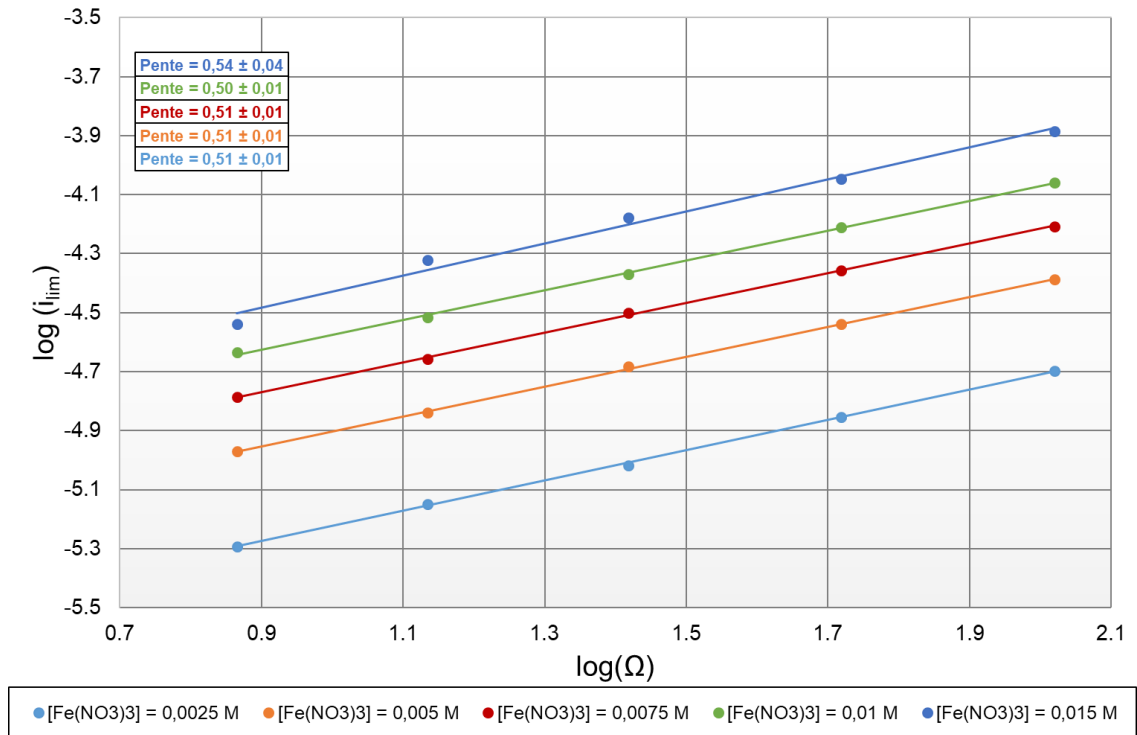
où  $i_{l,c}$  est l'intensité de courant limite de réduction (A),  $n$  le nombre d'électrons échangés,  $F$  la constante de Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>),  $A$  la surface de l'électrode utilisée (cm<sup>2</sup>),  $D_O$  le coefficient de diffusion de l'espèce oxydante (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>),  $\Omega$  la vitesse de rotation de l'électrode (rad s<sup>-1</sup>),  $\nu$  la viscosité cinématique de l'électrolyte support (0,01 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> [81]) et  $C_O^*$  la concentration en espèces oxydantes dans la solution (mol cm<sup>-3</sup>). En exprimant le logarithme de l'intensité limite de réduction en fonction du logarithme de la vitesse de rotation (équation (59)), il est possible de déterminer si le système est limité par la diffusion. Cette hypothèse est validée si la pente de la droite obtenue vaut 0,5.

$$\log(i_{l,c}) = \log\left(0,620 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D_O^{\frac{2}{3}} \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot C_O^*\right) + \frac{1}{2} \log(\Omega) \quad (59)$$

La représentation **Figure 51** illustre le tracé  $\log(i_{l,c}) = f(\log(\Omega))$  pour différentes concentrations en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Les résultats obtenus indiquent, pour chaque concentration, une pente de droite proche de 0,50. Ceci confirme donc que l'équation de Levich permet de déterminer le coefficient de diffusion, que l'on évalue selon :

$$D_O = \frac{\frac{2}{3} \sqrt{10^b}}{\sqrt{0,620 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot C_O^*}} \quad (60)$$

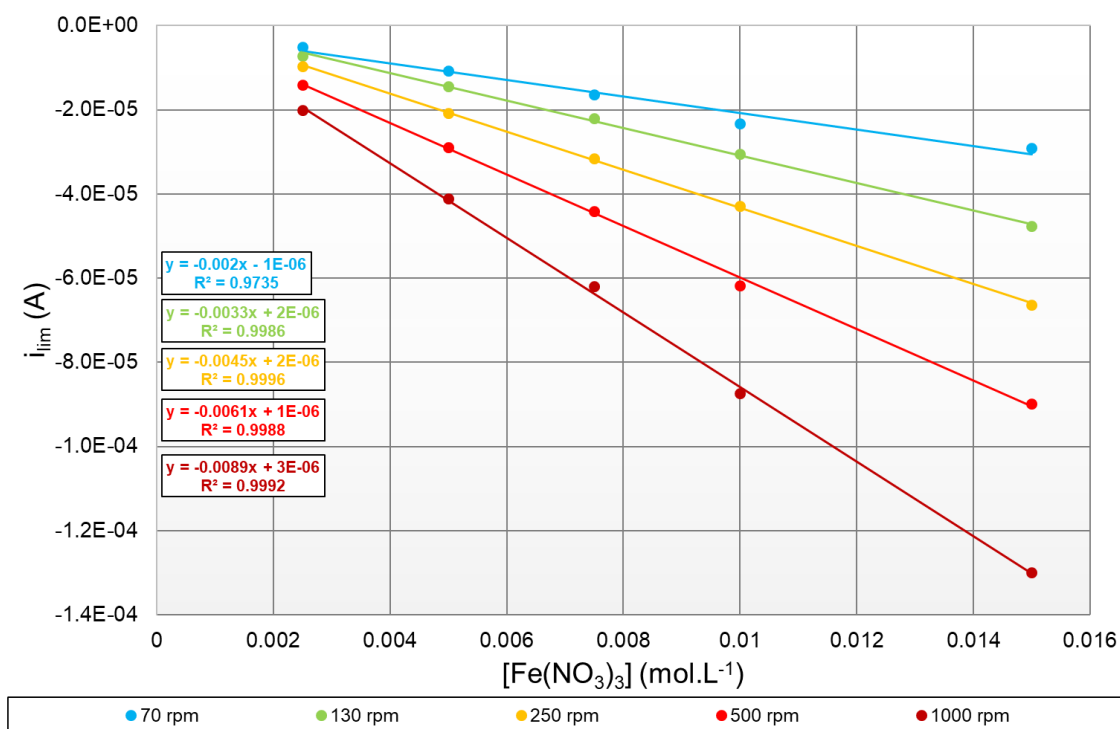
où  $b$  est l'ordonnée à l'origine de l'équation de droite (59).



**Figure 51.** Représentation du logarithme du courant limite de réduction en fonction de la vitesse de rotation

Ces résultats permettent d'obtenir un coefficient de diffusion moyen  $D_{\text{Fe(III)}} = (2,5 \pm 0,2) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  dans  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . De plus, le tracé de l'évolution du courant limite en fonction de la teneur en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (**Figure 52**) permet d'observer qu'une linéarité existe entre les deux paramètres, sur la gamme de concentrations et de potentiels étudiée. Cette information permet de s'assurer que le régime est exclusivement diffusionnel sur toute la gamme d'étude.





**Figure 52.** Évolution du courant limite de réduction en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , pour différentes vitesses de rotation de l'électrode en or. Gamme de potentiels : 0,20 à 0,40 V/ESH.

Le **Tableau 16** résume l'ensemble des valeurs des coefficients de diffusion de Fe(III) en milieu nitrique concentré déterminées pour les différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  étudiées. Etant déterminé pour la première fois en milieu nitrique, il n'y pas d'équivalent dans la littérature. La comparaison a donc été faite avec les valeurs obtenues dans un acide proche (acide sulfurique). Le **Tableau 16** montre que les valeurs sont globalement du même ordre de grandeur mais présentent une dispersion probablement liée aux méthodes et aux conditions expérimentales.

Pour s'affranchir de la variabilité due aux conditions expérimentales, une étude en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a été réalisée dans les mêmes conditions. Ainsi, le **Tableau 17** compare la moyenne des valeurs obtenues dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$ , pour différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , à celles obtenues pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  +  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$   $10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . On observe que les valeurs du coefficient de diffusion dans  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sont sensiblement les mêmes.

**Tableau 16.** Coefficients de diffusion du Fe(III) déterminés expérimentalement et cités dans la littérature, à 25 °C.

<b>Ce travail</b>				
Électrode de travail	[Fe(III)] (mol L <sup>-1</sup> )	Électrolyte (mol L <sup>-1</sup> )	$D_{Fe(III)}$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	
	$2,5 \cdot 10^{-3}$		$2,4 \cdot 10^{-6}$	
	$5 \cdot 10^{-3}$		$2,6 \cdot 10^{-6}$	
Au	$7,5 \cdot 10^{-3}$	HNO <sub>3</sub> (4)	$2,7 \cdot 10^{-6}$	
	$1 \cdot 10^{-2}$		$2,9 \cdot 10^{-6}$	
	$1,5 \cdot 10^{-2}$		$2,2 \cdot 10^{-6}$	
<b>Littérature</b>				
Électrode de travail	[Fe(III)] (mol L <sup>-1</sup> )	Électrolyte (mol L <sup>-1</sup> )	$D_{Fe(III)}$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Référence
Au	$10^{-2}$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5)	$5,5 \cdot 10^{-6}$	[82]
Pt	$10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5)	$9,7 \cdot 10^{-6}$	[83]

**Tableau 17.** Comparaison des valeurs obtenues dans HNO<sub>3</sub> 4 mol L<sup>-1</sup> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> + Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>, à 25 °C.

Électrolyte	$D_{Fe(III)}$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
HNO <sub>3</sub> 4 mol L <sup>-1</sup>	$(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> + Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 10 <sup>-1</sup> mol L <sup>-1</sup>	$2,48 \cdot 10^{-6}$

### I.2.3.2. Détermination de la constante de vitesse standard, $k^0$ , caractéristique de la réduction de Fe(III) en Fe(II)

Dans un premier temps, il est nécessaire de caractériser la réversibilité du système étudié. Un système réversible doit obéir à l'équation (61) [80]. Ainsi, en traçant le potentiel en fonction de  $\log\left(\frac{i_{l,c}-i}{i}\right)$  le coefficient directeur de la droite obtenue doit être égal à  $\frac{R.T}{n.F} \cdot \ln(10) = 0,059 V$

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln(10) \cdot \log\left(\frac{i_{l,c}-i}{i}\right) \quad (61)$$

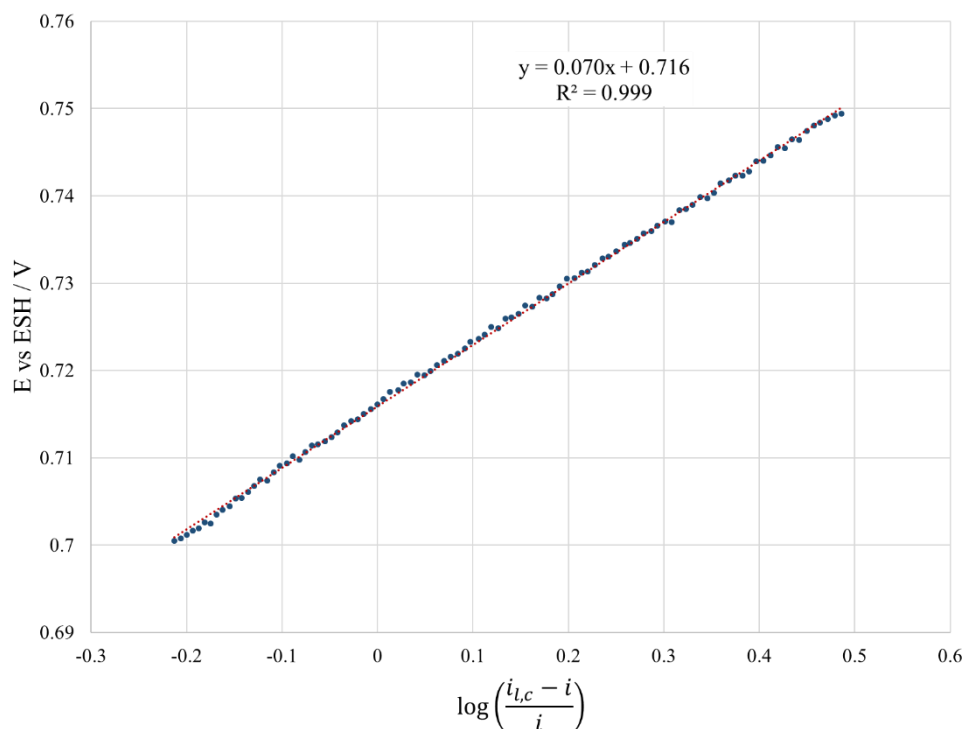
La **Figure 53**, illustrant le tracé de cette courbe, a permis de déterminer une pente de 0,070 V dans notre cas, ce qui est sensiblement différent du résultat attendu pour un système réversible. Ceci est le cas quelles que soient les conditions (vitesse de rotation et concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ). La différence observée est due à la non-réversibilité du système : le coefficient de transfert de charge cathodique ( $\alpha_c$ ) doit donc être pris en compte. Pour ces systèmes, la valeur du coefficient directeur suit l'expression (62) et permet de déterminer  $\alpha_c$ .

$$\text{coeff. directeur} = \frac{R.T}{\alpha_c \cdot n.F} \ln(10) \quad (62)$$

Le **Tableau 18** résume les valeurs des coefficients de transfert de charge cathodique ( $\alpha_c$ ), moyennés sur l'ensemble des concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  pour chaque vitesse de rotation.

On note que le coefficient de transfert de charge cathodique apparent évolue avec la vitesse de rotation de l'électrode, ce qui n'est pas attendu pour une réaction simple. On peut alors penser que plusieurs réactions de transfert de charge se déroulent simultanément ou successivement, qui sont impactées de manière différente par la vitesse de rotation de l'électrode. Compte-tenu de la discussion précédente (§ I.2.2), nous pouvons avancer que :

- ❖ A forte vitesse de rotation de l'électrode, la réduction du milieu nitrique est minimisée. La valeur de  $\alpha_c$  d'environ 0,5 doit donc correspondre majoritairement à la réaction de réduction du Fe(III).
- ❖ A plus faible vitesse de rotation, la réduction du milieu nitrique n'est plus négligeable. Les valeurs de  $\alpha_c$  proches de 0,9 doivent alors correspondre à un mixte entre les deux réductions simultanées.



**Figure 53.** Tracé du potentiel en fonction de  $\log\left(\frac{i_{lc}-i}{i}\right)$  pour une solution  $\text{HNO}_3$  4 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  5.10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, pour  $\Omega = 130$  rpm. T = 25 °C. En bleu les points expérimentaux et en rouge la régression linéaire.

**Tableau 18.** Valeurs de coefficient de transfert de charge cathodique obtenues pour différentes vitesses de rotation de l'électrode d'or dans  $\text{HNO}_3$  4 mol L<sup>-1</sup> + Fe(III) à 25 °C.

$\Omega$ (rpm)	$\alpha_c$
130	0,89 ± 0,05
500	0,68 ± 0,06
1000	0,52 ± 0,01

Après avoir tracé le potentiel en fonction de  $\log\left(\frac{i_{lc}-i}{i}\right)$ , pour plusieurs concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , aux trois vitesses de rotation, le coefficient directeur n'est jamais égal à 0,059 V, avec un coefficient de transfert de charge cathodique dépendant de la vitesse de rotation. Ce résultat montre que le système étudié est quasi-réversible dans  $\text{HNO}_3$  4 mol L<sup>-1</sup> à 25 °C pour des concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  allant de 2,5 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> à 1,5 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>. Il est alors possible de déterminer la constante de vitesse de la réaction  $k^0$ .

D'après la relation de Koutecky-Levich [84], dans le cas d'un système quasi-réversible sur électrode tournante, le courant s'exprime selon l'expression (63) :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{n.F.A(k_a.C_{R(\infty)} - k_c.C_{O(\infty)})} \cdot \left[ 1 + \frac{k_a.D_R^{-\frac{2}{3}} + k_c.D_O^{-\frac{2}{3}}}{0,62.v^{-\frac{1}{6}}\Omega^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (63)$$

où  $k_a$  et  $k_c$  sont les constantes de vitesse anodique et cathodique ( $\text{cm s}^{-1}$ ), respectivement.

Étant donné que le courant mesuré lors des expériences correspond uniquement au courant cathodique, l'équation (63) s'écrit suivant l'équation (64).

$$\frac{1}{i} = -\frac{1}{n.F.A(k_c.C_{O(\infty)})} \cdot \left[ 1 + \frac{k_c.D_O^{-\frac{2}{3}}}{0,62.v^{-\frac{1}{6}}\Omega^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (64)$$

La méthode de Koutecky-Levich permet d'accéder à la constante de vitesse cathodique  $k_c$  en traçant  $\frac{1}{i} = f\left(\frac{1}{\sqrt{\Omega}}\right)$  et en déterminant l'ordonnée à l'origine  $b'$  :

$$b' = -\frac{1}{n.F.A(k_c.C_{O(\infty)})} \quad (65)$$

Pour déterminer la valeur de la constante de vitesse standard  $k^0$ , nous avons tracé  $\log(k_c)$  en fonction du potentiel. En se plaçant au potentiel standard du couple étudié (ici  $E_{O(\text{Fe(III)/Fe(II)}} = +0,63 \text{ V/ESH}$ ), la valeur de la constante de vitesse standard est directement déterminée.

Si l'on reprend l'exemple donné avec la **Figure 53**, la valeur de  $k^0$  de la réaction de réduction du Fe(III) en Fe(II) dans une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $5.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  est égale, à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , à  $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ . Les résultats présentés dans le **Tableau 19** montrent que la constante est globalement indépendante de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , confirmant que c'est la réduction du Fe(III) en Fe(II) qui est majoritairement observée. La faible variation observée est probablement due à des réactions « parasites » liées à la complexité du milieu nitrique.

**Tableau 19.** Variation de  $k^0$  en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  dans  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$ , à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

<b>[Fe(III)] (mol L<sup>-1</sup>)</b>	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-2}$
<b><math>k^0</math> (cm s<sup>-1</sup>)</b>	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$

A notre connaissance, c'est la première fois que ces données  $\alpha_c$  et  $k^0$  pour le couple Fe(III)/Fe(II) ont été déterminées dans  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$ . De manière à pouvoir discuter la cohérence des valeurs obtenues, elles sont comparées à des données obtenues dans des milieux acides similaires (**Tableau 20**). Concernant  $\alpha_c$ , les valeurs obtenues en milieu nitrique sont

similaires à celles obtenues dans les autres milieux acides. Selon les auteurs, les valeurs de  $k^0$  pour la réduction du fer peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur dans les différents acides, en étant globalement comprises dans l'intervalle  $10^{-5} - 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ . Il apparaît alors que la valeur de  $k^0$  obtenue en milieu nitrique est en accord avec l'intervalle donné ci-dessus. Plusieurs raisons peuvent expliquer la dispersion de ces valeurs. D'une part le contrôle rigoureux de la température n'est pas toujours réalisé, et, d'autre part, l'état de surface de l'électrode joue un rôle primordial sur la valeur des constantes obtenues. D'une façon générale, une électrode qui n'a pas été parfaitement préparée (pollution de surface par exemple) conduira à une constante cinétique plus faible. Une dispersion des résultats peut également être observée en fonction de la technique utilisée, comme le constate Benoit [5]. De la même manière que pour la détermination du coefficient de diffusion, la constante de vitesse standard a été déterminée en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Annexe 2). L'étude a permis d'obtenir une valeur de  $k^0 = 1,71 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \text{ } 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Contrairement aux données de la littérature, cette valeur est déterminée dans exactement les mêmes conditions expérimentales que dans  $\text{HNO}_3$ , ce qui permet d'éliminer les variations dues à l'état de surface de l'électrode, le matériel, ... Nos résultats indiquent que la valeur de la constante cinétique est plus faible en milieu sulfurique.

**Tableau 20.** Valeurs de la constante cinétique (issues de la littérature) pour la réduction du Fe(III) sur matériau inerte (Au ou Pt) [5], à température ambiante.

Littérature	WE	T (°C)	$\alpha_c$	Electrolyte (mol L <sup>-1</sup> )	[Fe(III)] (mol L <sup>-1</sup> )	$k^0$ (cm s <sup>-1</sup> )
[5]	Au	Ambiante	/	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (0,5)	0,1	$1,0 \cdot 10^{-3} - 9,3 \cdot 10^{-3}$
[85]	Pt/RDE	Ambiante	0,5	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (0,5)	0,05	$1,23 \cdot 10^{-3}$
[82]	Pt	Ambiante	0,5	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (0,5)	0,01	$7 \cdot 10^{-3}$
[82]	Au	Ambiante	0,5	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (0,5)	0,01	$1,0 \cdot 10^{-2}$
[83]	Pt	35	0,58	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (0,5)	Non précisé	$4,8 \cdot 10^{-2}$
[86]	Au	25	0,59	$\text{HClO}_4$ (0,5)	Non précisé	$6 \cdot 10^{-5}$
[87]	Au (single crystal)	25	0,58 - 0,96	$\text{HClO}_4$ (0,1)	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-6} - 1,8 \cdot 10^{-3}$
[88]	Au	22	Non précisé	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (0,5)	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$

**Conclusion I:** Bien que communément admis, le rôle catalytique du Fe(III) sur les mécanismes de réduction du milieu nitrique  $4 \text{ mol L}^{-1}$  a été démontré expérimentalement pour la première fois (à notre connaissance) dans cette partie. En fonction des conditions (de concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , hydrodynamiques et/ou de potentiel électrochimique), les deux réactions simultanées de réduction directe du Fe(III) et de catalyse de la réduction du milieu nitrique peuvent être plus ou moins majoritaires. En particulier, l'agitation importante permet de minimiser l'effet catalytique du Fe(III) sur la réduction du milieu nitrique. De cette manière, il est possible d'étudier de façon isolée le comportement électrochimique du couple Fe(III)/Fe(II) en milieu nitrique.

Certaines données ont ainsi pu être déterminées, telles que la constante de vitesse standard de réduction ou le coefficient de diffusion du Fe(III), données jusque-là absente de la littérature. C'est ainsi que le coefficient de diffusion du Fe(III) dans le milieu acide nitrique  $4 \text{ mol L}^{-1}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a été évalué égal à  $(2,5 \pm 0,2) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . La constante de vitesse standard de la réduction de Fe(III) en Fe(II) dans les mêmes conditions ( $\text{HNO}_3 \text{ } 4 \text{ mol L}^{-1} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \text{ } 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) est de  $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ . Ces données seront utilisées comme données d'entrée dans les modèles que nous développons dans les parties suivantes.

## *II. Détermination de l'étape du mécanisme influencée par le Fe(III)*

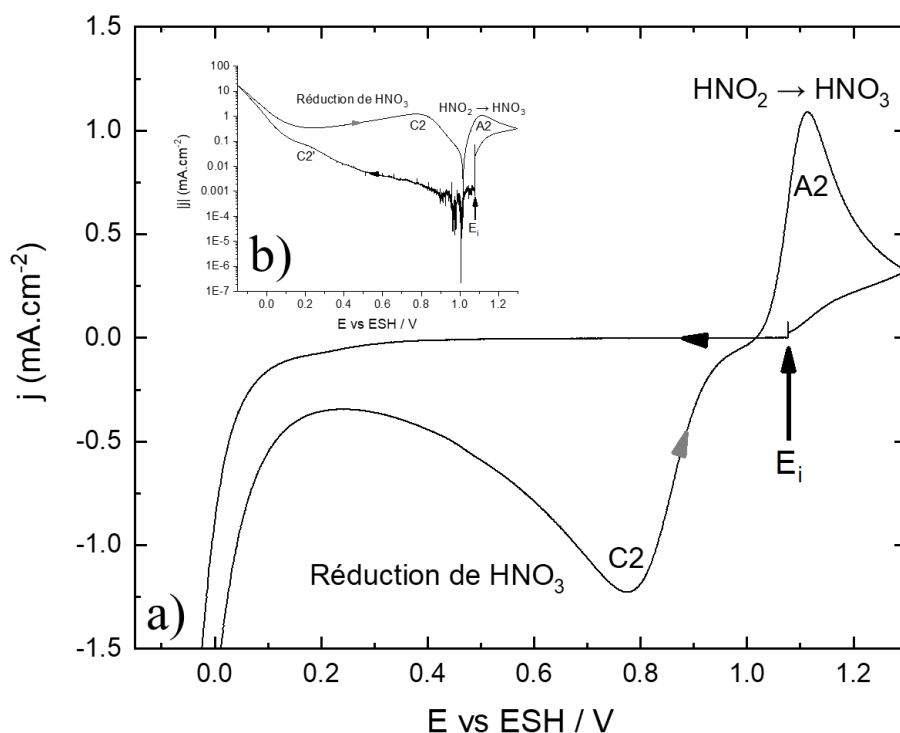
Le but de cette partie est de comprendre précisément quelles étapes du mécanisme de réduction du milieu nitrique sont influencées par le Fe(III), sur électrode d'or. Pour cela, le système acide nitrique seul est tout d'abord étudié dans nos conditions d'intérêt ( $\text{HNO}_3 \text{ } 4 \text{ mol/L}$  à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Même si ce système est globalement bien décrit, il est important de bien le maîtriser à titre de référence dans notre configuration d'essai. En effet, la réponse de la réduction du milieu nitrique est très sensible aux paramètres expérimentaux, comme la préparation de surface de l'or, sa surface ou encore la configuration du réacteur. Une fois cette étape réalisée, l'impact de l'ajout de Fe(III) sur ce système sera ensuite investigué.

### II.1. Réduction de $\text{HNO}_3$ seul sur électrode d'or

#### II.1.1. Conditions d'activation du cycle autocatalytique

Dans un premier temps, l'activation du cycle autocatalytique de réduction de  $\text{HNO}_3$  est mise en évidence sur électrode d'or statique à l'aide d'une technique dynamique. Pour cela, une courbe j-E obtenue par voltammétrie cyclique dans  $\text{HNO}_3 \text{ } 4 \text{ mol L}^{-1}$  à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  est réalisée (**Figure 54**). Sur le balayage cathodique des potentiels, les courants de réduction observés sont très faibles. Le pic C2' caractéristique de la réduction autocatalytique de l'acide nitrique n'est pas observé avec la représentation linéaire (**Figure 54-a**). La représentation logarithmique (**Figure**

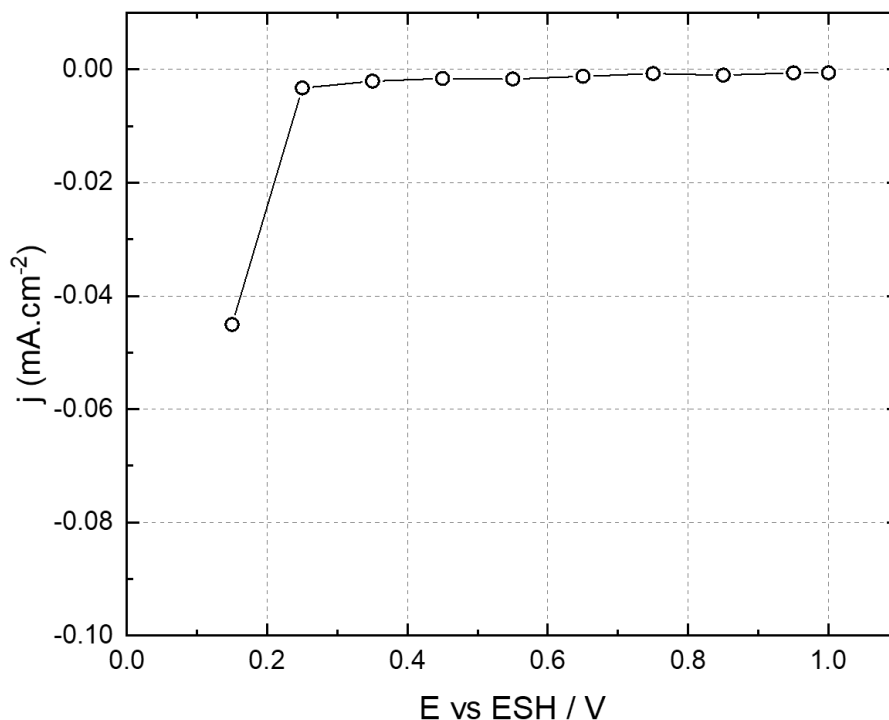
54-b) permet néanmoins de vérifier qu'il est présent. En revanche, un pic de réduction (C2) également lié à la réduction autocatalytique de  $\text{HNO}_3$  est observé sur la courbe retour.



**Figure 54.** Courbe j-E obtenue par voltammétrie cyclique dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$ , à 40 °C.  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , 1<sup>er</sup> cycle (échelle linéaire (a) et échelle logarithmique (b)). La flèche noire indique le sens aller et la flèche grise le sens retour

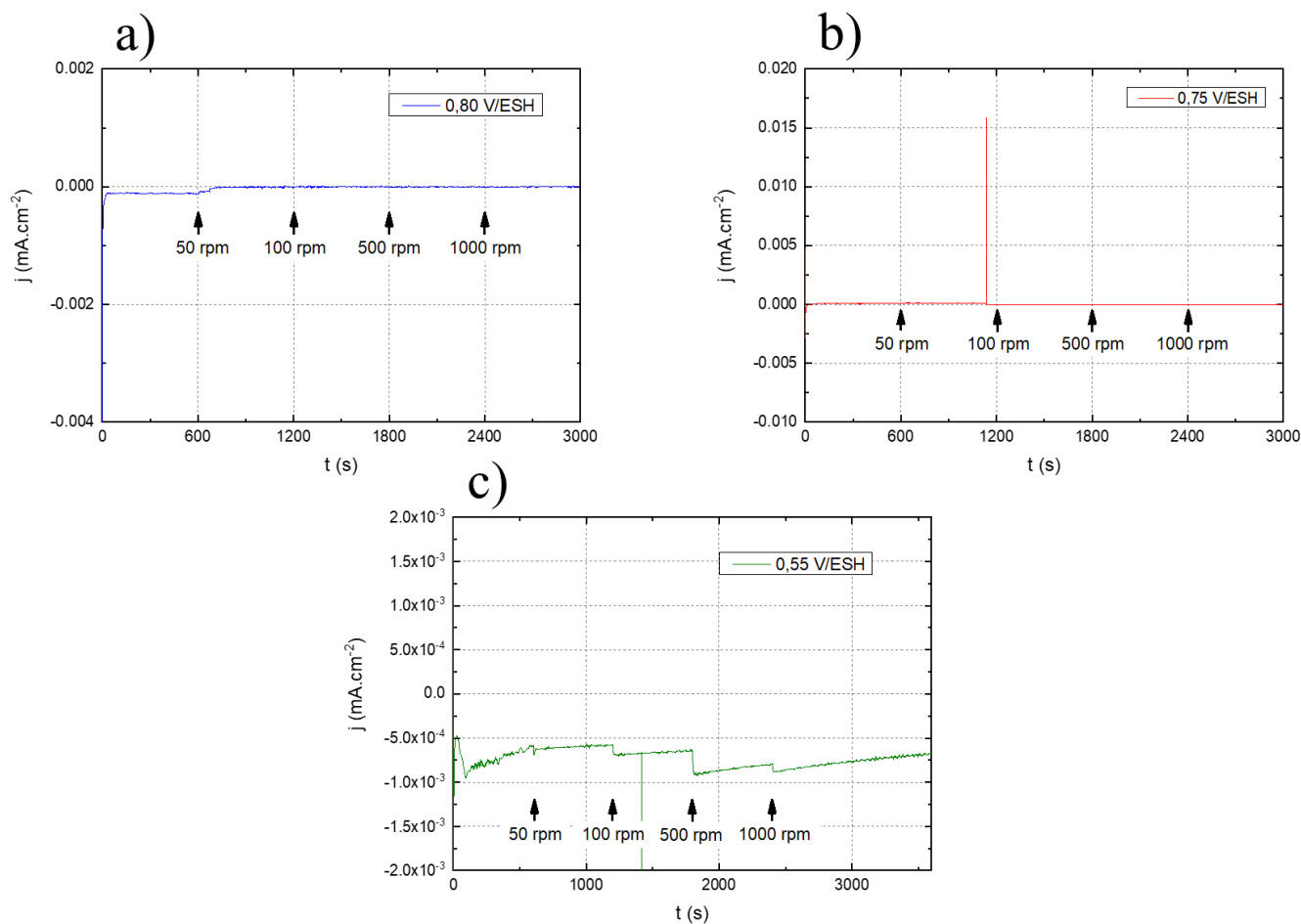
En complément, des chronoampérométries à différents potentiels sont effectuées dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  afin de déterminer la courbe stationnaire (**Figure 55**) dans le domaine cathodique. Dans ces conditions, l'expérience montre que l'activation du cycle autocatalytique de réduction de  $\text{HNO}_3$  ne se fait pas, ce qui est cohérent avec la courbe aller obtenue par voltammétrie cyclique, mais pas avec le balayage retour.





**Figure 55.** Courbe obtenue en imposant un potentiel durant 30 min d'une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  sur une électrode en or statique, à  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La non-activation du cycle autocatalytique peut potentiellement être due à la formation d'une espèce adsorbée à la surface de l'électrode qui bloque les réactions pour un potentiel suffisamment cathodique, ou à une accumulation de produits de réduction (donc à la durée de l'électrolyse). Pour valider cette hypothèse, des chronoampérométries d'une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  à différents potentiels sont réalisées, en faisant également varier la vitesse de rotation d'électrode. Pour les potentiels de  $0,80 \text{ V/ESH}$  et  $0,75 \text{ V/ESH}$ , **Figure 56-a** et **Figure 56-b** respectivement, le courant mesuré est quasi-nul et indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode. Ces deux caractéristiques peuvent être la preuve qu'une espèce adsorbée s'est formée à la surface de l'électrode, bloquant ainsi les réactions. Pour un potentiel de  $0,55 \text{ V/ESH}$  (**Figure 56-c**), à partir d'une vitesse de rotation d'électrode de  $100 \text{ rpm}$ , le courant augmente à chaque incrémentation de vitesse, pour ensuite diminuer et revenir à une valeur qui tend vers la valeur initiale. Cette diminution de courant confirme qu'une espèce s'adsorbe à la surface de l'électrode. La variation de courant observée **Figure 56-c** peut être due au pied de vague du pic de réduction qui commence à être observé sur la courbe aller, **Figure 54**, pour un potentiel de  $0 \text{ V/ESH}$ .



**Figure 56.** Chronoampérométries réalisées à différents potentiels (a)  $E=0,80$  V/ESH, b)  $E=0,75$  V/ESH et c)  $E=0,55$  V/ESH) dans HNO<sub>3</sub> 4 mol L<sup>-1</sup> avec incrément de vitesse de rotation de l'électrode toutes les 600 s.  $T = 40$  °C.

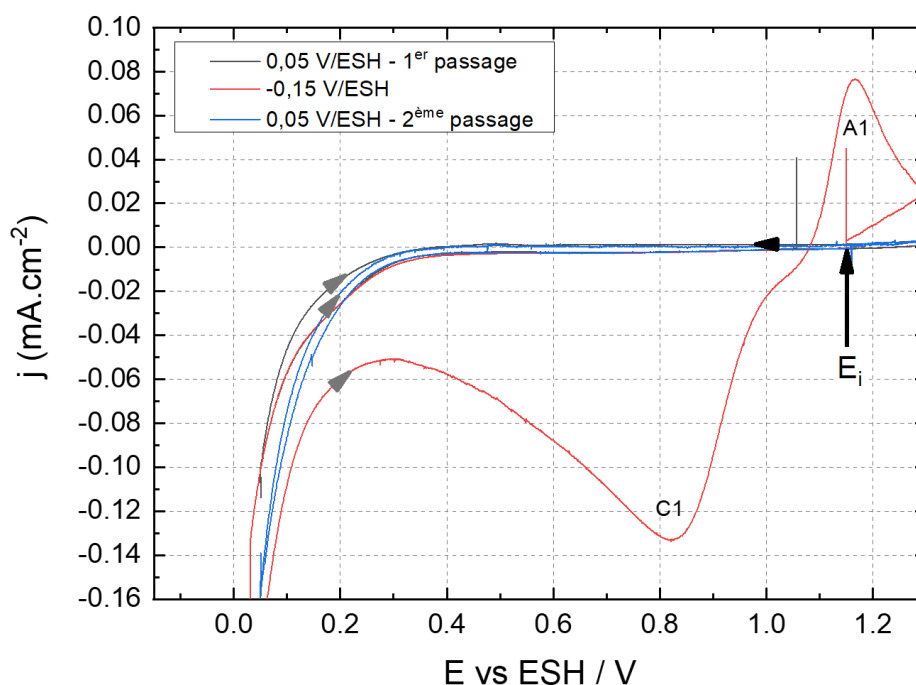
Afin de vérifier l'hypothèse de l'adsorption d'espèces sur la non-activation du cycle autocatalytique de réduction du milieu nitrique, trois courbes  $j$ - $E$  obtenues par voltammétrie cyclique avec des bornes de potentiel inférieures variables ont été réalisées. Avant chaque expérience, l'électrode est mise en rotation à une vitesse suffisante pour chasser les produits de réduction de HNO<sub>3</sub> qui se forment à l'électrode et à son voisinage. Ainsi, les conditions initiales de chaque voltammétrie peuvent être considérées comme identiques, en particulier pour l'environnement proche de l'électrode. Cette approche va permettre de vérifier si des produits de réduction sont formés à très bas potentiels et s'adsorbent à la surface de l'électrode. Le protocole suivi est décrit ci-dessous :

- ❖ Une première courbe  $j$ - $E$  obtenue par voltammétrie cyclique est réalisée avec un potentiel de borne inférieure égal à 0,05 V/ESH ;
- ❖ Une deuxième courbe  $j$ - $E$  obtenue par voltammétrie cyclique est réalisée en prenant un potentiel de borne inférieure égal à -0,15 V/ESH ;

- ❖ Une dernière courbe j-E est réalisée en prenant un potentiel de borne inférieure égal à 0,05 V/ESH.

Les courbes présentées **Figure 57** montrent qu'il faut, *a priori*, un potentiel de borne inférieure suffisamment bas pour activer le cycle autocatalytique de la réduction de  $\text{HNO}_3$  avec le pic C1. Cela peut être la conséquence de deux phénomènes :

- ❖ Un nettoyage de la surface de l'électrode d'une espèce bloquante a lieu à -0,15 V/ESH ;
- ❖ Une accumulation suffisante de produits de réduction de  $\text{HNO}_3$  au voisinage de l'électrode permet l'activation du cycle au balayage retour.

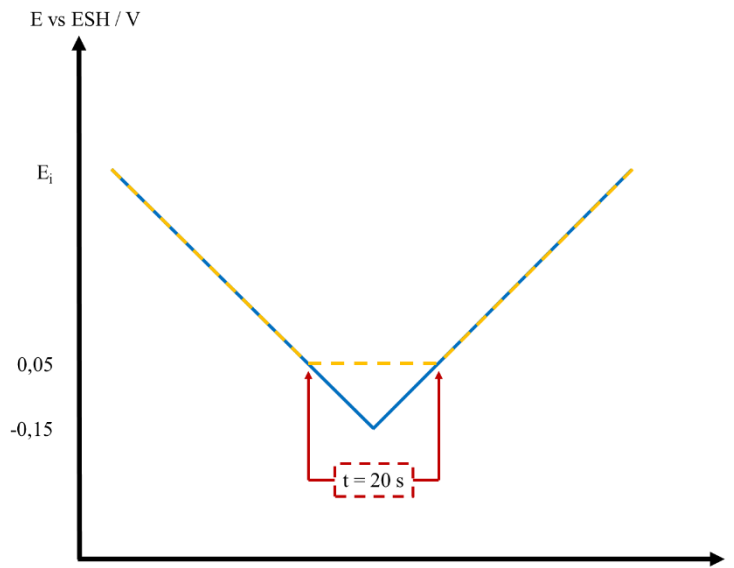


**Figure 57.** Courbes j-E obtenues par voltammétrie cyclique dans une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ . La flèche noire indique le sens aller, les flèches grises le sens retour.

Afin d'identifier l'origine de cette activation, nous avons donc vérifié l'influence de l'accumulation d'espèces azotées au voisinage de l'électrode, c'est-à-dire en prenant en compte le temps. L'accumulation de ces espèces au voisinage de l'électrode résulte du flux de production au niveau de l'électrode et de la diffusion de ces espèces vers la solution.

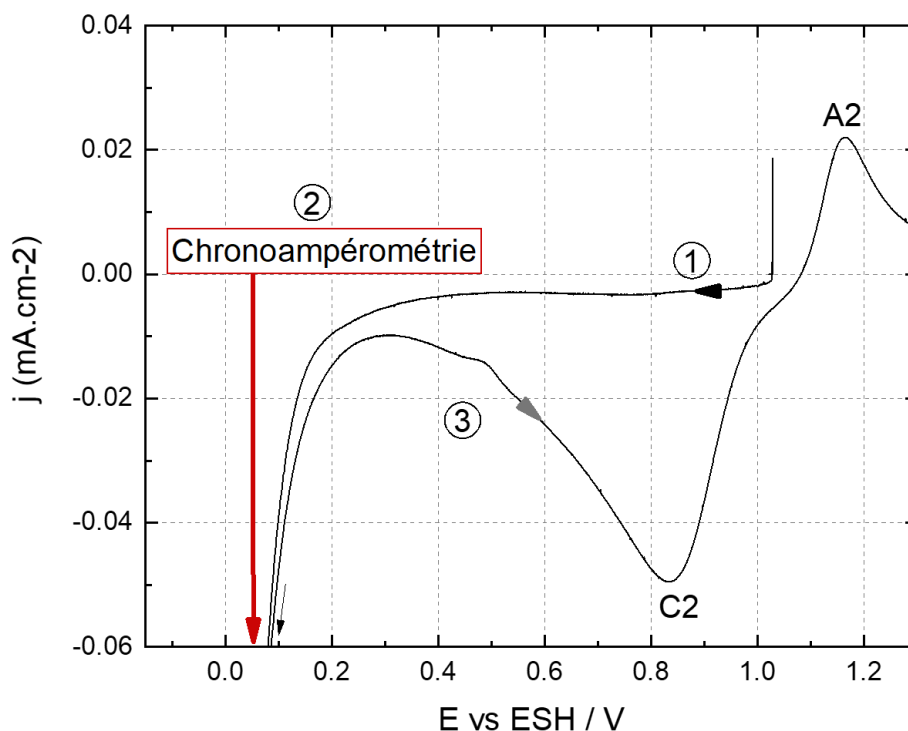
La vérification de cette hypothèse a consisté à réaliser deux courbes par voltammétrie linéaire, entrecoupées d'une chronoampérométrie de 20 secondes à 0,05 V/ESH simulant le

temps qu'il faut pour effectuer un balayage aller-retour entre 0,05 V/ESH et -0,15 V/ESH, comme illustré sur la **Figure 58**.



**Figure 58.** Schéma de principe du protocole suivi pour étudier l'influence de l'accumulation des produits de réduction au voisinage de l'électrode. En bleu le protocole de deux voltammétries linéaires en série, en jaune celui de deux voltammétries entrecoupées d'une chronoampérométrie.

Les résultats de cette expérience sont présentés sur la **Figure 59**. Lors du balayage aller, le pic C2' n'est pas observé. Cependant, après avoir réalisé une chronoampérométrie à un potentiel de 0,05 V/ESH pendant un temps suffisamment long, on observe le pic de réduction C2 pendant le balayage retour. En comparant ces résultats aux courbes j-E obtenues pour une borne inférieure de potentiel de 0,05 V/ESH présentées **Figure 57**, on peut conclure que l'activation du cycle autocatalytique résulte d'une accumulation de produits de réduction de  $\text{HNO}_3$  au voisinage de l'électrode, pour des potentiels cathodiques.



**Figure 59.** Courbe j-E obtenue par voltammétrie linéaire couplée à une chronoampérométrie ( $E = 0,05 \text{ V/ESH}$  durant 20 s) dans une solution  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ . La flèche noire indique le sens aller et la flèche grise le sens retour.

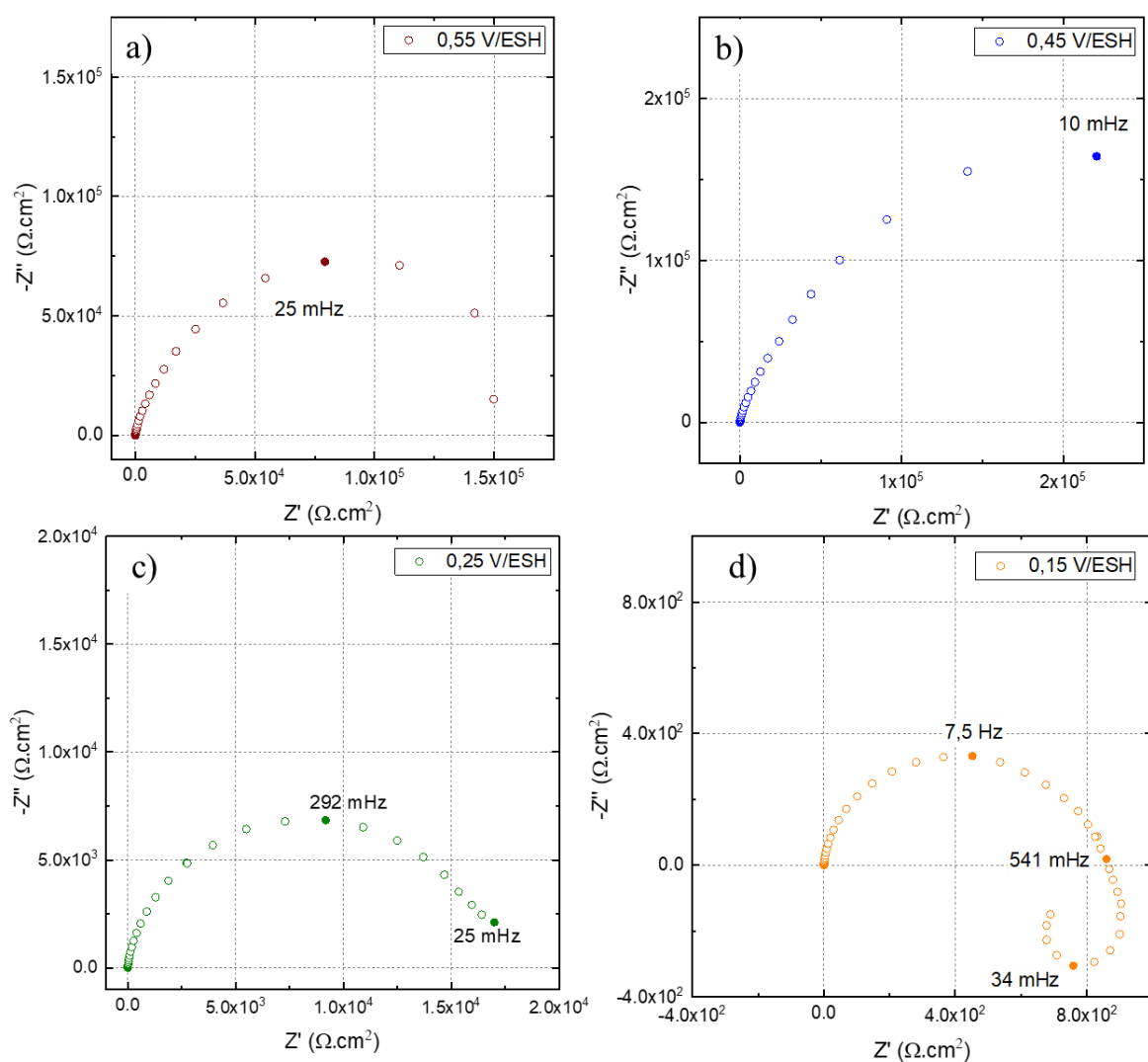
### II.1.2. Mécanisme de réduction

Des mesures d'impédance ont ensuite été effectuées afin de déterminer les cinétique et mécanisme du milieu nitrique concentré et avoir plus d'informations sur les phénomènes impliqués. Dans cette partie, les résistances de transfert de charge sont déterminées par la méthode d'ajustement à l'aide d'un circuit équivalent RC, tandis que la fréquence caractéristique est utilisée pour la détermination de la capacité. Une étude paramétrique effectuée sur notre système a montré que la linéarité est respectée pour une perturbation  $\Delta E$  au moins jusqu'à 100 mV.

Les diagrammes d'impédance **Figure 60** ont été mesurés sur une large gamme de potentiels. On observe un comportement similaire pour des potentiels allant de 0,55 V/ESH à 0,25 V/ESH (correspondant respectivement aux **Figure 60-a** à **Figure 60-c**). En effet, une seule boucle capacitive est observée pour les hautes fréquences, avec une grande résistance de  $14 \cdot 10^4 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ ,  $44 \cdot 10^4 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$  et  $18 \cdot 10^3 \text{ } \Omega$  et des capacités de  $47 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$ ,  $36 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$  et  $31 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$ , imputables à une capacité de double-couche en parallèle avec une résistance de transfert de charge [89]. Les valeurs de résistance de transfert de charge étant très élevées, une cinétique de réaction

lente est déduite, en accord avec la non-activation du cycle autocatalytique de réduction de  $\text{HNO}_3$ .

En revanche, concernant le diagramme de Nyquist obtenu pour un potentiel de 0,15 V/ESH (**Figure 60-d**), une boucle inductive est observée pour les basses fréquences. Ce phénomène est caractéristique d'une adsorption d'espèce. Ce résultat peut être en accord avec la formation d'une espèce intermédiaire (telle que NO), présente dans le mécanisme de réduction de  $\text{HNO}_3$ , qui est une espèce susceptible de s'adsorber à la surface du matériau, comme proposé par Da Cunha *et al.* [90] à partir de mesures infrarouges sur électrode inerte en milieu nitrique. Cette boucle inductive peut également être liée à la réduction du proton, qui se déroule à un potentiel proche de 0,15 V/ESH et qui est un mécanisme mettant en jeu un intermédiaire adsorbé. Pour les hautes fréquences, une boucle capacitive est également observée, avec une résistance de transfert de charge plus petite que celle mesurée pour des potentiels plus anodiques ( $858 \Omega \text{ cm}^2$ ) et une capacité de double couche de  $23 \mu\text{F cm}^{-2}$ .



**Figure 60.** Diagrammes d'impédances dans le plan de Nyquist d'une solution de  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  à  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\Delta E = 100 \text{ mV}$ , disque d'or tournant à  $\Omega = 50 \text{ rpm}$ .

De manière générale, nous avons pu constater que dans nos conditions (température, électrode d'or de 2 mm de diamètre, ...), le cycle autocatalytique de réduction de  $\text{HNO}_3$  n'est pas activé. Ce résultat sensiblement différent de ce qui avait été obtenu par Sicsic (électrode d'or de 5 mm de diamètre) [3] est néanmoins en accord avec l'analyse de Lange (électrode de platine avec rayon variant de 5  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ ) [4]. L'activation du mécanisme autocatalytique est en effet fortement liée à la taille de l'électrode, qui contrôle le régime de diffusion. Dans le cas de Sicsic, l'électrode a un diamètre important, favorisant l'accumulation des produits de réduction de  $\text{HNO}_3$  au voisinage de l'électrode. Cette accumulation va donc engendrer l'activation du mécanisme autocatalytique. A l'inverse, dans notre configuration comme dans celle de Lange, l'électrode est beaucoup plus petite, forçant l'évacuation des produits de la réaction loin de celle-ci. Ainsi, l'activation du mécanisme autocatalytique est fortement défavorisée. On retrouve ici l'analogie avec le régime de convection forcée que l'on peut contrôler avec une électrode tournante.

La suite du travail consistera donc à comprendre quel est l'impact du  $\text{Fe(III)}$  présent en solution sur le mécanisme autocatalytique de réduction du milieu nitrique.

## II.2. Rôle du $\text{Fe(III)}$ sur le mécanisme de réduction de $\text{HNO}_3$ sur matériau inerte

Dans cette partie, une démarche similaire à la précédente est appliquée afin de déterminer quelles étapes du mécanisme autocatalytique de la réduction de  $\text{HNO}_3$  sont impactées par la présence de  $\text{Fe(III)}$  en solution.

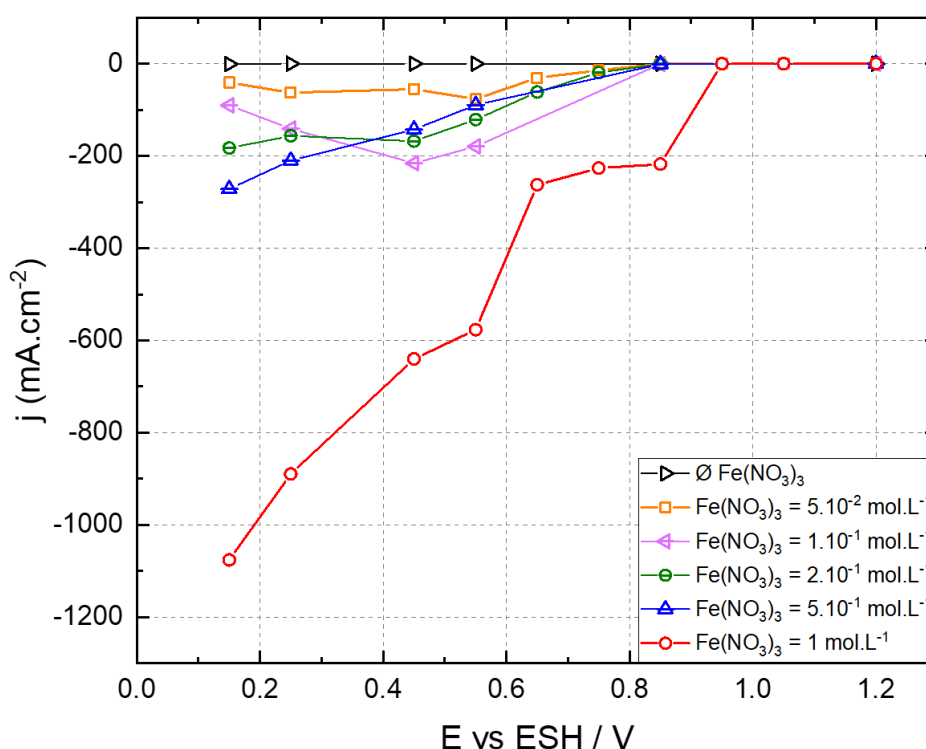
Dans le but de contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion afin de maîtriser le transport de matière (les conditions hydrodynamiques) au niveau de l'électrode, les travaux sont ici réalisés sur électrode tournante en or à basses vitesses de rotation (principalement 50 ou 100 rpm). Ceci permet d'obtenir une couche limite de diffusion d'épaisseur contrôlée et répétable pour tous les essais de  $\text{HNO}_3$  (**Figure 48**) tout en permettant aux produits de réduction de  $\text{HNO}_3$  de s'accumuler au voisinage de l'électrode.

Afin d'appréhender au mieux ce système complexe, un couplage de techniques a été mis en place entre l'électrochimie (notamment l'établissement des courbes stationnaires et les impédances) et le suivi de gaz (produits par la réduction du milieu nitrique) par spectrométrie de masse. L'ensemble des courbes stationnaires obtenues pour les différentes concentrations en  $\text{Fe(NO}_3)_3$  est présenté **Figure 61**. Trois comportements différents sont observés en fonction de la concentration en  $\text{Fe(NO}_3)_3$ . Ces courbes stationnaires ont été tracées à partir de mesures chronoampérométriques. La valeur de densité de courant est relevée au bout de 30 min pour chaque potentiel, valeur au bout de laquelle on suppose que l'état stationnaire est atteint.

Tout d'abord, lorsqu'il n'y a pas de  $\text{Fe(III)}$  en solution, aucune activation du cycle autocatalytique n'est observée. Ceci est cohérent avec les résultats précédents (**Figure 55**).

Pour des concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  intermédiaires comprises entre  $5 \cdot 10^{-2}$  et  $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , un pic de réduction est observé à un potentiel d'environ 0,45 V/ESH. Pour les potentiels plus cathodique, la densité de courant diminue en valeur absolue.

En revanche, pour des concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  supérieures ou égales à  $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , il n'y a qu'une augmentation linéaire de la densité de courant (en valeur absolue) pour des potentiels appliqués de plus en plus cathodiques. Néanmoins, les concentrations en nitrates étant largement augmentées dans ces conditions (ajout de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ), on ne peut pas exclure que ceux-ci aient un impact sur les signaux électrochimiques obtenus. Ce point sera discuté par la suite.



**Figure 61.** Courbes  $j$ - $E$  stationnaires tracées à partir de mesures chronoampérométriques dans  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  avec différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (de 0 à  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ).  
 $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Omega = 50 \text{ rpm}$

En parallèle de chacune de ces mesures chronoampérométriques, une analyse *in situ* des gaz produits dans le réacteur est mise en place. Pour cela, la différence de courant ionique (proportionnel à la concentration en gaz – Chapitre 2) avant (ligne de base) et pendant l'application d'un potentiel est mesurée par le spectromètre de masse. En s'appuyant sur les différents mécanismes présentés dans la partie bibliographique (cf. Chapitre 1 – équations (12) à (21)), l'évolution du dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ), monoxyde d'azote ( $\text{NO}$ ) et du protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) a été suivie. En effet, le fait qu'ils soient produits ou non permettra de différencier le mécanisme prédominant :  $\text{NO}_2$  est le produit de réaction du mécanisme de Vetter,  $\text{NO}$  est celui du mécanisme de Schmid et  $\text{N}_2\text{O}$  correspond à l'espèce produite lors de la limitation du cycle autocatalytique.

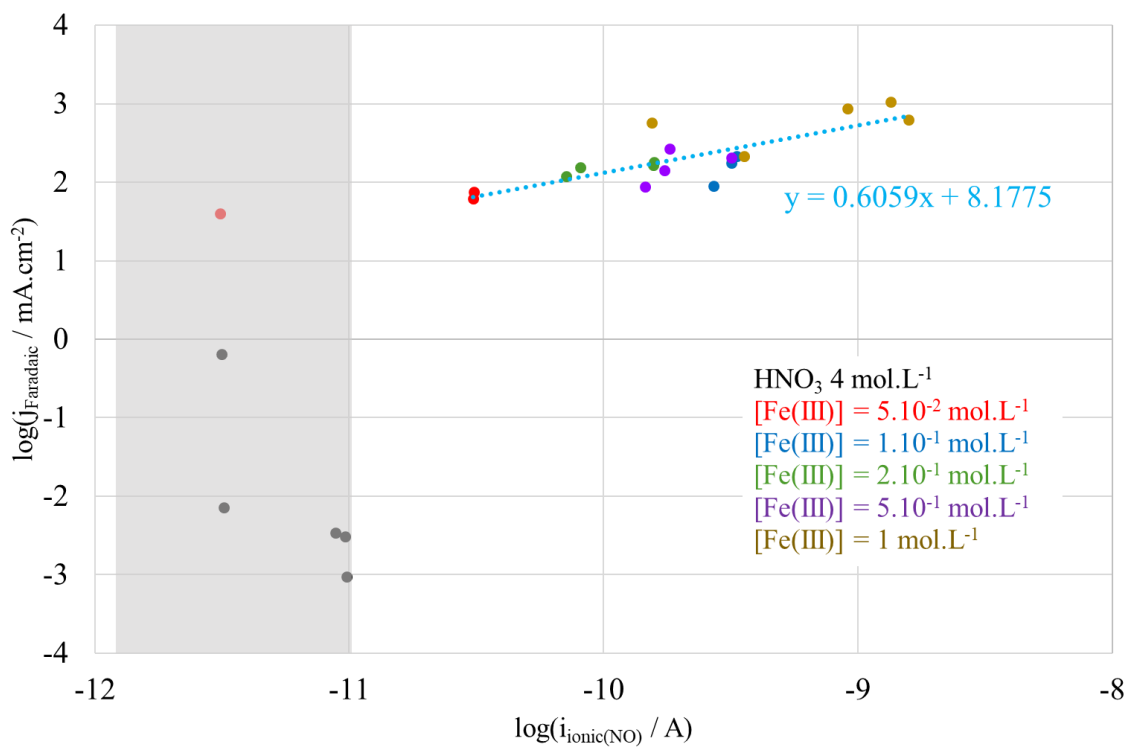


Dans tous les cas, les variations du courant ionique associé au pic du  $\text{NO}_{2(g)}$  sont faibles au regard de la ligne de base. Il a ainsi été choisi de ne pas considérer cette mesure dans l'exploitation quantitative. On note néanmoins que l'évolution de  $\text{NO}_{2(g)}$  suit celle de  $\text{NO}_{(g)}$  (avec des courants ioniques de plusieurs ordres de grandeurs inférieurs). La limite de détection fixée pour chaque espèce a été déterminée en traçant le logarithme du courant électrochimique (ou faradique) en fonction du logarithme du courant ionique. L'exemple présenté sur la **Figure 62** correspond à l'espèce NO. La proportionnalité entre les deux courants est présente pour une valeur du courant ionique au-delà d'environ  $10^{-11}$  A. Le fait d'avoir cet effet de mur, où pour n'importe quelle valeur de courant électrochimique le courant ionique est constant, illustre qu'il s'agit de la valeur obtenue comme ligne de base. La même démarche a été appliquée pour l'espèce  $\text{N}_2\text{O}$  et une valeur limite inférieure de courant ionique de  $10^{-12}$  A a été obtenue. Concrètement, cela implique qu'une variation du courant ionique plus faible que ces limites inférieures n'est pas significative. A cette limite basse de courant ionique correspond une limite basse de courant faradique en deçà de laquelle le gaz ne peut pas être détecté par la technique utilisée. L'extrapolation à partir de la courbe de tendance obtenue à partir des points dont la valeur du courant ionique est supérieure à  $10^{-11}$  A permet de déterminer que pour une densité de courant faradique inférieure à  $8 \text{ mA cm}^{-2}$ , le courant ionique détecté correspond à la ligne de base. De plus, la pente de la courbe de tendance tracée en bleu clair étant inférieure à 1, on peut penser que tout le NO produit par la réaction électrochimique n'est pas analysé par le spectromètre de masse. Ceci est cohérent avec le mécanisme de Schmid pour lequel le NO produit peut être partiellement réoxydé en solution pour reformer l'espèce électroactive  $\text{HNO}_2$ .

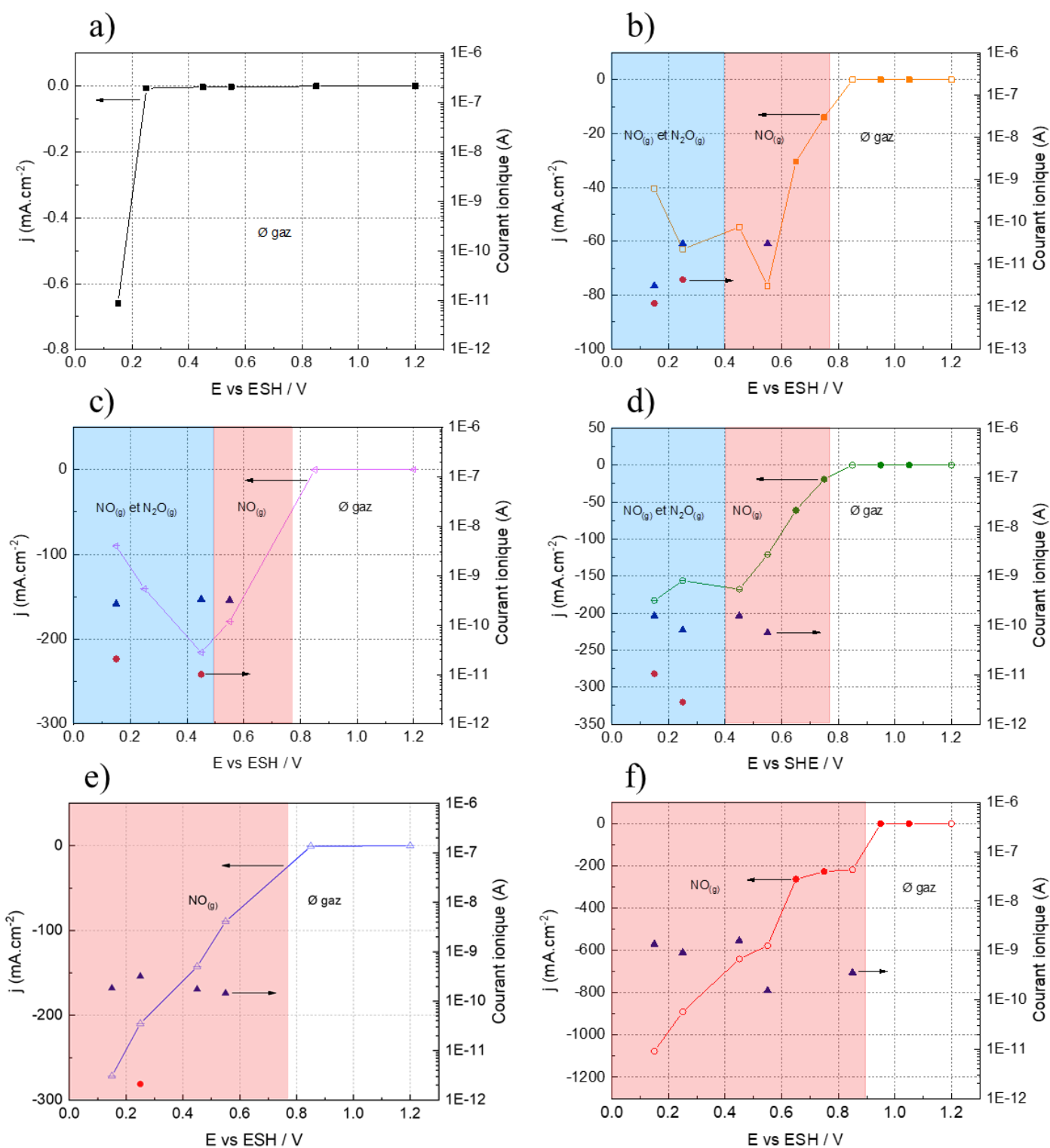
Le couplage de l'électrochimie et de la spectrométrie de masse vise essentiellement à déterminer l'influence de la concentration en Fe(III) sur les mécanismes au travers du comportement électrochimique observé, ainsi que d'identifier les gaz produits. L'ensemble des résultats est résumé sur la **Figure 63**. Dans certains cas, l'absence de résultats présentés concernant l'analyse de gaz est due à deux causes :

- ❖ Aucune production de gaz suite à l'imposition de potentiel n'est détectée ;
- ❖ Pour les potentiels de 0,65, 0,75, 0,95 et 1,05 V/ESH (**Figure 63** (b-d-f)), les mesures électrochimiques ont été effectuées en complément, *a posteriori*. L'analyse de gaz n'a pas pu être effectuée car le spectromètre de masse n'était plus disponible. Pour les différencier sur la figure, les points correspondants ont été entièrement colorés.

La courbe j-E obtenue à partir des chronoampérométries dans  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  sans Fe(III), couplée avec l'analyse de gaz (**Figure 63-a**) correspond à l'état de référence. Les spectres d'impédance obtenus pour cette solution ayant déjà été discutés précédemment (**Figure 55**), nous ne reviendrons pas dessus dans cette partie.

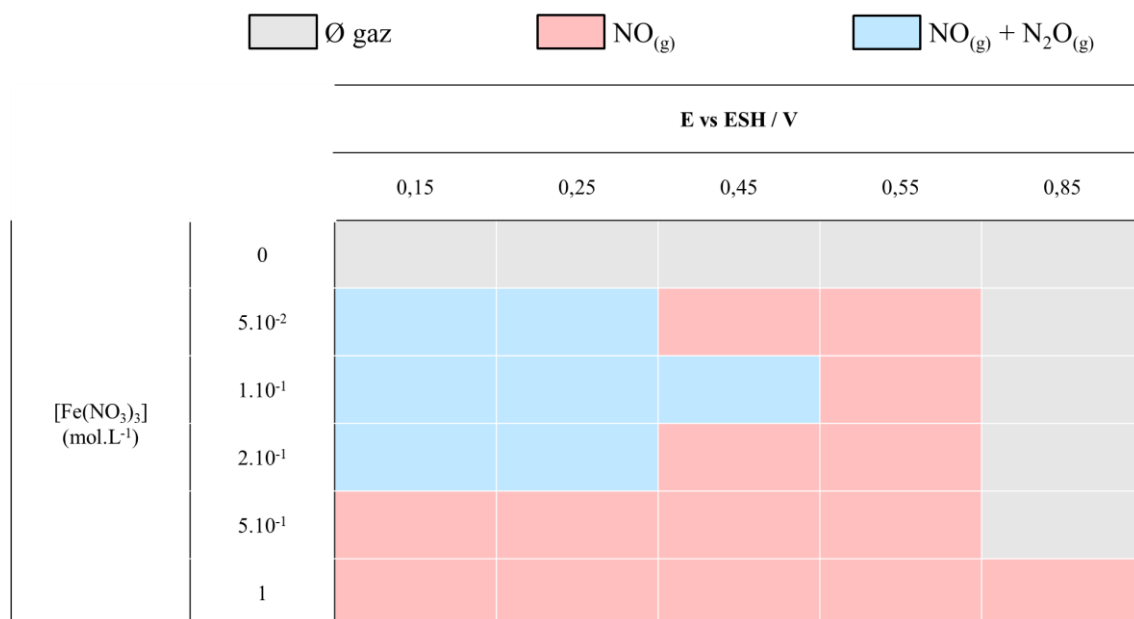


**Figure 62.** Représentation logarithmique du courant électrochimique en fonction du courant ionique de NO mesuré par spectrométrie de masse. Solutions de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  avec différentes concentrations en  $\text{Fe(NO}_3)_3$ , à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figure 63.** Courbes stationnaires (axe de gauche) couplées avec les résultats de suivi de gaz par spectrométrie de masse (axe de droite) pour une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  avec différentes concentrations en nitrate de  $\text{Fe(III)}$  : a)  $0 \text{ mol L}^{-1}$ , b)  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , c)  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , d)  $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , e)  $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  et f)  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Omega = 50 \text{ rpm}$ . Les symboles  $\blacktriangle$  et  $\bullet$  représentent respectivement les quantités de  $\text{NO}_{(g)}$  et  $\text{N}_2\text{O}_{(g)}$  mesurées. La notation «  $\emptyset$  gaz » signifie qu'aucune production de gaz n'est détectée

Lorsque le nitrate de Fe(III) est ajouté en solution, pour une gamme de concentrations comprises entre  $5 \cdot 10^{-2}$  et  $2 \cdot 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> (**Figure 63-b** à **Figure 63-d**), trois comportements peuvent être observés en fonction du potentiel : pour les plus fortes surtensions ( $0,8 \text{ V/ESH} < E$ ), la densité de courant mesurée est très faible (inférieure à la limite basse de courant faradique induisant une variabilité significative du courant ionique, comme illustré sur la **Figure 62**) et aucune production de gaz n'est observée. Pour les potentiels intermédiaires ( $\approx 0,4 \text{ V/ESH} < E < 0,8 \text{ V/ESH}$ ), nous nous situons sur la partie de la courbe intensité-potentiel où la densité de courant augmente. Dans ce cas-là, seule une production de NO<sub>(g)</sub> est observée par l'analyse de gaz, laissant penser qu'il y a une prédominance du mécanisme de Schmid dans ce domaine de potentiel. Enfin, pour les potentiels les plus cathodiques ( $E < 0,4 \text{ V/ESH}$ ), la densité de courant diminue en valeur absolue et deux gaz (NO<sub>(g)</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>) sont produits. La présence de protoxyde d'azote indique qu'une réaction parallèle s'enclenche et a pour conséquence la limitation du cycle autocatalytique en consommant le NO produit par le mécanisme de Schmid. Néanmoins, cette limitation du cycle autocatalytique est de moins en moins marquée pour des concentrations croissantes en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ceci laisse donc présager un mécanisme dépendant de la concentration en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Cette hypothèse est vérifiée avec les courbes stationnaires présentées **Figure 63-e** et **Figure 63-f**, correspondant respectivement aux concentrations de  $5 \cdot 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> et 1 mol L<sup>-1</sup> en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. En effet, on observe une augmentation de la densité de courant qui est continue avec les potentiels les plus cathodiques. Dans les deux cas, les analyses de gaz réalisées en parallèle indiquent que seul le NO<sub>(g)</sub> est produit. Les résultats obtenus indiquent qu'un seul mécanisme est prédominant dans ces conditions, en l'occurrence le mécanisme de Schmid. On note que les effets observés suite aux différents ajouts de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> peuvent être liés à l'ajout de Fe(III), mais aussi possiblement à l'ajout des nitrates associés. L'analyse de l'impact des nitrates est discutée ultérieurement. La **Figure 64** présente un diagramme de zone qui récapitule l'ensemble de résultats obtenus par les analyses de gaz.



**Figure 64.** Récapitulatif des gaz formés au cours des expériences en fonction des différentes conditions.

Ces résultats ont été complétés par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. L'objectif principal est d'essayer de corrélérer les évolutions de mécanisme précédemment discutées aux évolutions des spectres d'impédance.

Il est important de préciser ici que les réactions étudiées produisant des gaz, des bulles se forment à la surface de l'électrode de manière plus ou moins abondante en fonction du potentiel appliqué. Il peut donc être difficile de respecter la condition de stationnarité, en particulier pour les fréquences les plus basses. Pour vérifier cela, nous avons appliqué les relations de Kramers-Kronig à nos mesures et avons exclu les fréquences qui s'en éloignent trop.

L'ensemble des spectres d'impédance est représenté dans le plan complexe de Nyquist sur les **Figure 65** à **Figure 69** pour les différentes concentrations en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. L'exploitation des spectres d'impédance étant assez similaire pour chaque concentration en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, seule une condition sera d'abord détaillée (HNO<sub>3</sub> 4 mol L<sup>-1</sup> + Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 10<sup>1</sup> mol L<sup>-1</sup>).

La **Figure 65** présente l'évolution du diagramme pour quatre potentiels différents et pour deux vitesses de rotation de l'électrode.

Pour un potentiel imposé de 0,85 V/ESH (**Figure 65-a**), deux boucles capacitives sont observées pour les hautes et moyennes fréquences, ainsi qu'une boucle inductive pour les basses fréquences. Pour les hautes fréquences, la boucle est attribuée au transfert de charge, avec une résistance de transfert de charge de 66 Ω cm<sup>2</sup> et une capacité de 43 μF cm<sup>-2</sup> (ordre de grandeur caractéristique d'une capacité de double couche en milieu nitrique [3]), pour Ω = 50 rpm. En s'appuyant sur le fait que cette boucle soit indépendante de la vitesse de rotation de l'électrode, elle est attribuée au transfert de charge associé au couple électrochimique NO<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, lié au mécanisme de Vetter. Ceci est en contradiction avec ce que Sicsic observait. Pour ces potentiels, un comportement plus proche du mécanisme de Schmid était obtenu [3]. Néanmoins, en se basant sur les limites de potentiels établies par Sicsic, on se situe ici à la frontière entre les deux

domaines de prédominance (Vetter ou Schmid). La deuxième boucle capacitive peut être attribuée soit à la diffusion d'une espèce, soit à un phénomène d'adsorption. Cependant, il a été montré [91] que le domaine de fréquence proche de 100 Hz à 1 Hz, est souvent caractéristique de la diffusion, ce qui est également en accord avec la forme aplatie de la réponse (proche d'une droite dont la pente est difficile à obtenir à cause du recouvrement des constantes de temps). De plus, une étude sur l'influence de la vitesse de rotation a également été réalisée, dans le but de confirmer cette hypothèse. Si le comportement observé correspond bien à un phénomène de diffusion, alors le signal résultant est dépendant de la vitesse de rotation. Le signal ainsi obtenu **Figure 65-a** permet de confirmer la présence d'un phénomène de diffusion qui pourrait être attribué à  $\text{HNO}_2$ . Pour les basses fréquences, la boucle inductive est attribuée à l'adsorption de l'espèce NO [90]. En effet, à ce potentiel la réduction du proton ne peut pas se produire, comme évoqué précédemment dans le chapitre pour  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  seul.

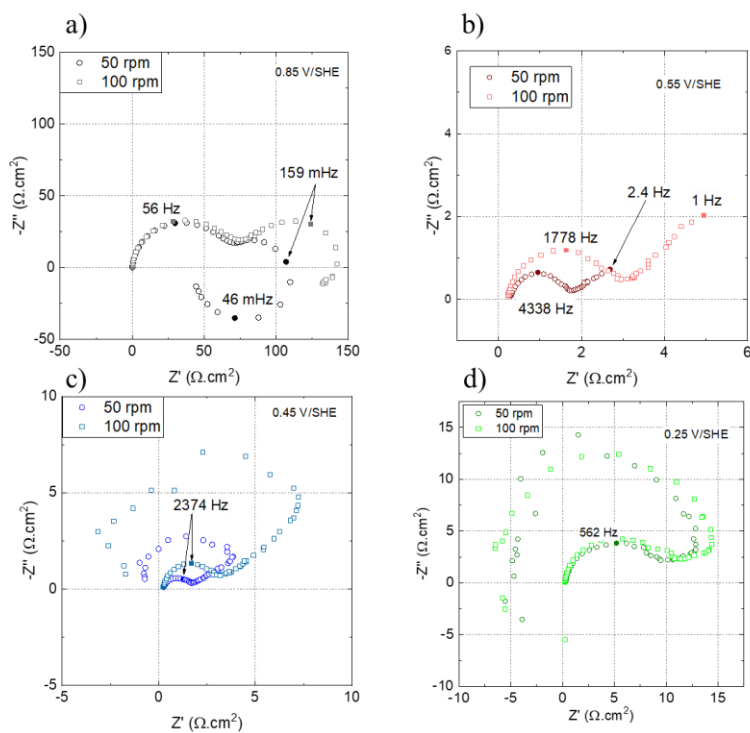
Pour un potentiel intermédiaire de 0,55 V/ESH (**Figure 65-b**) pour lequel  $\text{NO}(\text{g})$  est produit, une seule boucle capacitive est observée à hautes fréquences, suivie d'une partie linéaire à  $45^\circ$ . La boucle capacitive est attribuée au transfert de charge du mécanisme de Schmid, c'est-à-dire du couple  $\text{HNO}_2/\text{NO}$  [3]. La partie linéaire formant une pente de  $45^\circ$ , et dont l'amplitude dépend de la vitesse de rotation de l'électrode, est associée à un phénomène de diffusion.

Enfin, pour les potentiels inférieurs de 0,45 V/ESH et 0,25 V/ESH (**Figure 65-c et d**) (pour lesquels  $\text{NO}(\text{g})$  et  $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$  sont produits), un autre comportement est observé. Pour les hautes fréquences, la boucle capacitive peut être attribuée aux transferts de charge des couples  $\text{HNO}_2/\text{NO}$  (Schmid) et  $\text{NO}/\text{N}_2\text{O}$  (limitation du cycle autocatalytique). Un comportement diffusionnel pour les fréquences intermédiaires est également observé (pente à  $45^\circ$  et dépendance avec la vitesse de rotation). Pour les fréquences les plus basses, une boucle capacitive avec une résistance de polarisation négative est observée. Cette valeur négative est en accord avec la pente négative de la courbe courant / tension stationnaire. De plus, la constante de temps associée peut être due à un phénomène de relaxation d'une espèce adsorbée, qui pourrait être associée à la production de  $\text{N}_2\text{O}_{(\text{ads})}$  (limitation du cycle autocatalytique).

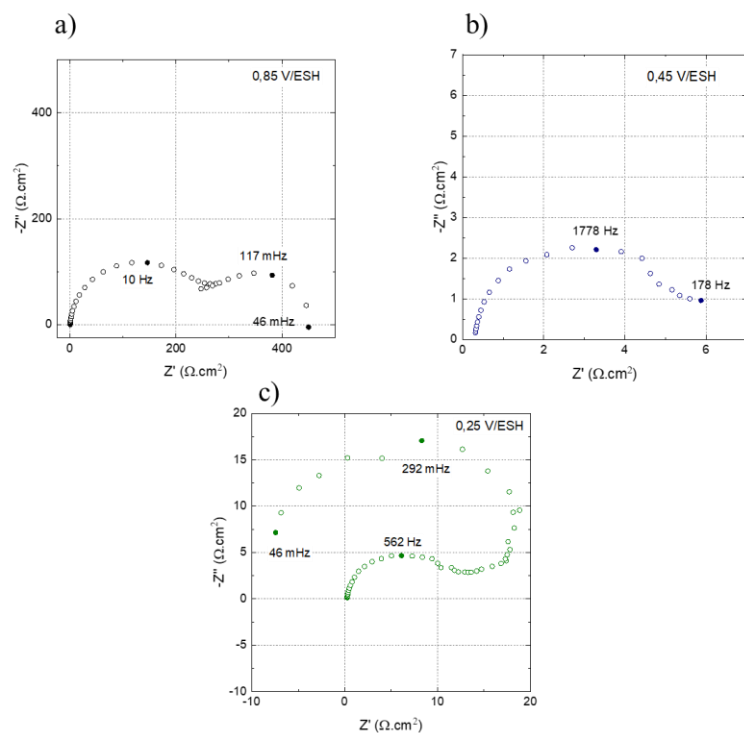
Nous avons ainsi montré qu'en présence de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , un changement de prédominance de mécanisme s'opère en fonction du potentiel appliqué, comme c'est le cas en milieu nitrique seul [3]. Il s'agit maintenant de déterminer si la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  peut influencer ces domaines de prédominance. En effet, nous avons déjà observé qu'elle peut modifier l'allure des courbes stationnaires (**Figure 61**) et la nature des gaz produits (**Figure 64**).

Les trois comportements détaillés précédemment sont observés pour une gamme de concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  allant de  $5 \cdot 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  à  $2 \cdot 10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , ce qui est cohérent avec les courbes stationnaires obtenues **Figure 63**. Pour des concentrations plus importantes en  $\text{Fe}(\text{III})$  (**Figure 68-Figure 69**), l'évolution des spectres d'impédance ne montre plus les trois comportements en fonction du potentiel et tend vers la prédominance d'une seule forme de spectre. Ce résultat est cohérent avec les courbes stationnaires obtenues **Figure 63-(e-f)**, où le mécanisme de Schmid est prédominant avec uniquement la production de  $\text{NO}(\text{g})$  détectée. L'exploitation des spectres d'impédance permet donc de constater que la prédominance de mécanisme évolue en fonction du potentiel appliqué, mais également en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

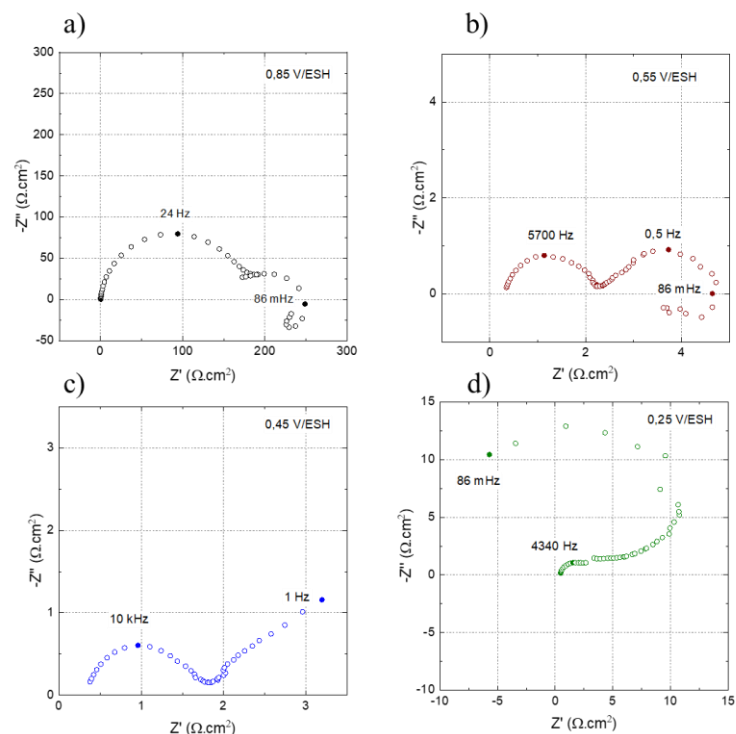
Toutes les valeurs déterminées à partir de l'exploitation de ces spectres sont présentées sur la **Figure 70**, ainsi que l'attribution mécanistique de chaque portion de spectre. Globalement, toutes les valeurs de capacités déterminées sont de l'ordre de grandeur d'une capacité de double couche. Ceci est cohérent avec ce qu'obtenait Sicsic [3] et montre que la présence de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  en solution ne change pas l'état de surface de l'électrode en formant une couche isolante.



**Figure 65.** Diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist d'une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  à  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\Delta E = 100 \text{ mV}$ , disque d'or tournant à  $\Omega = 50 \text{ rpm}$  et  $\Omega = 100 \text{ rpm}$ .

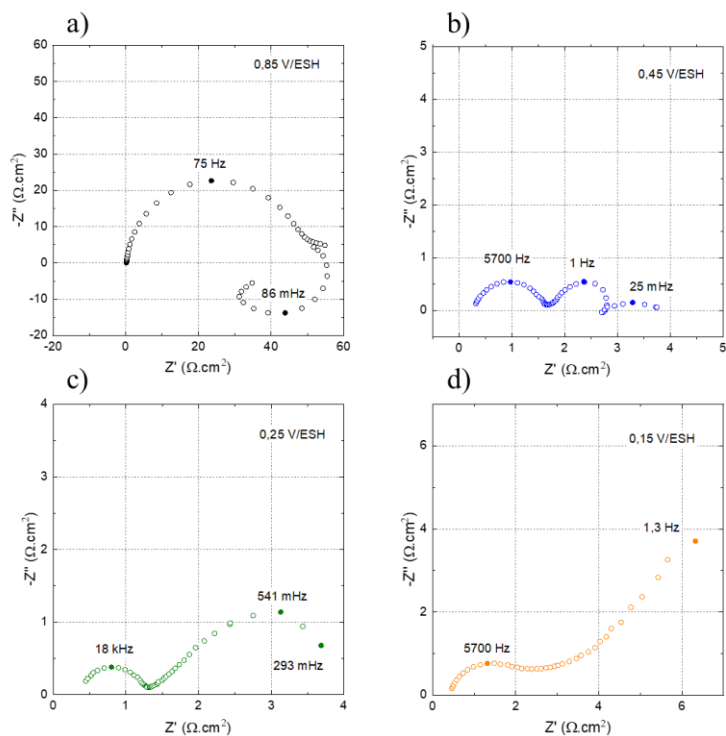


**Figure 66.** Diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist d'une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  à  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\Delta E = 100 \text{ mV}$ , disque d'or tournant à  $\Omega = 50 \text{ rpm}$ .

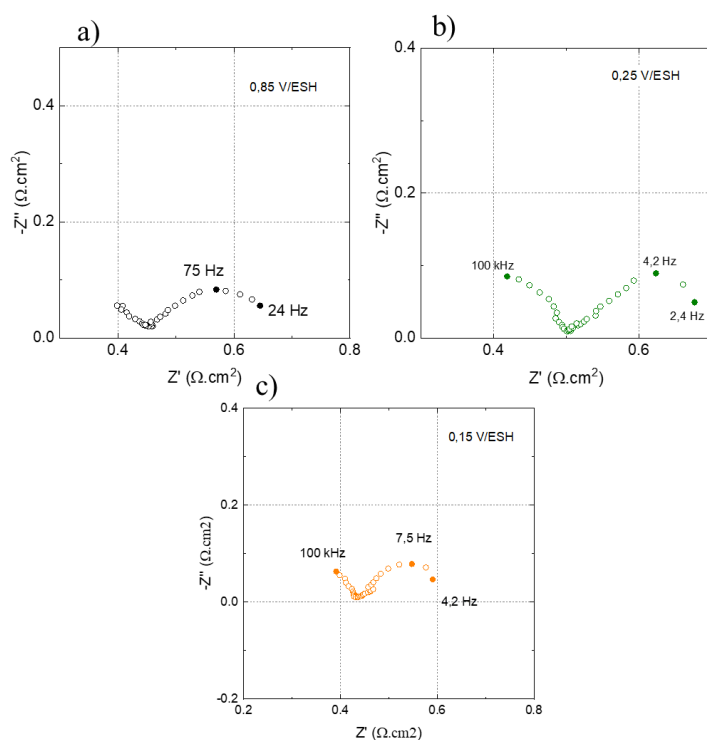


**Figure 67.** Diagrammes d'impédances dans le plan de Nyquist d'une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  à  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\Delta E = 100 \text{ mV}$ , disque d'or tournant à  $\Omega = 50 \text{ rpm}$ .





**Figure 68.** Diagrammes d'impédances dans le plan de Nyquist d'une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $5.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  à  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\Delta E = 100 \text{ mV}$ , disque d'or tournant à  $\Omega = 50 \text{ rpm}$ .



**Figure 69.** Diagrammes d'impédances dans le plan de Nyquist d'une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  à  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\Delta E = 100 \text{ mV}$ , disque d'or tournant à  $\Omega = 50 \text{ rpm}$ .

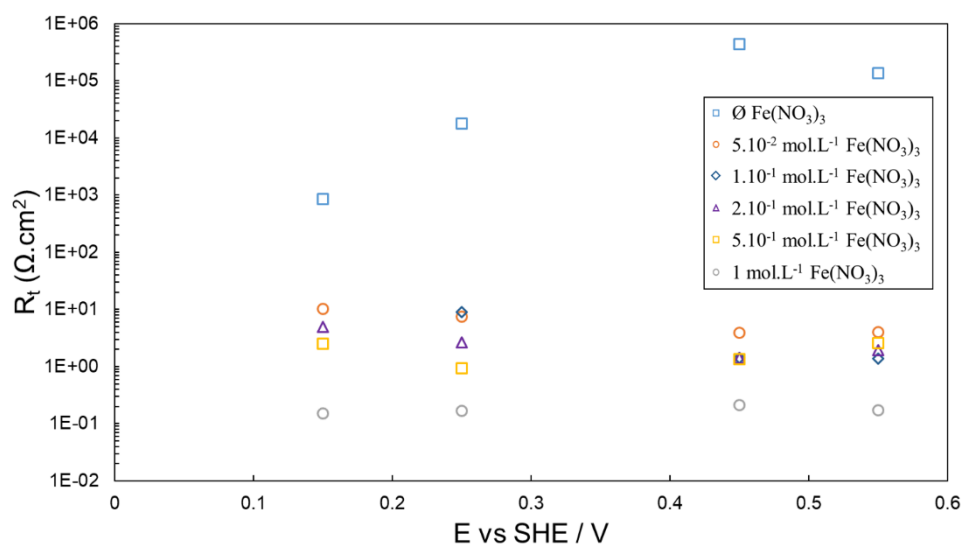
<b>[Fe(III)] = 5.10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup></b>					
<b>E (V/ESH)</b>	<b>Ω (rpm)</b>	<b>gaz produit</b>	<b>Attribution de boucle</b>	<b>R<sub>t</sub> (Ω cm<sup>2</sup>)</b>	<b>C<sub>ac</sub> (μF cm<sup>-2</sup>)</b>
0,85	50	∅	HF : transfert de charge NO <sub>2</sub> /NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> BF : diffusion de HNO <sub>2</sub>	185	86
0,45		NO	HF : transfert de charge HNO <sub>2</sub> /NO	4	31
0,25		NO + N <sub>2</sub> O	HF : transfert de charge HNO <sub>2</sub> /NO FI : diffusion de HNO <sub>2</sub> et/ou Fe(II) BF : relaxation d'une espèce adsorbée (N <sub>2</sub> O)	8	38
<b>[Fe(III)] = 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup></b>					
<b>E (V/ESH)</b>	<b>Ω (rpm)</b>	<b>gaz produit</b>	<b>Attribution de boucle</b>	<b>R<sub>t</sub> (Ω cm<sup>2</sup>)</b>	<b>C<sub>ac</sub> (μF cm<sup>-2</sup>)</b>
0,85	50 / 100	∅	HF : transfert de charge NO <sub>2</sub> /NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> FI : diffusion de HNO <sub>2</sub> BF : adsorption de NO	66 / 69	43 / 41
0,55		NO	HF : transfert de charge HNO <sub>2</sub> /NO BF : diffusion de HNO <sub>2</sub> et/ou Fe(II)	1,4 / 2,6	27 / 34
0,45		NO + N <sub>2</sub> O	HF : transfert de charge HNO <sub>2</sub> /NO FI : diffusion de HNO <sub>2</sub> et/ou Fe(II)	1,4 / 2,8	26 / 24
0,25			BF : relaxation d'une espèce adsorbée (N <sub>2</sub> O)	8,9 / 9,8	32 / 29
<b>[Fe(III)] = 2.10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup></b>					
<b>E (V/ESH)</b>	<b>Ω (rpm)</b>	<b>gaz produit</b>	<b>Attribution de boucle</b>	<b>R<sub>t</sub> (Ω cm<sup>2</sup>)</b>	<b>C<sub>ac</sub> (μF cm<sup>-2</sup>)</b>
0,85	50	∅	HF : transfert de charge NO <sub>2</sub> /NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> FI : diffusion de HNO <sub>2</sub> BF : adsorption du NO	174	38
0,55		NO	HF : transfert de charge HNO <sub>2</sub> /NO BF : diffusion de HNO <sub>2</sub> et/ou Fe(II)	2	14
0,45			1,4	11	
0,25		NO + N <sub>2</sub> O	HF : transfert de charge HNO <sub>2</sub> /NO FI : diffusion de HNO <sub>2</sub> et/ou Fe(II) BF : relaxation d'une espèce adsorbée (N <sub>2</sub> O)	3	14
<b>[Fe(III)] = 5.10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup></b>					
<b>E (V/ESH)</b>	<b>Ω (rpm)</b>	<b>gaz produit</b>	<b>Attribution de boucle</b>	<b>R<sub>t</sub> (Ω cm<sup>2</sup>)</b>	<b>C<sub>ac</sub> (μF cm<sup>-2</sup>)</b>
0,85	50	∅	HF : transfert de charge HNO <sub>2</sub> /NO BF : adsorption de NO	50	43
0,45		NO	HF : transfert de charge HNO <sub>2</sub> /NO FI : diffusion de HNO <sub>2</sub> BF : adsorption du NO	1,3	21
0,25			HF : transfert de charge HNO <sub>2</sub> /NO	0,9	9
0,15		BF : diffusion de HNO <sub>2</sub> et/ou Fe(II)	2,5	11	
<b>[Fe(III)] = 1 mol L<sup>-1</sup></b>					
<b>E (V/ESH)</b>	<b>Ω (rpm)</b>	<b>gaz produit</b>	<b>Attribution de boucle</b>	<b>R<sub>t</sub> (Ω cm<sup>2</sup>)</b>	<b>C<sub>ac</sub> (μF cm<sup>-2</sup>)</b>
0,85	50	NO	HF : transfert de charge HNO <sub>2</sub> /NO BF : diffusion de HNO <sub>2</sub> et/ou Fe(II)	0,2	10
0,25				0,2	9
0,15				0,1	11

**Figure 70.** Récapitulatif de l'exploitation des spectres d'impédance de solutions de HNO<sub>3</sub> 4 mol L<sup>-1</sup> avec différentes concentrations en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. HF = Hautes Fréquences, FI = Fréquences intermédiaires, BF = Basses fréquences. T = 40 °C.

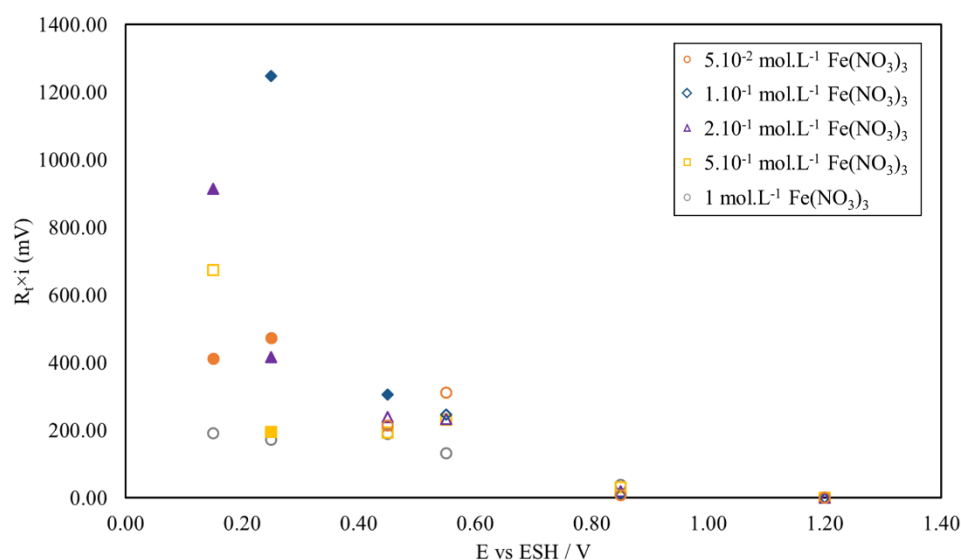
La résistance de transfert de charge est tracée sur la **Figure 71** en fonction du potentiel appliqué, dans les différentes solutions étudiées. La **Figure 72** représente l'évolution du produit  $R_t \times i$  en fonction du potentiel appliqué, pour différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Cette représentation permet de mettre en évidence les domaines de potentiel où le produit  $R_t \times i$  est constant, ce qui est caractéristique d'une invariance du mécanisme dans ce domaine [92].

L'interprétation des spectres d'impédance permet de rendre compte que l'ajout de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  en solution s'accompagne d'une diminution de la résistance de transfert de charge avec la concentration, mais que celle-ci reste indépendante du potentiel (**Figure 71**). La diminution des résistances de transfert de charge en présence de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  est cohérente avec les densités de courant qui augmentent (en valeur absolue) sur la **Figure 61**. La cinétique des réactions mises en jeu, liées aux valeurs de résistances de transfert de charge, dépend donc fortement de la présence ou non de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  en solution.

Le suivi du produit  $R_t \times i$  en fonction du potentiel imposé, pour les différentes solutions (**Figure 72**), permet d'étudier l'évolution de la prédominance des mécanismes mis en jeu. Pour un potentiel de  $E = 0,85 \text{ V/ESH}$ , le produit  $R_t \times i$  est plus faible que pour les autres potentiels. Ceci est cohérent avec les mesures de densités de courant présentées **Figure 63**. Pour une concentration de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  la valeur de  $R_t \times i$  est indépendante du potentiel, indiquant la prédominance d'un seul mécanisme sur la gamme de potentiel étudiée. En s'appuyant également sur les analyses de gaz, il est établi qu'il s'agit probablement du mécanisme de Schmid. Pour une solution nitrique avec une teneur en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  de  $5.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , mise à part la valeur pour  $E = 0,15 \text{ V/ESH}$ , le produit  $R_t \times i$  est indépendant du potentiel. On en déduit que c'est le mécanisme de Schmid qui est également prédominant dans ces conditions pour les mêmes raisons. Enfin, pour des teneurs en  $\text{Fe}(\text{III})$  inférieures ou égales à  $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , deux comportements sont observés en fonction du potentiel. Ceci traduit la présence de deux mécanismes différents en fonction du potentiel et est en accord avec les résultats de détection des gaz (d'une part du  $\text{NO}_{(\text{g})}$  seul, d'autre part  $\text{NO}_{(\text{g})} + \text{N}_2\text{O}_{(\text{g})}$ ). Il y a donc pour les potentiels les plus anodiques une prédominance du mécanisme de Schmid, alors que le ralentissement du cycle autocatalytique intervient pour les potentiels les plus cathodiques. Les points colorés sur la **Figure 72** représentent les conditions pour lesquelles du  $\text{N}_2\text{O}$  a été détecté. Ils permettent de constater que pour une valeur de 200 mV, les points correspondent à des conditions d'essais pour lesquelles le mécanisme de Schmid est prédominant. En revanche, dès lors que la valeur du produit  $R_t \times i$  est supérieure à cette valeur de 200 mV, on se trouve dans des conditions pour lesquelles la limitation du cycle de réduction de  $\text{HNO}_3$  est observée.



**Figure 71.** Évolution de  $R_t$  en fonction du potentiel pour des solutions concentrées d'acide nitrique ( $4 \text{ mol L}^{-1}$ ) avec différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .  $\Omega = 50 \text{ rpm}$ ,  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ .



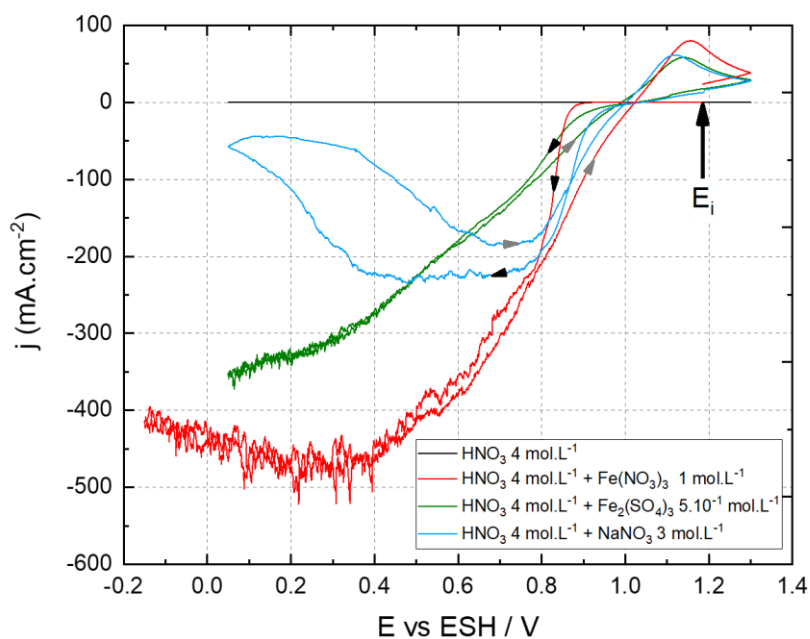
**Figure 72.** Évolution du produit ( $R_t \times i$ ) en fonction du potentiel pour des solutions concentrées d'acide nitrique ( $4 \text{ mol L}^{-1}$ ) avec différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .  $\Omega = 50 \text{ rpm}$ ,  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ . A  $1,20 \text{ V/ESH}$ , le produit  $R_t \times i$  pour le potentiel d'équilibre.

### *Déconvolution des effets du Fe(III) et des nitrates*

Dans ce qui précède, le rôle de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  sur les mécanismes de réduction du milieu nitrique a été étudié. Dans cette partie, nous allons étudier l'effet synergique qu'il pourrait y avoir entre la présence de Fe(III) et des nitrates. Dans cet objectif, des courbes j-E ont été réalisées dans des solutions nitriques de compositions choisies pour caractériser les

effets respectifs de chaque espèce (**Figure 73**) : ajout de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  pour l'effet du Fe(III) seul, ajout de  $\text{NaNO}_3$  pour l'effet des nitrates seuls et ajout de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  pour l'effet cumulé.

La première comparaison est réalisée à partir de deux voltammogrammes réalisées pour une teneur en Fe(III) de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  en solution, à partir de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  et  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , respectivement les courbes rouge et verte. Une différence de densité de courant non négligeable est observée, indiquant un effet accélérateur des nitrates. En revanche, dans les deux cas le cycle autocatalytique de réduction de  $\text{HNO}_3$  est activé, ce qui veut dire que l'ajout de nitrate ne modifie pas l'effet du Fe(III) sur le plan du mécanisme. Concernant la solution contenant  $7 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$  sans Fe(III) (courbe bleue), un nouveau comportement est observé. Dans le domaine de potentiel  $0,8 < E \text{ (V/ESH)} < 1,0$  le même comportement que pour le nitrate de Fe(III) est présent, avant d'atteindre un palier puis d'observer une diminution de la densité de courant. Finalement, la courbe rouge tend vers la somme des contributions respectives des nitrates et du Fe(III).



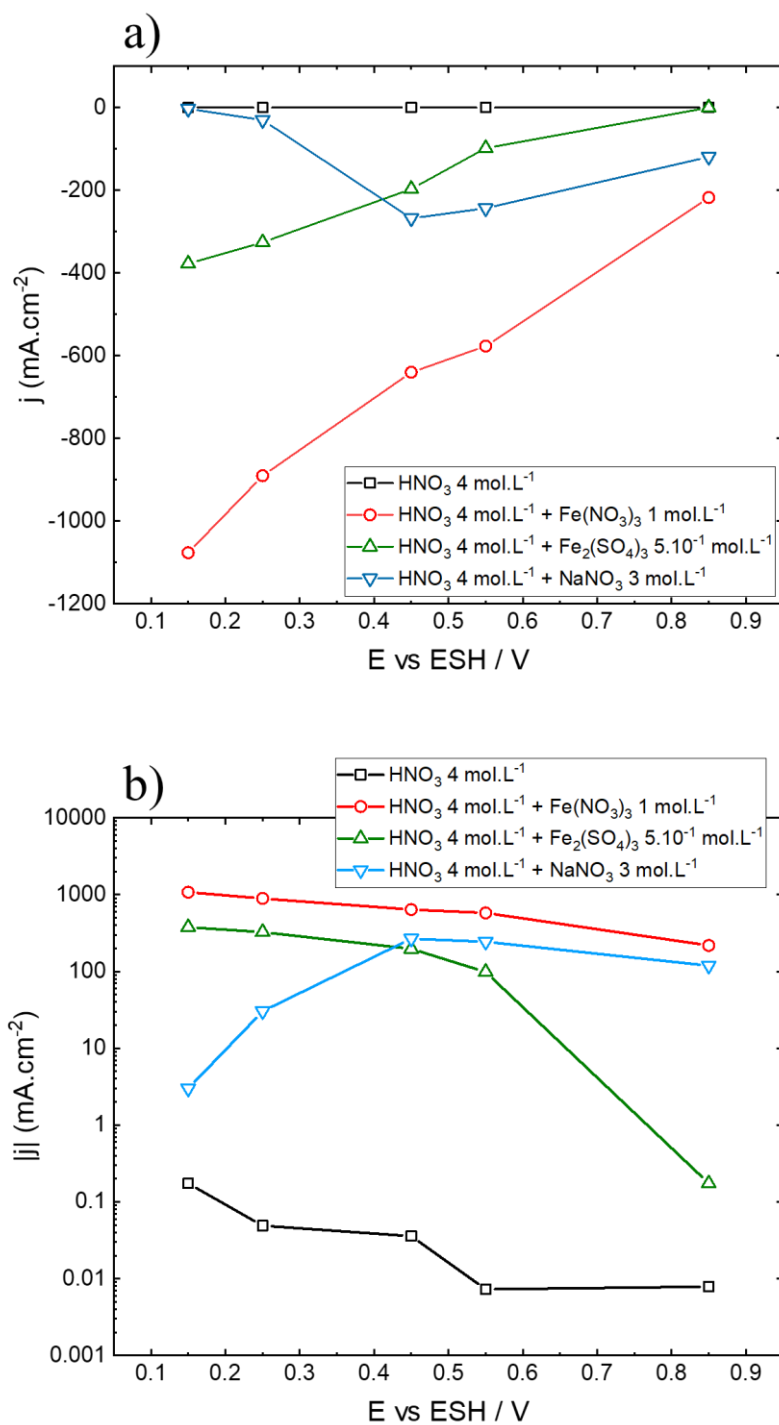
**Figure 73.** Courbes  $j$ - $E$  obtenues par voltammétrie cyclique dans des solutions nitriques  $4 \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ , 7<sup>ème</sup> cycle. Le sens aller est indiqué avec les flèches noires, tandis que les flèches grises indiquent le sens retour. Courbe rouge :  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , les autres courbes :  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

De façon similaire, la **Figure 74** représentant les courbes courant / tension établies à l'état stationnaire montre les effets à la fois du Fe(III) et des nitrates.

La courbe  $\text{HNO}_3 \text{ } 4 \text{ mol L}^{-1} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (courbe verte) montre un effet accélérateur du Fe(III) sur la cinétique de réduction du milieu nitrique seul (courbe noire), sur toute la gamme de potentiel. La présence de nitrates (courbe rouge  $\text{HNO}_3 \text{ } 4 \text{ mol L}^{-1} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \text{ } 1 \text{ mol}$

$L^{-1}$ ) augmente encore plus les courants cathodiques. Ceci est particulièrement vrai pour les plus faibles surtensions cathodiques, comme illustré par l'ajout seul de nitrate (courbe bleue  $HNO_3$   $4 \text{ mol } L^{-1} + NaNO_3$   $3 \text{ mol } L^{-1}$ ).

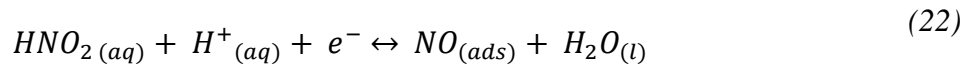
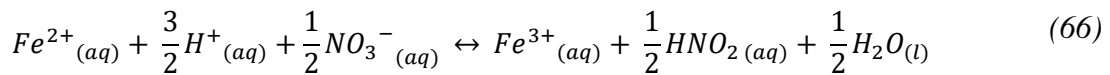
Nous pouvons donc conclure que l'effet des nitrates ajoutés avec le Fe(III) est loin d'être négligeable en particulier pour les faibles surtensions et les fortes concentrations en  $Fe(NO_3)_3$ . Mais il ne semble pas modifier l'effet du Fe(III) sur le plan des mécanismes.



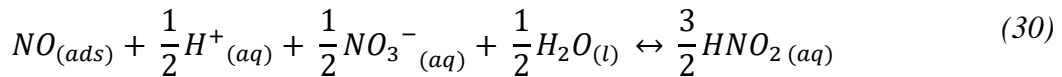
**Figure 74.** Courbes stationnaires (échelle linéaire (a) et échelle logarithmique (b)) de solutions nitriques concentrées seule (courbe noire), avec 1 mol L<sup>-1</sup> de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (courbe rouge), avec 5.10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (courbe verte) et 3 mol L<sup>-1</sup> de  $\text{NaNO}_3$  (courbe bleue).  $\Omega = 50$  rpm,  $T = 40$  °C.

### Proposition d'un mécanisme

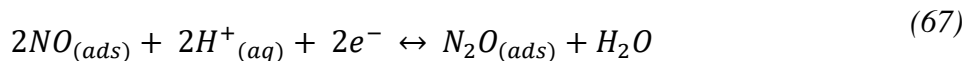
A partir de tous les résultats obtenus, ainsi qu'en s'appuyant sur la littérature, un mécanisme décrivant le rôle du Fe(III) sur la réaction autocatalytique de réduction de HNO<sub>3</sub> est proposé. Lange a démontré que le Fe(II) est impliqué dans le mécanisme de réduction de HNO<sub>3</sub> [4]. Étant très instable en milieu acide nitrique concentré, le Fe(II) est oxydé en Fe(III), avec une réduction du milieu nitrique, responsable de la formation de l'acide nitreux. Cet HNO<sub>2</sub> se réduit alors en NO suivant le cycle autocatalytique de réduction de HNO<sub>3</sub>. Ainsi, la présence de Fe(III) exalte indirectement la production de NO.



A partir de cette étape, deux possibilités sont proposées en fonction du potentiel. En effet, pour les potentiels les plus élevés ( $E > 0,15$  V/ESH), la réduction de NO<sub>(ads)</sub> en HNO<sub>2(aq)</sub> est la plus probable et peut s'écrire

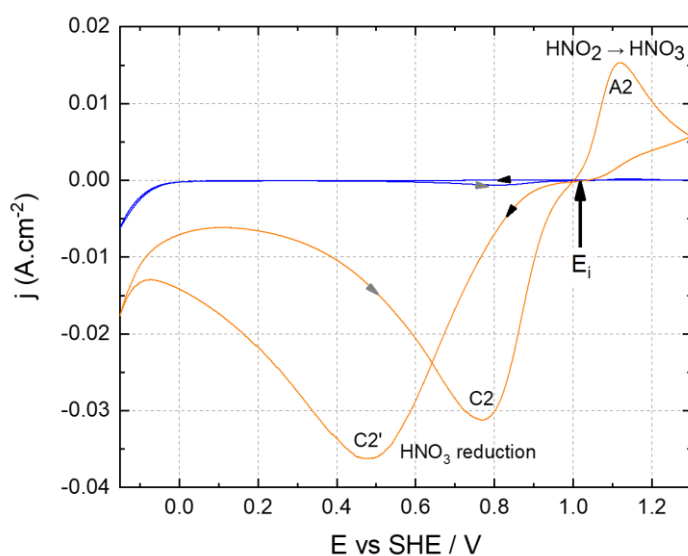


Pour des potentiels plus négatifs ( $E < 0,15$  V/ESH), le cycle autocatalytique est ralenti selon une réaction concurrente :



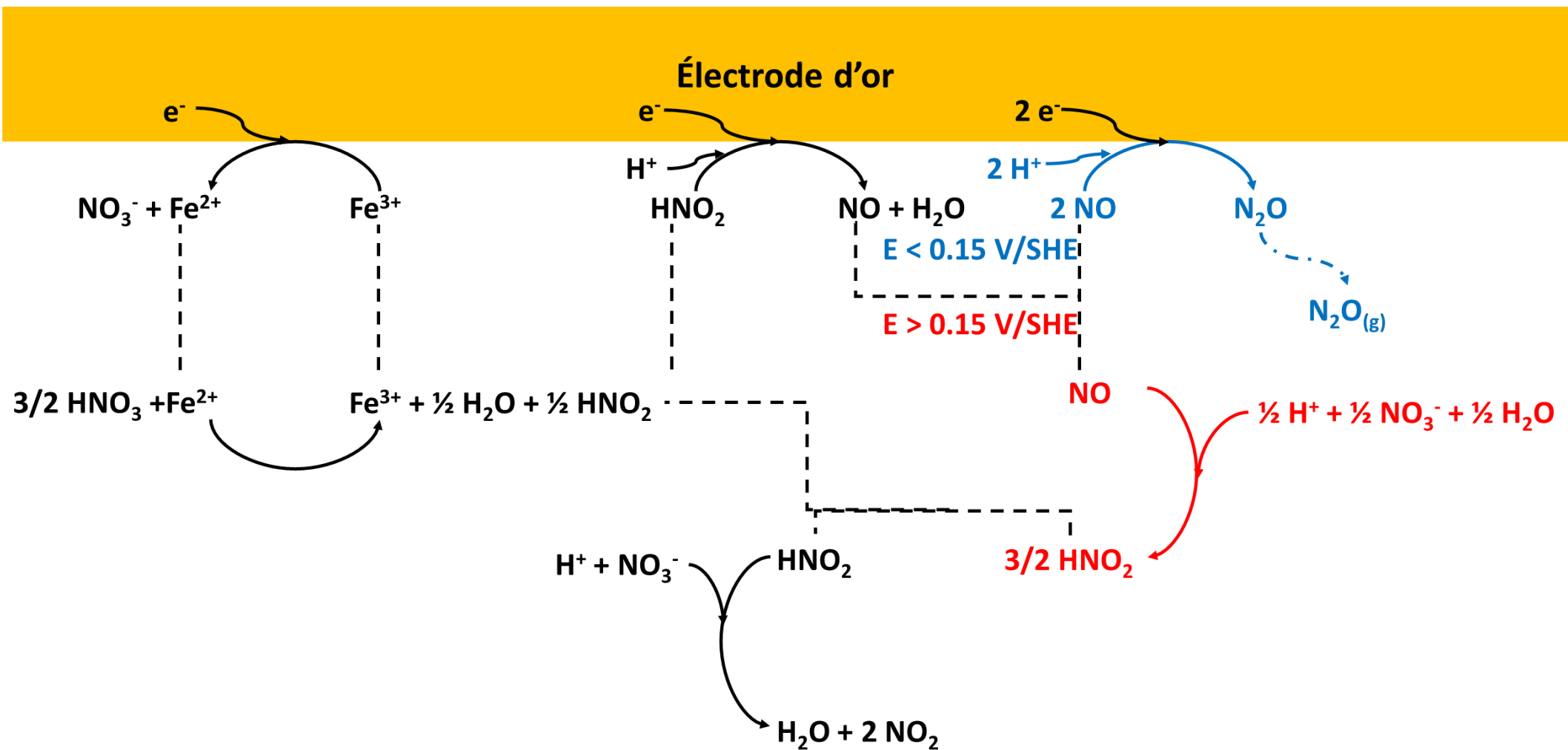
En comparant ce mécanisme avec les mécanismes de Vetter et Schmid, il apparait que le mécanisme mis en jeu dans nos conditions est homogène. C'est-à-dire que de la même manière que dans le mécanisme de Schmid, la régénération de l'espèce électroactive se fait en solution. On en déduit que la formation de NO<sub>(ads)</sub> par réduction du HNO<sub>2(aq)</sub> est l'étape impactée par la présence de Fe(III) en solution, ce qui est directement lié à la formation plus importante de HNO<sub>2(aq)</sub>, principale espèce azotée impliquée dans la réaction de réduction de HNO<sub>3</sub>. Ceci est également confirmé par la voltammétrie cyclique présentée **Figure 75**, obtenue en présence ou non de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et en accord avec les travaux réalisés par Lange *et al.* [36]. Le mécanisme dans sa globalité est schématisé **Figure 76**.





**Figure 75.** Courbes j-E obtenues par voltammétrie cyclique dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  (bleu) et de  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  +  $\text{NaNO}_2$  10 $^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  (orange), à  $T = 40$  °C et  $v = 20$  mV  $\text{s}^{-1}$ . Les flèches noires indiquent le sens aller de balayage, tandis que les flèches grises indiquent le retour.

**Conclusion II :** L'activation du cycle autocatalytique de réduction de  $\text{HNO}_3$  est conditionnée à une certaine accumulation de produits de réduction au voisinage de l'électrode. De plus, la première partie de ce chapitre permet de rendre compte que dans les conditions d'études, le milieu acide nitrique 4 mol  $\text{L}^{-1}$  est suffisamment maîtrisé pour réaliser une analyse mécanistique sur le rôle de  $\text{Fe(III)}$ . Il a été démontré que suivant le potentiel appliqué et la concentration en  $\text{Fe(NO}_3)_3$  en solution, le mécanisme prédominant observé évolue. L'ensemble des méthodes utilisées dans cette étude (établissement de courbes j-E, spectroscopie d'impédance électrochimique et analyse *in-situ* des gaz produits) convergent vers un mécanisme commun. Pour des concentrations en  $\text{Fe(NO}_3)_3$  inférieures à 2  $10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , la prédominance du mécanisme de Schmid est observée pour les plus faibles surtensions cathodiques, avec une limitation du cycle autocatalytique constatée pour  $E \leq 0,45$  V/ESH. En revanche, pour des concentrations en  $\text{Fe(NO}_3)_3$  supérieures à 5  $10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , seul le mécanisme de Schmid est observé sur l'ensemble de la gamme de potentiels étudiée. Il faut néanmoins prendre en compte la forte teneur en  $\text{NO}_3^-$  associée aux fortes concentrations en  $\text{Fe(NO}_3)_3$ , qui influe sur le signal électrochimique obtenu (notamment aux plus faibles surtensions cathodiques). En revanche, les observations ne montrent pas que cette quantité importante de nitrates influe sur l'effet du  $\text{Fe(III)}$  du point de vue du mécanisme. En s'appuyant sur tous les résultats obtenus, une proposition de mécanisme pour la réduction autocatalytique de l'acide nitrique 4 mol  $\text{L}^{-1}$  a donc été faite, en incluant le rôle du  $\text{Fe(III)}$  dans le milieu.



**Figure 76.** Mécanisme autocatalytique de réduction de  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  en présence de  $\text{Fe(III)}$  sur électrode d'or à  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### III. Mise en relation des résultats expérimentaux avec la modélisation

Le but de cette partie est, en s'appuyant sur le mécanisme proposé précédemment, de modéliser les courants stationnaires et les impédances électrochimiques afin de retrouver les comportements observés expérimentalement. Cette démarche permettra de valider le mécanisme proposé précédemment. Pour cela, une mise en équation des réactions chimiques proposées a été réalisée afin d'obtenir des expressions analytiques pour modéliser les phénomènes. La différenciation des équations permettra, suite à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude en potentiel, d'obtenir les équations décrivant l'impédance.

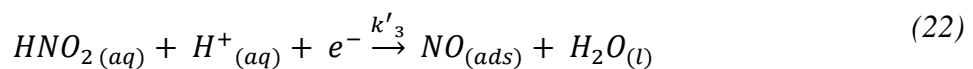
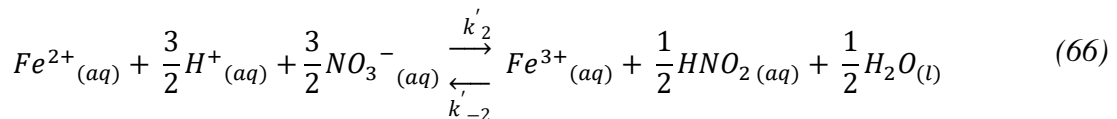
Dans cette étude, le logiciel commercial Scilab a été utilisé pour simuler dans un premier temps les courbes stationnaires expérimentales, puis les spectres d'impédances.

En pratique, la mise en place du modèle a été réalisée en prenant le mécanisme étape par étape, en s'appuyant sur les travaux de Sicsic [3] réalisés en l'absence de Fe(III).

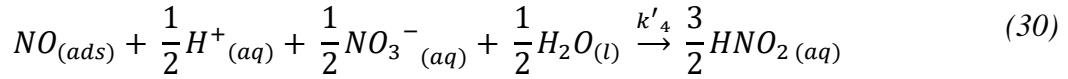
Les expériences réalisées en spectroscopie d'impédance électrochimique ont permis d'apporter un certain nombre d'éléments de réponse pour déterminer l'impact du Fe(III) sur le mécanisme de réduction de HNO<sub>3</sub>. Les hypothèses sur les phénomènes comme la diffusion ou l'adsorption d'espèces ont notamment été émises en s'appuyant sur cette technique. Ainsi, il est important de vérifier au moins de manière qualitative les mécanismes proposés. Décrire de manière détaillée l'ensemble des démonstrations de la modélisation cinétique par impédance étant fastidieux et ayant fait l'objet de nombreuses descriptions dans la littérature [91, 93, 94], seules les principales étapes sont présentées dans ce mémoire.

#### III.1. Modélisation des courbes stationnaires

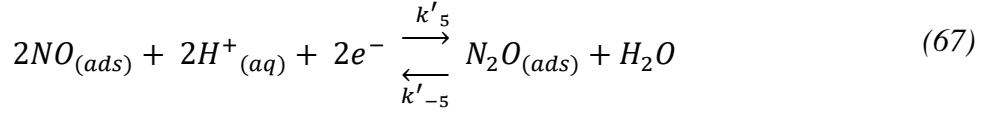
Pour réaliser la modélisation, on s'est appuyé sur le mécanisme autocatalytique de réduction de HNO<sub>3</sub> en présence de Fe(III) proposé précédemment dans le chapitre et rappelé ici. Il s'agit d'un mécanisme multi-étapes, qui dépend du potentiel appliqué. Les trois premières étapes sont communes aux deux mécanismes.



En fonction du potentiel, soit le mécanisme de Schmid est prédominant :



Soit le mécanisme de Schmid devient limité par une réaction concurrente :



Les constantes cinétiques apparentes, numérotées respectivement par rapport à l'ordre des équations du mécanisme, sont définies par :

$$k_1' = k_1 \cdot [Fe(III)] \quad (69)$$

$$k_2' = k_2 \cdot \sqrt{a(H^+) \cdot a(NO_3^-) \cdot a(H_2O)} \quad (70)$$

$$k_3' = k_3 \cdot a(H^+) \quad (71)$$

$$k_4' = k_4 \cdot \sqrt{a(H^+) \cdot a(NO_3^-) \cdot a(H_2O)} \quad (72)$$

$$k_5' = k_5 \cdot a(H^+) \quad (73)$$

Ici on considère que  $[Fe(III)] = a(Fe(III))$ , bien que cela ne soit pas rigoureusement vrai, notamment pour les fortes teneurs en  $Fe(NO_3)_3$ .

On suppose également que les réactions électrochimiques (équations (22), (32) et (67)) suivent une loi de Tafel qui s'expriment selon :

$$k_1 = k_1^0 \cdot e^{(-b_1(E-E^0_1))} \quad (74)$$

$$k_3 = k_3^0 \cdot e^{(-b_3(E-E^0_3))} \quad (75)$$

$$k_5 = k_5^0 \cdot e^{(-b_5(E-E^0_5))} \quad (76)$$

$$k_{-5} = k_{-5}^0 \cdot e^{(b_{-5}(E-E^0_{-5}))} \quad (77)$$

où E est le potentiel appliqué,  $E^0_i$  le potentiel standard de la réaction i et  $b_i$  correspond au coefficient de Tafel de la réaction i défini par

$$b_i = \frac{\alpha_i \cdot F}{R \cdot T} \quad (78)$$

Les réactions (30) et (66) étant indépendantes du potentiel, on pose  $k_2 = k_2^0$  et  $k_4 = k_4^0$ . On pose également  $C_1 = [\text{HNO}_2]$  et  $C_2 = [\text{Fe(II)}]$  pour la suite du développement.

Supposons que  $\theta_1$  soit le taux de recouvrement de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ ,  $\theta_2$  le taux de recouvrement de  $\text{N}_2\text{O}_{(\text{ads})}$  et  $\beta$  la concentration surfacique pour une surface complètement recouverte ( $\text{mol cm}^{-2}$ ). La concentration superficielle s'exprime donc comme  $[\text{NO}]_{\text{ads}} = \beta\theta_1$  et  $[\text{N}_2\text{O}]_{\text{ads}} = \beta\theta_2$ .

Le courant stationnaire s'exprime en fonction des réactions électrochimiques selon :

$$i = -FS((k'_1 + k'_3 C_1^0)(1 - \theta_1 - \theta_2) + 2\beta k'_5 \bar{\theta}_1 - 2\beta k'_{-5} \bar{\theta}_2) \quad (79)$$

Dans cette relation, il y a quatre inconnues que sont  $C_1^0$ ,  $C_2^0$ ,  $\bar{\theta}_1$  et  $\bar{\theta}_2$  et qui représentent respectivement les concentrations à l'interface de  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  et les taux de recouvrement stationnaire de  $\text{NO}$  et  $\text{N}_2\text{O}$ . Afin de pouvoir utiliser cette équation pour calculer le courant stationnaire, il faut résoudre un système de quatre équations à quatre inconnues comprenant les équations d'évolution à l'état stationnaire de  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $C_1^0$  et  $C_2^0$ . Ces quatre espèces régissent le courant du système. On a alors :

$$\beta \frac{d\theta_1}{dt} = k'_3 C_1^0 (1 - \bar{\theta}_1 - \bar{\theta}_2) - \beta k'_4 \bar{\theta}_1 - 2k'_5 \bar{\theta}_1 + 2k'_{-5} \bar{\theta}_2 \quad (80)$$

$$\beta \frac{d\theta_2}{dt} = k'_5 \bar{\theta}_1 - k'_{-5} \bar{\theta}_2 \quad (81)$$

$$-D_1 \frac{C_1 - C_1^0}{\delta_1} = \frac{3}{2} k'_4 \bar{\theta}_1 - (k'_3 C_1^0 + k'_2 C_2^0 - k'_{-2} C_1^0)(1 - \bar{\theta}_1 - \bar{\theta}_2) \quad (82)$$

$$-D_2 \frac{C_2 - C_2^0}{\delta_2} = (-2k'_2 C_2^0 + 2k'_{-2} C_1^0 + k'_1)(1 - \bar{\theta}_1 - \bar{\theta}_2) \quad (83)$$

Il n'est pas possible de résoudre analytiquement un tel système. Ainsi, pour déterminer les inconnues une résolution numérique avec Scilab a été réalisée.

Les paramètres connus et nécessaires à la modélisation sont :

- ❖ Le Faraday  $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$  ;
- ❖ La surface du disque  $S = 0,0314 \text{ cm}^2$  ;
- ❖ La viscosité cinématique de la solution  $\eta = 0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [81] ;
- ❖ La constante des gaz  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ;

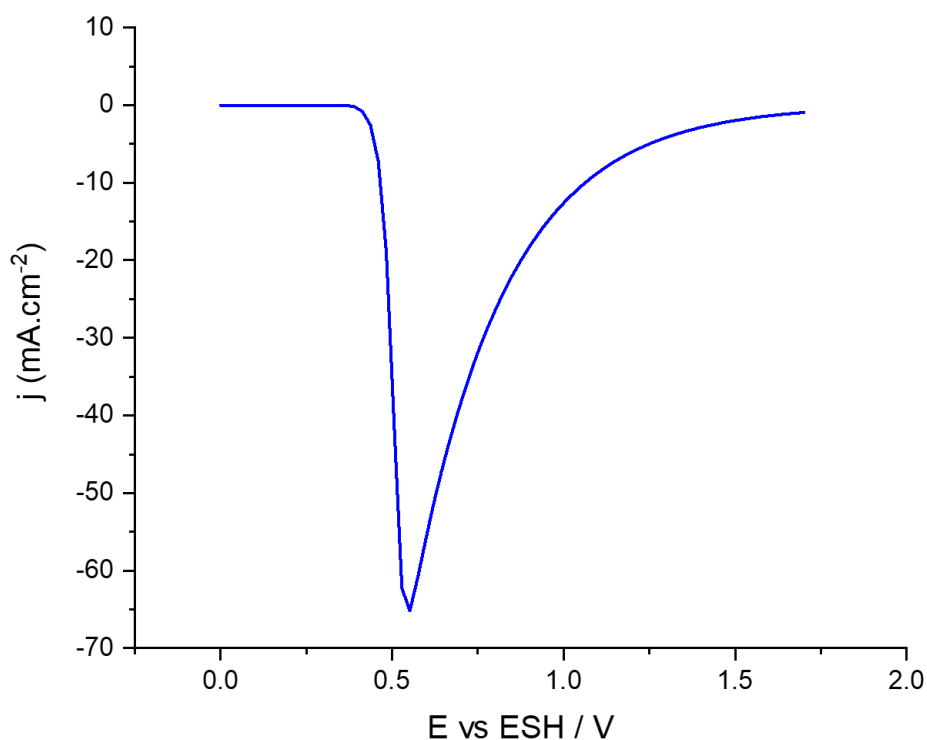
- ❖ La température  $T = 313 \text{ K}$  ;
- ❖ Les activités de  $\text{H}^+$  et de  $\text{NO}_3^-$   $a(\text{H}^+) = a(\text{NO}_3^-) = 5,27 \cdot 10^{-3}$ , ainsi que l'activité de l'eau  $a(\text{H}_2\text{O}) = 0,834$  [3, 5] ;
- ❖ La concentration superficielle maximale  $\beta = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$  [3];
- ❖ La vitesse de rotation de l'électrode  $\Omega = 50 \text{ rpm}$ .
- ❖ Le coefficient de diffusion de  $\text{HNO}_2$  :  $D_{\text{HNO}_2} = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [3].
- ❖ Le potentiel standard du couple  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  dans  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  :  $E^0_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0,63 \text{ V/ESH}$  (déterminé expérimentalement sur la **Figure 43**).
- ❖ Le potentiel standard du couple  $\text{HNO}_2/\text{NO}$  :  $E^0_{\text{HNO}_2/\text{NO}} = 0,996 \text{ V/ESH}$  (déterminé à partir du diagramme de Latimer présenté **Figure 2**)
- ❖ Le potentiel standard du couple  $\text{NO}/\text{N}_2\text{O}$  :  $E^0_{\text{NO}/\text{N}_2\text{O}} = 1,59 \text{ V/ESH}$  (déterminé à partir du diagramme de Latimer présenté **Figure 2**)

Les paramètres intrinsèques au fer dans le milieu nitrique utilisés pour la modélisation ont été déterminés expérimentalement (**Tableau 17** et **Tableau 19**) et sont égaux à :

- ❖  $k_1^0 = 6,3 \cdot 10^{-3} \pm 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$  ;
- ❖  $D_{\text{Fe(III)}} = 2,5 \cdot 10^{-6} \pm 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

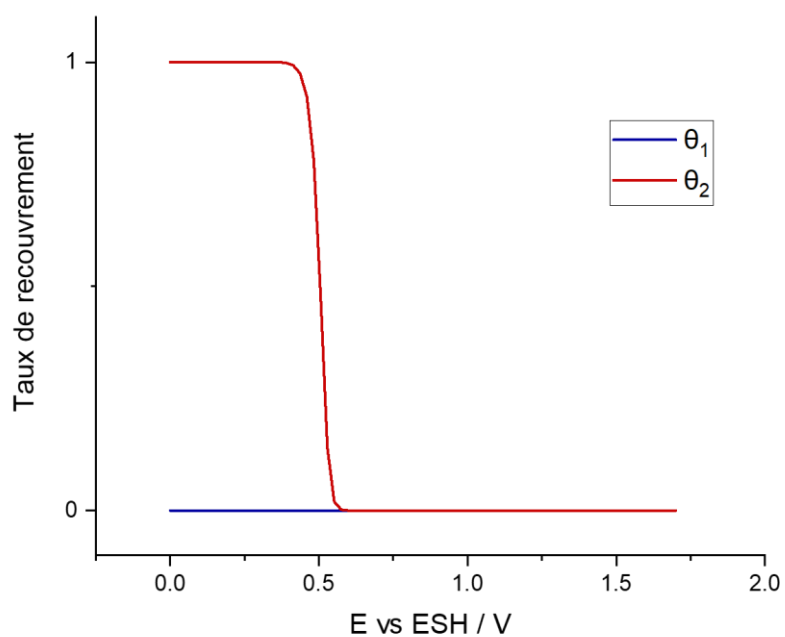
Les coefficients de transfert de charges ont arbitrairement été définis à  $\alpha_1 = 0,1$  et  $\alpha_3 = \alpha_5 = 0,5$ , respectivement pour les réactions (32), (22) et (61) du mécanisme. Le choix d'avoir défini un coefficient de transfert de charge égale à 0,1 pour la réaction de réduction du  $\text{Fe(III)}$  se justifie par le fait que thermodynamiquement, il a été montré que la valence prédominante du fer est la valence +III (cf. Chapitre 4).

Le tracé de l'évolution du courant en fonction du potentiel pour une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1} + 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  est représenté **Figure 77**. On constate que cette simulation permet de décrire correctement les résultats expérimentaux (**Figure 63-b**). En particulier, la limitation du cycle autocatalytique, traduite par une chute de courant brutale, est bien décrite par le modèle.

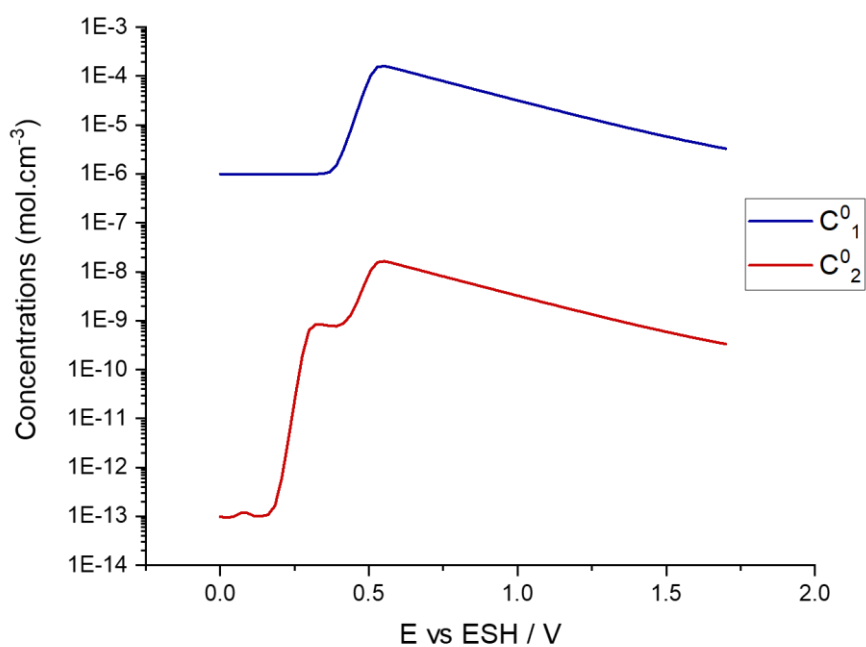


**Figure 77.** Évolution de la densité de courant stationnaire en fonction du potentiel appliqué pour une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\Omega = 50 \text{ rpm}$ .

En complément, l'évolution des taux de recouvrement et des concentrations interfaciales en fonction du potentiel sont représentées respectivement sur les **Figure 78** et **Figure 79**. L'évolution de ces paramètres est en total accord avec l'augmentation de la densité de courant observée. Pour les potentiels les plus cathodiques, où la limitation du cycle a lieu, la totalité de la surface active est recouverte. Ainsi, on a un taux de recouvrement en  $\text{N}_2\text{O}$  de 1. Les concentrations interfaciales sont également largement augmentées : la teneur à l'interface en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  augmente d'environ 5 ordres de grandeur alors que la teneur à l'interface en  $\text{HNO}_2$  augmente de 2 ordres de grandeurs. Ces observations confirment que le côté catalytique du mécanisme est bien décrit par le modèle.



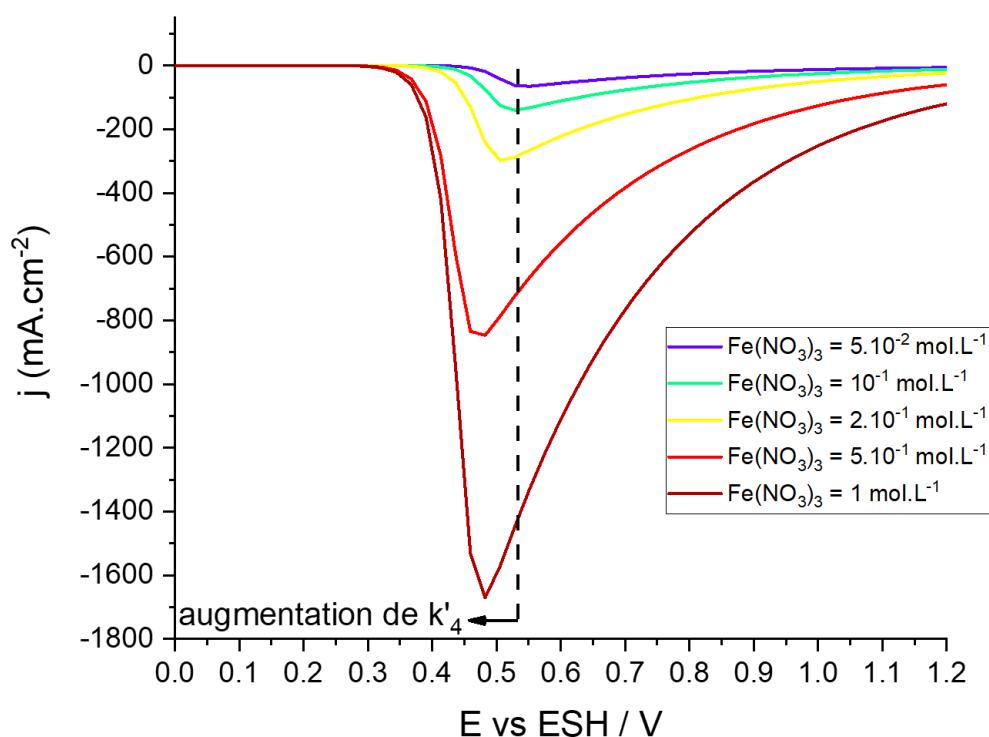
**Figure 78.** Évolution des taux de recouvrement des espèces NO ( $\theta_1$ ) et N<sub>2</sub>O ( $\theta_2$ ) en fonction du potentiel



**Figure 79.** Évolution des concentrations interfaciales des espèces HNO<sub>2</sub> ( $C_1^0$ ) et Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $C_2^0$ ) en fonction du potentiel.



Afin de conforter l'utilisation de ce modèle pour décrire le mécanisme de réduction de  $\text{HNO}_3$  en présence de  $\text{Fe(III)}$ , il faut vérifier que le modèle décrit bien l'évolution en fonction de la concentration en  $\text{Fe(III)}$ . Cette évolution est représentée avec la **Figure 80** et montre que le modèle est en accord, qualitativement, avec l'évolution des courants stationnaires en fonction du potentiel pour les différentes concentrations en  $\text{Fe(III)}$ . De plus, l'évolution des courbes permet de rendre compte que l'augmentation de la concentration en  $\text{Fe(III)}$  provoque l'augmentation de la constante cinétique apparente  $k'_4$  (équation (30)).



**Figure 80.** Évolution de la densité de courant stationnaire en fonction du potentiel appliqué et de la concentration en  $\text{Fe(NO}_3)_3$  pour des solutions de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\Omega = 50$  rpm.

### III.2. Modélisation des impédances

Pour modéliser les diagrammes d'impédance, il faut partir du même mécanisme que pour les courants stationnaires. Ici, la désorption du protoxyde d'azote n'est pas prise en compte dans la modélisation de l'impédance.

La démarche de modélisation des spectres d'impédance nécessite l'établissement des équations d'évolution de NO, N<sub>2</sub>O, C<sup>0</sup><sub>1</sub> et C<sup>0</sup><sub>2</sub>, qui s'expriment selon :

$$\beta \frac{d\theta_1}{dt} = k'_3 C_1^0 (1 - \theta_1 - \theta_2) - \beta k'_4 \theta_1 - 2\beta k'_5 \theta_1 + 2\beta k'_{-5} \theta_2 \quad (84)$$

$$\beta \frac{d\theta_2}{dt} = \beta k'_5 \theta_1 - \beta k'_{-5} \theta_2 \quad (85)$$

$$-D_1 \left( \frac{dC_1^0}{dy} \right)_0 = \frac{3}{2} \beta k'_4 \theta_1 - (k'_3 C_1^0 - k'_2 C_2^0 + k'_{-2} C_1^0) (1 - \theta_1 - \theta_2) \quad (86)$$

$$-D_2 \left( \frac{dC_2^0}{dy} \right)_0 = (-2k'_2 C_2^0 + 2k'_{-2} C_1^0 + k'_1) (1 - \theta_1 - \theta_2) \quad (87)$$

Suite à la linéarisation de ces équations au point de fonctionnement stationnaire ( $E_s, \theta_s, C_s^0$ ), on obtient respectivement :

$$\begin{aligned} (j\omega\beta + k'_3 C_1^0 + \beta k'_4 + 2k'_5 \beta) \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} = \\ (-b_3 k'_3 C_1^0 (1 - \theta_1 - \theta_2) + 2b_5 k'_5 \beta \theta_1 + 2b_{-5} k'_{-5} \beta \theta_2) - (k'_3 C_1^0 - 2\beta k'_{-5}) \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} + k'_3 (1 - \theta_1 \\ - \theta_2) \frac{\Delta C_1^0}{\Delta E} \end{aligned} \quad (88)$$

$$(j\omega\beta - \beta k'_{-5}) \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} = (-b_5 k'_5 \beta \theta_1 - b_{-5} k'_{-5} \beta \theta_2) + \beta k'_5 \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} \quad (89)$$

$$\begin{aligned} \left( k'_3 (1 - \theta_1 - \theta_2) + k'_{-2} (1 - \theta_1 - \theta_2) - \frac{D_1}{W_{a1}} \right) \frac{\Delta C_1^0}{\Delta E} \\ = b_3 k'_3 C_1^0 (1 - \theta_1 - \theta_2) + (k'_3 C_1^0 + \frac{3}{2} \beta k'_4 + k'_{-2} C_1^0 - k'_2 C_2^0) \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} \\ + k'_2 (1 - \theta_1 - \theta_2) \frac{\Delta C_2^0}{\Delta E} + (k'_{-2} C_1^0 - k'_2 C_2^0 + k'_3 C_1^0) \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} \end{aligned} \quad (90)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta C_2^0}{\Delta E} \left( 2k'_2 (1 - \theta_1 - \theta_2) - \frac{D_2}{W_{a2}} \right) \\ = -b_1 k'_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) + 2k'_{-2} (1 - \theta_1 - \theta_2) \frac{\Delta C_1^0}{\Delta E} - (k'_1 - 2k'_2 C_2^0 \\ + 2k'_{-2} C_1^0) \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} - (k'_1 - 2k'_2 C_2^0 + 2k'_{-2} C_1^0) \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} \end{aligned} \quad (91)$$

Les deux termes introduits,  $W_{a1}$  et  $W_{a2}$ , représentant respectivement l'impédance de Warburg, liées à HNO<sub>2</sub> et Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, avec :

$$W_{a1} = \frac{-th \left( \delta_1 \sqrt{\frac{j \cdot \omega}{D_1}} \right)}{\sqrt{\frac{j \cdot \omega}{D_1}}} \quad (92)$$

$$W_{a2} = \frac{-th \left( \delta_2 \sqrt{\frac{j \cdot \omega}{D_2}} \right)}{\sqrt{\frac{j \cdot \omega}{D_2}}} \quad (93)$$

Sachant que dans le cas général, on a :

$$\frac{\Delta C_i}{\left( \frac{d\Delta C_i}{dy} \right)_0} = W_{ai} \quad (94)$$

Les termes  $\frac{\Delta \theta_1}{\Delta E}$ ,  $\frac{\Delta \theta_2}{\Delta E}$ ,  $\frac{\Delta C_1^0}{\Delta E}$  et  $\frac{\Delta C_2^0}{\Delta E}$  dans les équations (88) à (91) étant inconnus, le logiciel Scilab est utilisé pour réaliser une résolution numérique.

De la même façon, le courant électrochimique  $i$  s'exprime par

$$i = -FS((k'_1 + k'_3 C_1^0)(1 - \theta_1 - \theta_2) + 2\beta k'_5 \bar{\theta}_1 - 2\beta k'_{-5} \bar{\theta}_2) \quad (79)$$

Sur le même principe que précédemment, une linéarisation est réalisée :

$$\begin{aligned} \Delta i = & \left( \frac{\partial i}{\partial E} \right)_{E_s, \theta_{1,s}, \theta_{2,s}, C_{1,s}^0, C_{2,s}^0} \Delta E + \left( \frac{\partial i}{\partial \theta_1} \right)_{E_s, \theta_{1,s}, \theta_{2,s}, C_{1,s}^0, C_{2,s}^0} \Delta \theta_1 \\ & + \left( \frac{\partial i}{\partial \theta_2} \right)_{E_s, \theta_{1,s}, \theta_{2,s}, C_{1,s}^0, C_{2,s}^0} \Delta \theta_2 + \left( \frac{\partial i}{\partial C_1^0} \right)_{E_s, \theta_{1,s}, \theta_{2,s}, C_{1,s}^0, C_{2,s}^0} \Delta C_1^0 \\ & + \left( \frac{\partial i}{\partial C_2^0} \right)_{E_s, \theta_{1,s}, \theta_{2,s}, C_{1,s}^0, C_{2,s}^0} \Delta C_2^0 \end{aligned} \quad (95)$$

On obtient donc :

$$\begin{aligned} \Delta i = & -FS(k'_1 \Delta C_2^0 - k'_1 b_1 C_2^0 \Delta E - k'_3 b_3 C_1^0 (1 - \theta_1 - \theta_2) \Delta E + k'_3 (1 - \theta_1 \\ & - \theta_2) \Delta C_1^0 - k'_3 C_1^0 \Delta \theta_1 - k'_3 C_1^0 \Delta \theta_2 - 2\beta k'_5 b_5 \theta_1 \Delta E + 2\beta k'_5 \Delta \theta_1 \\ & + \beta k'_{-5} b_{-5} \theta_2 \Delta E - \beta k'_{-5} \Delta \theta_2) \end{aligned} \quad (96)$$

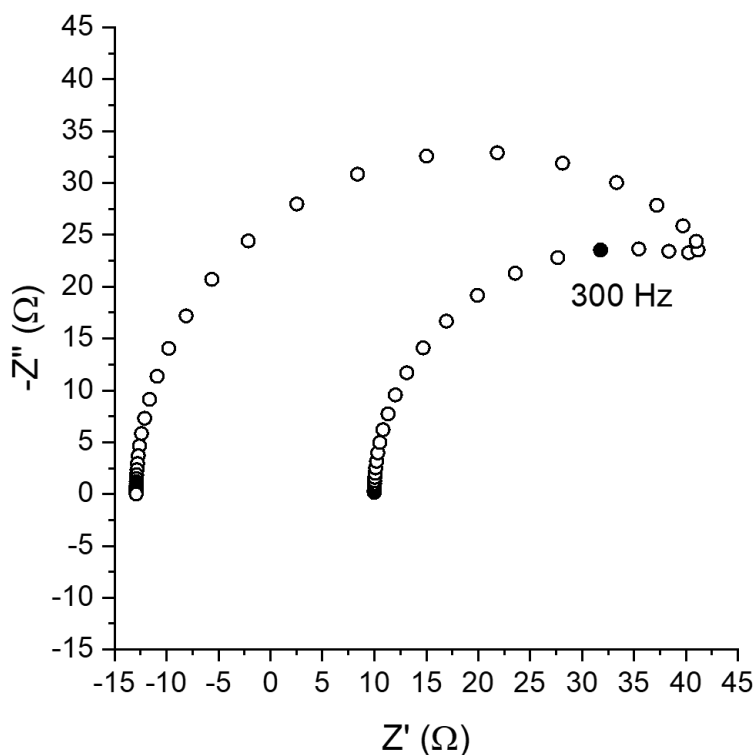
L'expression de l'impédance faradique est obtenue en divisant l'équation (96) par  $\Delta E$  :

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{1}{Z_f} = & -FS(-k'_1 b_1 C_2^0 - k'_3 b_3 C_1^0 (1 - \theta_1 - \theta_2) - 2\beta k'_5 b_5 \theta_1 + \beta k'_{-5} b_{-5} \\
& + k'_3 (1 - \theta_1 - \theta_2) \frac{\Delta C_1^0}{\Delta E} - (k'_3 C_1^0 - 2\beta k'_5) \frac{\Delta \theta_1}{\Delta E} - (k'_3 C_1^0 \\
& + \beta k'_{-5}) \frac{\Delta \theta_2}{\Delta E} + k'_1 \frac{\Delta C_2}{\Delta E}
\end{aligned} \tag{97}$$

L'équation (97) n'étant que la contribution faradique de l'impédance, il est nécessaire d'y ajouter la capacité de double couche d'impédance  $\frac{1}{j \cdot C_{dl} \cdot \omega}$  et la résistance d'électrolyte afin d'obtenir l'impédance globale du système. L'expression de l'impédance étant connue, il est désormais possible de comparer le tracé théorique avec les données expérimentales discutées précédemment dans ce chapitre.

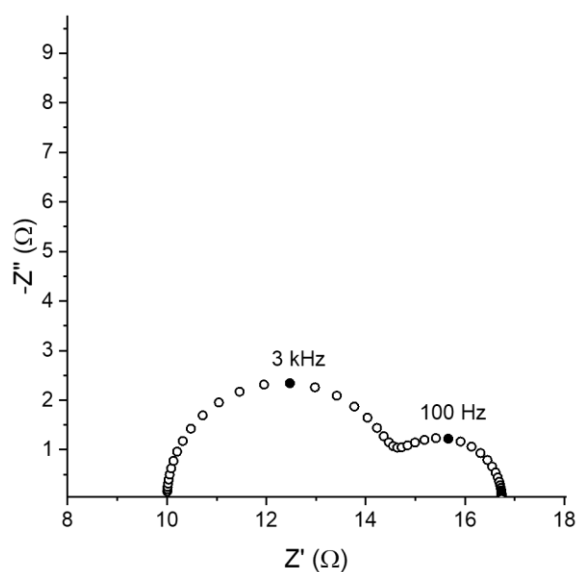
L'objectif n'étant pas de faire correspondre au mieux les diagrammes d'impédance théoriques et expérimentaux, l'ajustement des paramètres ne sera pas étudié dans ce mémoire. L'intérêt de cette étude est de vérifier que le modèle établi décrit correctement les comportements observés expérimentalement sur les diagrammes d'impédance.

La modélisation est réalisée pour une solution de  $\text{HNO}_3$  4 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  5 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>. La **Figure 81** représente donc le diagramme d'impédance dans le plan complexe de Nyquist obtenu par modélisation à un potentiel qui se situe au niveau de la limitation du cycle autocatalytique. Le comportement observé, avec une première boucle capacitive pour les hautes fréquences suivie d'une boucle capacitive avec une résistance de polarisation négative est cohérent avec ce qui est observé expérimentalement (**Figure 66**).



**Figure 81.** Diagramme de Nyquist obtenu avec le modèle (équation (97)) pour un potentiel compris entre 0,15 et 0,5 V/ESH. Expérience :  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  5  $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  à 40 °C.  $\Omega$  = 50 rpm.

Afin de s'assurer de la robustesse du modèle, le diagramme d'impédance à une plus faible surtension cathodique a également été calculé, et est présenté par la **Figure 82**. Pour des potentiels plus élevés, les diagrammes de Nyquist présentent globalement deux boucles capacitives. Les résultats obtenus par le modèle permettent de constater que le modèle décrit correctement les résultats expérimentaux d'impédances (**Figure 66**).



**Figure 82.** Diagramme de Nyquist obtenu avec le modèle (équation (97)) pour un potentiel compris entre 0,5 et 0,85 V/ESH. Expérience :  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  5  $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  à 40 °C.  $\Omega$  = 50 rpm.

Le modèle établi montre que le mécanisme proposé dans le Chapitre 5 est correct. En effet, par la théorie, un ensemble de paramètres a permis de décrire correctement les courbes j-E (**Figure 77**), où le mécanisme de Schmid, alors prédominant, est stoppé par la limitation du cycle autocatalytique pour des potentiels cathodiques. De plus, le modèle a permis de décrire de manière satisfaisante l'influence de la concentration en Fe(III) sur les courbes j-E (**Figure 80**) avec l'augmentation de la constante  $k'_4$  (équation (30)). Ce qui pourrait expliquer pourquoi la limitation du cycle autocatalytique n'est pas expérimentalement observée pour des concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  élevées (**Figure 61**). Cette constatation est complétée par des spectres d'impédance théoriques qui décrivent correctement les comportements observés expérimentalement pour des potentiels se situant dans les zones de potentiels concernées (avant/après la limitation du cycle). Le contrôle du potentiel dans le modèle fait d'ailleurs partie des points améliorables en perspectives. En effet, le système étudié étant compliqué et faisant potentiellement intervenir différents couples redox avec des potentiels standard qui varient l'un de l'autre, il est compliqué de fixer avec précision la valeur vraie du potentiel. C'est pourquoi dans la perspective de faire correspondre exactement les diagrammes d'impédance, il faudrait idéalement laisser le paramètre potentiel libre afin de l'ajuster. Une autre limitation de ce modèle est le nombre important de paramètres. En effet, certaines valeurs de paramètre, comme les constantes cinétiques, sont absentes de la littérature à notre connaissance. Dans la perspective de réaliser un ajustement fin des différents paramètres, il paraît nécessaire de limiter le nombre de paramètres libres ou inconnus pour être certain d'ajuster avec un ensemble de paramètres correct.

Conclusion III : Les différents tracés de courant stationnaire en fonction du potentiel et d'impédances décrivent de manière satisfaisante les résultats expérimentaux. Cela nous permet de confirmer que le mécanisme proposé est robuste et représente bien l'impact du Fe(III) sur les mécanismes de réduction en milieu HNO<sub>3</sub>.

Chapitre 6 – Étude du mécanisme  
autocatalytique de réduction de  $\text{HNO}_3$  sur  
acier inoxydable enrichi en Si en présence  
de Fe(III) en solution



Dans le chapitre précédent, il a été montré que le Fe(III) en solution a un rôle de catalyseur sur la réaction de réduction de HNO<sub>3</sub> dans HNO<sub>3</sub> 4 mol L<sup>-1</sup> à 40 °C. La production de HNO<sub>2</sub>, principal produit de réduction de HNO<sub>3</sub> responsable du cycle autocatalytique, est ainsi favorisée.

Dans ce chapitre, l'étude de la transposabilité des résultats obtenus sur électrode d'or est réalisée sur le matériau d'intérêt de cette thèse : un acier enrichi en silicium (3,5 wt%). Le mécanisme de réduction de HNO<sub>3</sub> en présence de Fe(III) sur acier inoxydable enrichi en Si étant aujourd'hui inconnu, la même démarche globale utilisée sur or est donc réalisée. L'objectif est d'étudier l'influence de la nature du substrat (or ou acier) sur le mécanisme autocatalytique sur une électrode qui peut se corroder en formant des ions Fe(III). En effet, l'utilisation d'une électrode en acier inoxydable implique que l'interface où a lieu les réactions est différente (présence d'une couche d'oxyde pour l'acier) et que contrairement à l'or, cet acier peut se dissoudre, produisant des espèces pouvant impacter les réactions de réduction du milieu nitrique.

Les densités de courant observées sur acier inoxydable étant bien plus faibles que sur électrode d'or [5], le couplage entre l'électrochimie et la détection en ligne des gaz produits n'a pas été réalisé. En effet, la production de gaz résultante n'est pas suffisamment importante pour permettre une mesure avec le spectromètre de masse dont nous disposions. Nous avons utilisé la microscopie électrochimique SECM (scanning electrochemistry microscopy) dans l'objectif de détecter les espèces formées au voisinage proche de la surface.

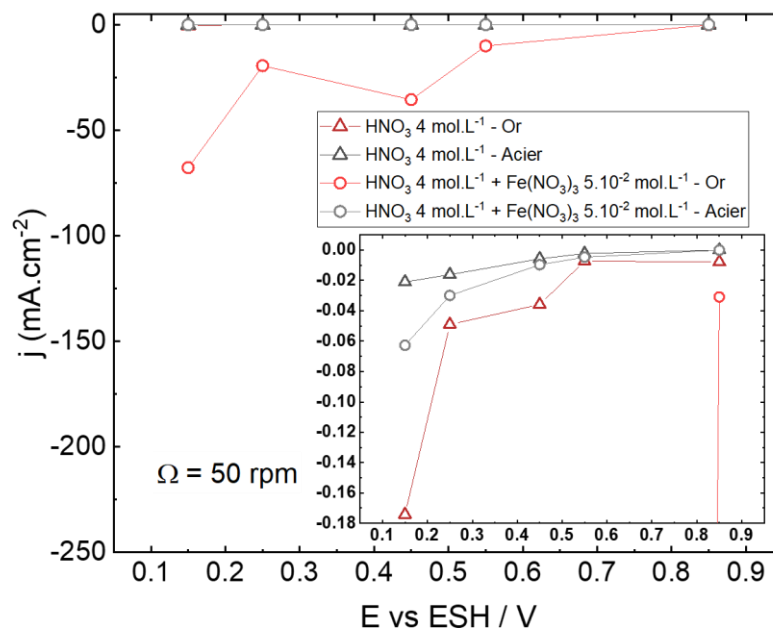
On note que ce chapitre apporte des premiers éléments de réponse à l'impact du Fe(III) sur les mécanismes de réduction de HNO<sub>3</sub>, sur acier inoxydable riche en Si, sans pour autant y répondre de manière exhaustive.

## *I. Étude des courbes stationnaires et des diagrammes d'impédance*

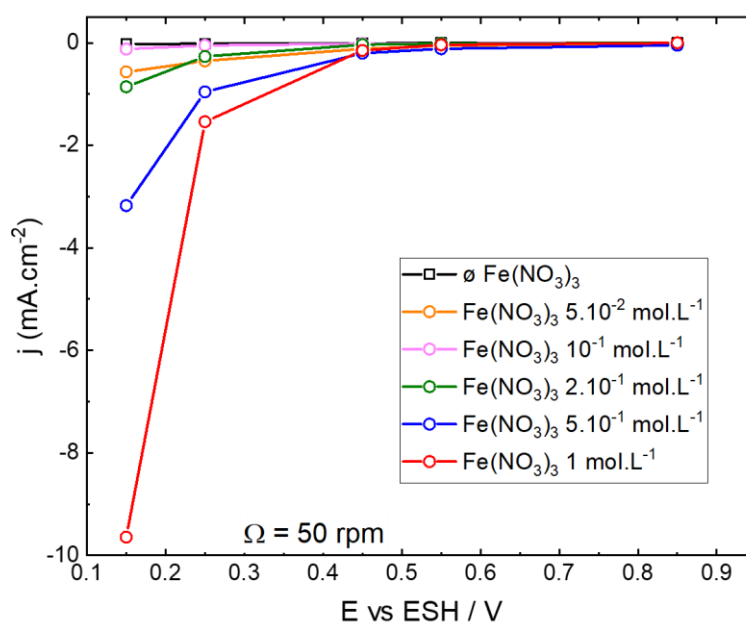
La **Figure 83** compare les résultats obtenus sur électrode d'or et sur acier inoxydable, pour deux solutions de HNO<sub>3</sub> 4 mol L<sup>-1</sup>, avec (5 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>) et sans Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> à 40 °C. L'intérêt de cette comparaison avec la plus faible teneur en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> est de vérifier qu'à partir du moment où du Fe(III) est en solution, même pour les concentrations les plus faibles et négligeant de cette façon l'effet des nitrates ajoutés, un impact sur les courants est observé. A milieu identique, les densités de courant sont beaucoup plus faibles en valeur absolue sur acier inoxydable que sur or. D'autre part, comme pour l'or, la présence de Fe(III) se traduit par une augmentation des densités de courant de réduction sur acier. L'effet catalyseur du Fe(III) apparaît donc être aussi présent sur acier inoxydable [6].

La **Figure 84** présente les différentes courbes stationnaires obtenues sur acier inoxydable dans des solutions de HNO<sub>3</sub> 4 mol L<sup>-1</sup>, pour différentes concentrations en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Comme pour l'or, on observe une croissance des courants cathodiques lorsque la concentration en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> augmente. L'allure des courbes est par contre assez différente de celle observée sur

or. La densité de courant augmente globalement de manière exponentielle vers les potentiels les plus négatifs. Quelle que soit la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , on n'observe pas de pic comme pour l'or (pour les concentrations intermédiaires en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  à 0,45 V/ESH, que l'on avait associé à la catalyse de la réduction du milieu nitrique.



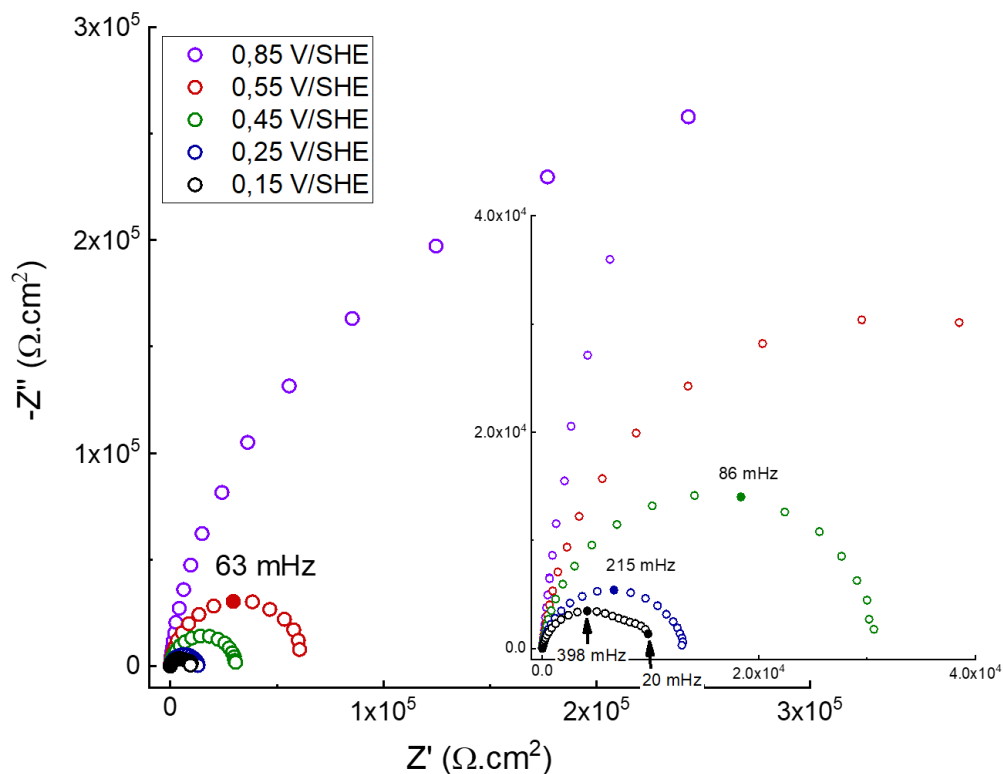
**Figure 83.** Comparaison des courbes stationnaires obtenues sur électrodes d'or et d'acier inoxydable pour des solutions de  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  avec (○) et sans (Δ)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  5  $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ .  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $\Omega = 50$  rpm.



**Figure 84.** Courbes stationnaires obtenues sur électrode d'acier inoxydable enrichi en Si pour des solutions d'acide nitrique concentrées ( $4 \text{ mol L}^{-1}$ ) avec différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $\Omega = 50 \text{ rpm}$ .

Ces résultats ont été complétés par les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique présentées dans le plan complexe de Nyquist sur la **Figure 85** (sans fer), **Figure 86** (faibles concentrations en fer) et **Figure 87** (fortes concentrations en fer).

En milieu nitrique seul (**Figure 85**), on peut tout d'abord observer qu'une seule boucle capacitive est présente, contrairement à ce qui obtenu sur or (chapitre précédent), d'une part, et sur un autre acier inoxydable 304L (présence de deux boucles capacitatives dans le travail de D. Sicsic [3]), mais en accord avec le travail de Benoit [5]. En attribuant celle-ci au phénomène de transfert de charge, on peut conclure que le transfert de charge est l'étape limitante du système. La résistance de transfert de charge diminue logiquement avec les potentiels négatifs. Benoit a montré sur acier 304L que cette étape de transfert de charge était vraisemblablement celle considérée dans le mécanisme de Schmid (réduction du  $\text{HNO}_2$  en  $\text{NO}$ ).



**Figure 85.** Spectres d'impédance dans le plan complexe de Nyquist de l'électrode en acier inoxydable enrichi en Si dans une solution de  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  à différents potentiels.  $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Omega = 50\text{ rpm}$ ,  $\Delta E = 100\text{ mV}$ .

En présence de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (**Figure 86** et **Figure 87**), les diagrammes obtenus sont d'allure similaire à ceux présentés sur la **Figure 85**. Ainsi même en présence de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , la réduction du milieu apparaît limitée par le transfert de charge. La partie basse fréquence (**Figure 86** – spectres bleu et noir) présente une forme caractéristique de la non-stationnarité du système. Une telle observation serait en accord avec un mécanisme autocatalytique qui peut présenter un aspect non stationnaire. Ces points ne respectent cependant pas les critères de Kramers-Kronig et ne sont donc pas exploitées, comme illustré sur la **Figure 87** qui présente les diagrammes d'impédance sur une plage de fréquences réduite.

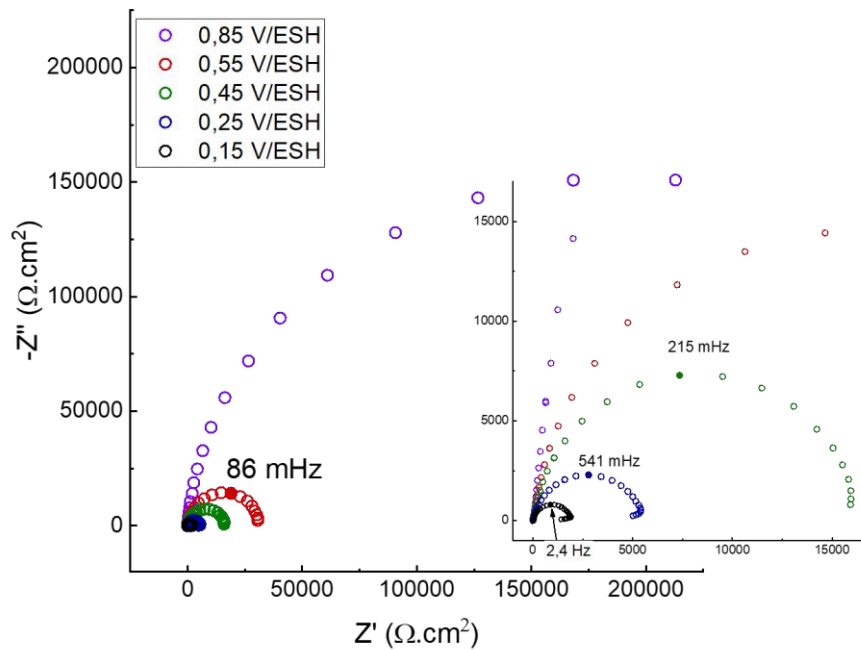
La **Figure 88** représente en échelle semi-logarithmique, les différentes résistances de transfert de charge (déterminées à partir des spectres d'impédance) en fonction du potentiel appliqué, et pour les différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

Quelles que soient les conditions, les valeurs de résistance de transfert de charge obtenues sur acier sont systématiquement supérieures à celle mesurées sur or, comme illustré sur la **Figure 89**, pour un potentiel se situant dans la zone où la densité de courant augmente (cf. **Figure 61**). Cette comparaison illustre bien le fait que sur acier il y a un décalage en potentiel et qu'une surtension supérieure à celle sur électrode d'or doit être appliquée pour que la réduction du milieu  $\text{HNO}_3$  se réalise. Ceci met en évidence que la réactivité de la surface en acier inoxydable est diminuée par la présence d'une couche passive en surface de l'acier, qui

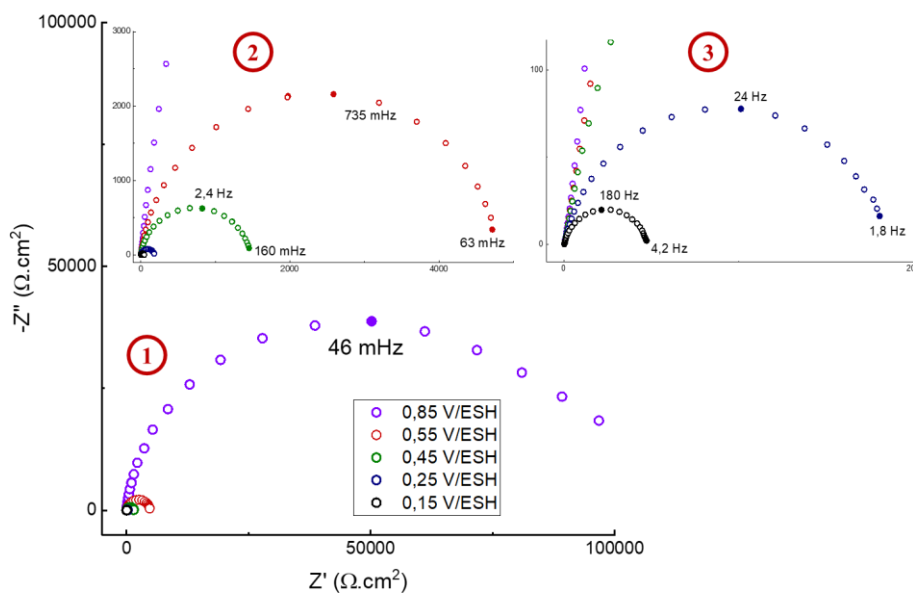
ralentit fortement les échanges électroniques entre l'électrode et la solution, comme l'observait Benoit sur acier inoxydable 304L et sur Zr [5]. Cette présence d'oxyde induit également une chute de potentiel au travers de la couche, cette dernière étant diélectrique ce qui nécessite une surtension à appliquer plus importante sur ces matériaux passivables que sur l'or ou le platine.

La **Figure 88** montre une dépendance de la résistance de transfert de charge vis-à-vis de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , ce qui pourrait s'expliquer par le fait qu'à partir d'une certaine concentration, c'est la réduction directe du Fe(III) qui est observée. Une manière de vérifier cette hypothèse est de représenter l'inverse de la résistance de transfert de charge en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , pour un potentiel choisi de 0,25 V/ESH (**Figure 90**). L'évolution montre que l'inverse de la résistance de transfert de charge est proportionnel à la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  à partir de  $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , ce qui montre que pour les teneurs les plus importantes, la réduction directe du Fe(III) est observée. L'évolution de la résistance de transfert de charge pour un potentiel de 0,85 V/ESH en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  mérite une attention particulière. En effet, à ce potentiel, nous sommes proches du potentiel de corrosion. Les processus cathodiques, mais également anodiques, sont donc mis en jeu. Or, l'évolution de  $R_t$  montre que l'effet de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  à la même tendance que pour les potentiels les plus cathodiques. Ce résultat rejoint donc l'étude faite sur la déconvolution entre l'effet du Fe(III) et l'effet des nitrates (cf. Chapitre 5) et montre que la résistance de transfert de charge dépend de la teneur en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , même pour des faibles surtensions cathodiques.

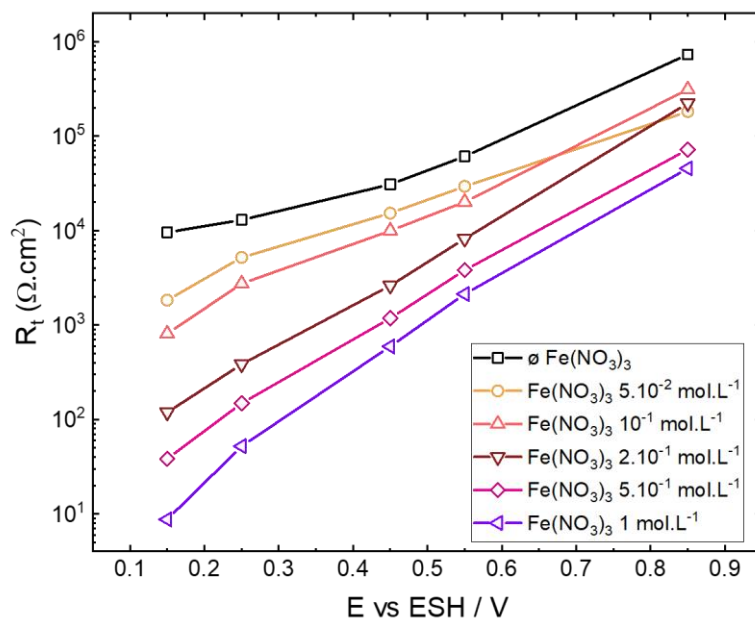
De plus, contrairement aux résultats obtenus sur or, les résistances de transfert de charge sur acier riche en Si dépendent du potentiel. Pour aller plus loin, on peut reporter le produit  $R_t \cdot i$  en fonction de E (**Figure 91**) qui permet d'observer si le mécanisme évolue en fonction du potentiel et en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .



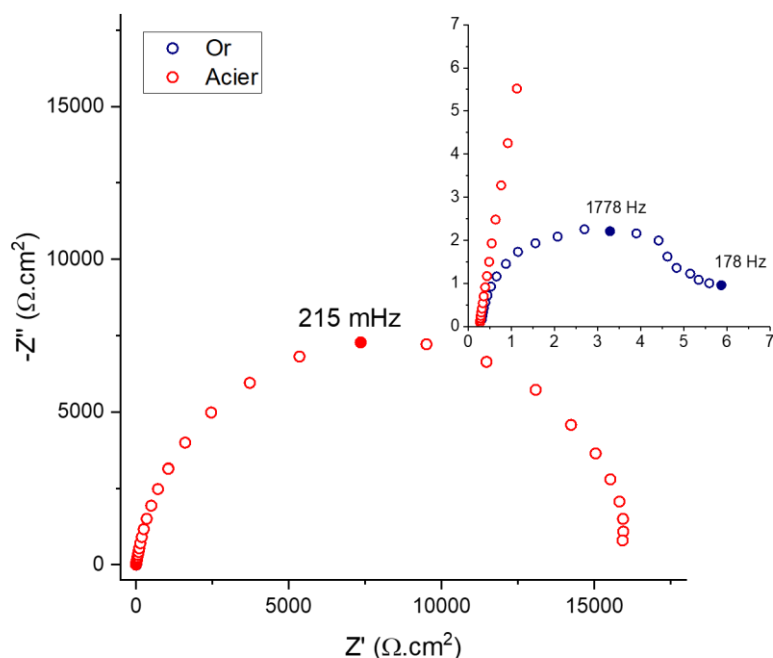
**Figure 86.** Spectres d'impédance dans le plan complexe de Nyquist de l'électrode en acier inoxydable enrichi en Si dans une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $5.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  à différents potentiels.  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Omega = 50 \text{ rpm}$ ,  $\Delta E = 100 \text{ mV}$ .



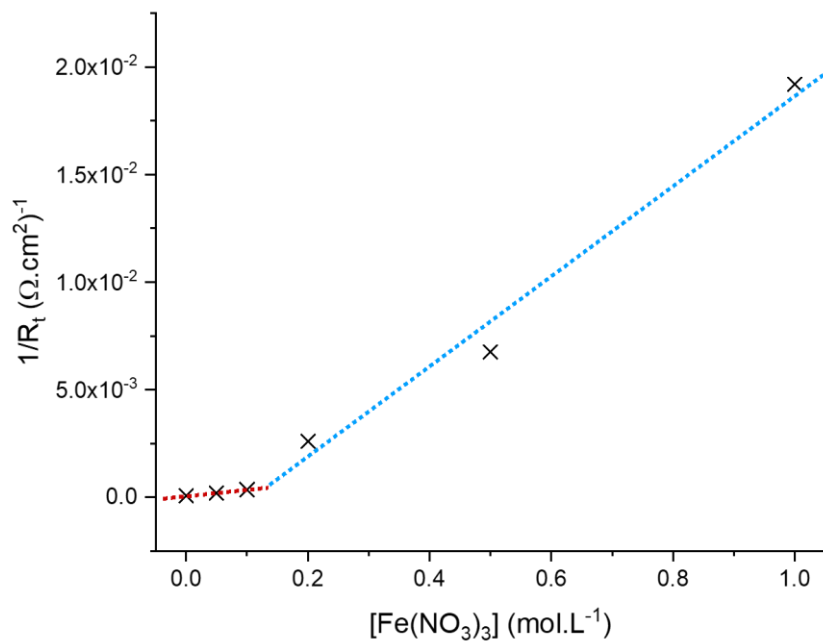
**Figure 87.** Spectres d'impédance dans le plan complexe de Nyquist de l'électrode en acier inoxydable enrichi en Si dans une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $5.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  à différents potentiels.  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Omega = 50 \text{ rpm}$ ,  $\Delta E = 100 \text{ mV}$ . Un zoom du spectre est réalisé de 1 (vue normale) à 3 (vue la plus zoomée).



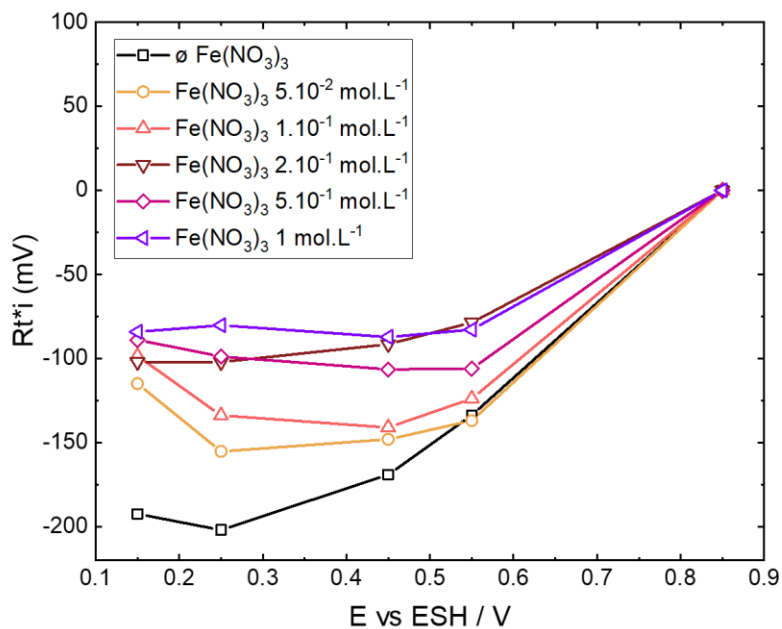
**Figure 88.** Évolution de la résistance de transfert de charge en fonction du potentiel appliqué dans  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  pour différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $\Omega = 50 \text{ rpm}$ .



**Figure 89.** Comparaison des spectres d'impédance dans le plan complexe de Nyquist de l'électrode en acier inoxydable enrichi en Si et d'or dans une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $5.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , pour  $E = 0,45 \text{ V/ESH}$ .  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $\Omega = 50 \text{ rpm}$ ,  $\Delta E = 100 \text{ mV}$ .



**Figure 90.** Évolution de l'inverse de la résistance de transfert de charge en fonction de la concentration en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, pour E = 0,25 V/ESH. T = 40°C, Ω = 50 rpm.

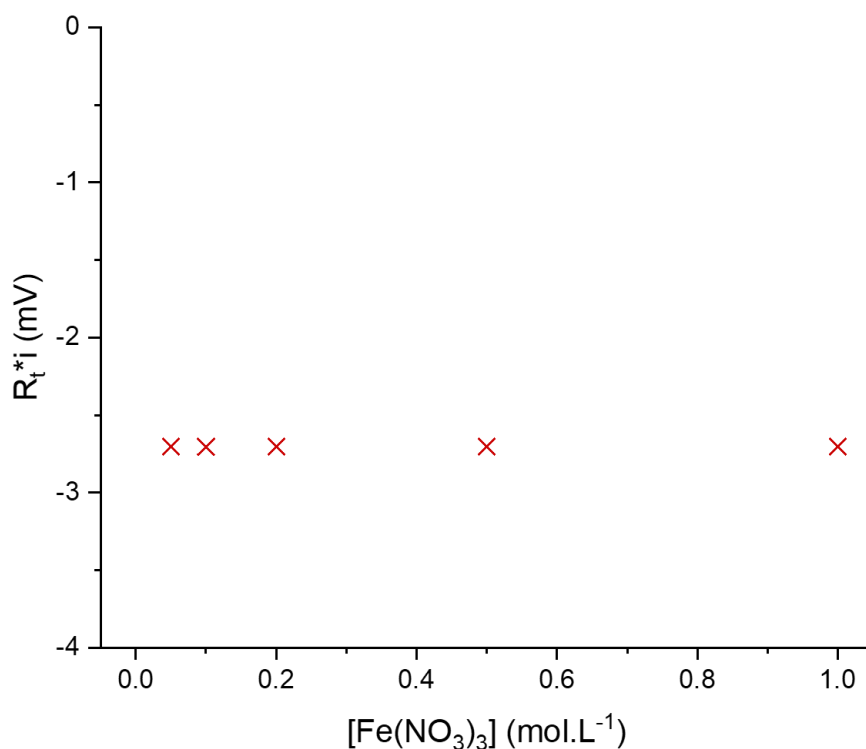


**Figure 91.** Évolution du produit Rt\*i en fonction du potentiel, pour des solutions de HNO<sub>3</sub> 4 mol L<sup>-1</sup> pour différentes concentrations de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. T = 40°C, Ω = 50 rpm.



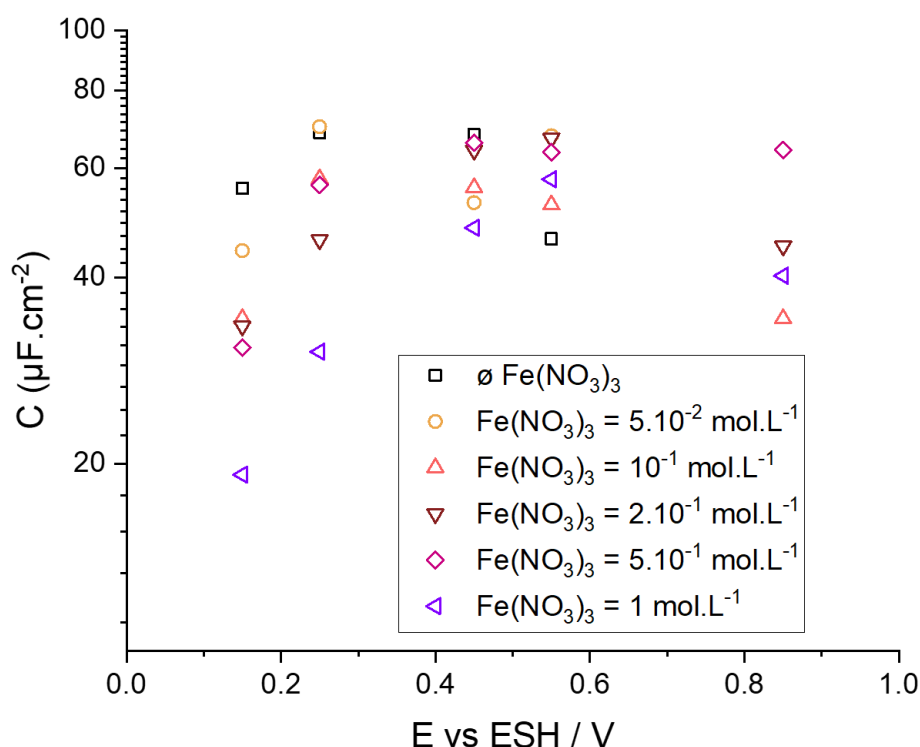
Pour chaque condition et pour  $0,15 \text{ V/ESH} \leq E \leq 0,55 \text{ V/ESH}$  (c'est-à-dire où la réduction du Fe(III) devient possible), le produit  $R_t \cdot i$  est globalement constant, ce qui indique que la même réaction de transfert de charge est présente sur cette gamme de potentiel. En revanche, la valeur moyenne du produit évolue progressivement en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Ainsi, en l'absence de Fe(III), la valeur moyenne du produit se situe aux alentours des  $-200 \text{ mV}$  pour évoluer et se stabiliser vers  $-100 \text{ mV}$  avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Ceci indique donc une possible évolution de la réaction de transfert de charge en présence de Fe(III). Ainsi, le mécanisme de Schmid serait prédominant pour la solution de  $\text{HNO}_3$  seul [5] avant d'observer de plus en plus la réduction du Fe(III) pour les fortes teneurs, ce qui va dans le sens de ce qui est montré avec l'évolution de l'inverse de la résistance de transfert de charge en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (**Figure 90**). Pour expliquer la dépendance du produit  $R_t \cdot i$  en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  observée sur la **Figure 91**, le modèle établi dans le Chapitre 5 a été utilisé pour déterminer l'évolution théorique du produit  $R_t \cdot i$ . Pour cette étude, les constantes cinétiques utilisées sont les mêmes que pour l'étude sur électrode d'or. La présence de la couche d'oxyde n'est donc pas prise en compte. Ainsi, la **Figure 92** montre que le produit est indépendant de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . La dépendance du produit  $R_t \cdot i$  est donc attribuée à la présence de la couche d'oxyde à la surface de l'acier qui influe sur les cinétiques de réduction.

Le point obtenu à  $0,85 \text{ V/ESH}$  est proche du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}} = 0,86 - 0,92 \text{ V/ESH}$  suivant la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ). De ce fait, le courant mesuré ne peut plus être considéré comme étant seulement le courant cathodique car la contribution anodique n'est plus négligeable. Ainsi l'approximation utilisée pour les fortes surtensions cathodiques ( $i_{\text{cathodique}} = i_{\text{total mesuré}}$ ) n'est plus valable au potentiel de  $0,85 \text{ V/ESH}$  et le produit  $R_t \cdot i$  apparait sous-estimé.



**Figure 92.** Évolution théorique du produit  $R_t \times i$  en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  pour un potentiel se situant dans la zone où la densité de courant augmente. Résultats basés sur le modèle établi (Chapitre 5).

En complément, les capacités liées à la boucle de transfert de charge ont été déterminées à partir des fréquences caractéristiques, de la même manière que sur électrode d'or. Les résultats sont présentés dans la **Figure 93**. Toutes les valeurs obtenues sont globalement du même ordre de grandeur quels que soit le potentiel et la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Les valeurs sont cohérentes à celles déjà mesurées sur acier enrichi au Si dans  $\text{HNO}_3$  à 100 °C [95] et un peu supérieures à celles mesurées sur acier 304L (entre 12 et 20  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) dans  $\text{HNO}_3$  à 40 °C [5]. L'ordre de grandeur est cohérent avec celui d'une capacité de double couche classiquement considérée en milieu nitrique [3]. On note qu'une capacité d'un oxyde nanométrique (3-4 nm), comme celui classiquement observé en surface d'un acier enrichi au Si en milieu nitrique [53], doit théoriquement avoir une valeur de capacité bien plus faible, de l'ordre de quelques  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  [5]. En supposant que capacité d'oxyde et capacité de double couche soient en série, on peut légitimement s'interroger sur le fait que nos valeurs de capacité ne soient pas plus proches de celles d'une couche d'oxyde. Ce point n'est aujourd'hui pas clairement expliqué. Il est possible que les fortes teneurs en Si contenues dans l'oxyde puissent jouer un rôle (cf. Chapitre 3, résultats XPS).



**Figure 93.** Évolution de la capacité en fonction du potentiel pour différentes concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  à 40 °C. Électrode en acier inoxydable riche en Si.

Conclusion I: Dans cette partie, l'approche électrochimique a été utilisée afin de mieux comprendre le système  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  à 40 °C avec une électrode en acier inoxydable riche en Si. Bien que sur acier les cinétiques soient fortement ralenties, l'influence de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  se traduit par une augmentation systématique des densités de courant. Cette observation de la réduction de  $\text{HNO}_3$  est confirmée par les mesures d'impédance qui présentent une non-stationnarité du système, attribué au mécanisme autocatalytique. L'exploitation des spectres d'impédance a permis de montrer, au travers de l'évolution des résistances de transfert de charge en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , qu'au-delà de  $2 \cdot 10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , la réduction directe du Fe(III) est également observée sur acier inoxydable. De plus, ces mesures de  $R_t$  montrent que le Fe(III) a un impact même pour faibles surtensions cathodiques (0,85 V/ESH), au-delà du potentiel standard du couple Fe(III)/Fe(II). Ces mesures d'impédance ont également permis de mettre en avant le fait que la présence de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  implique la prédominance d'un seul mécanisme de réduction du milieu nitrique en fonction du potentiel, probablement le mécanisme de Schmid. Pour aller plus loin dans la compréhension de l'effet du Fe(III) sur acier inoxydable riche en Si, la réalisation de points expérimentaux pour des potentiels plus anodiques, autour du potentiel de corrosion, constituerait une perspective d'étude complémentaire. Cela permettrait d'affiner le domaine de potentiel de prédominance du mécanisme de Schmid, mais également de mieux comprendre les comportements au niveau de la corrosion de l'acier riche en Si.

## II. Apport de la microscopie électrochimique pour la compréhension du comportement en corrosion d'un acier inoxydable riche en Si dans $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$ en présence de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

La microscopie électrochimique a été utilisée dans ces travaux afin de déterminer la valence du fer responsable de la catalyse de la réaction autocatalytique de la réduction de  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  à température ambiante sur acier inoxydable enrichi en Si. En parallèle, cette technique permet d'étudier la réactivité de l'acier à l'échelle de la dizaine de micromètre.

### II.1. Principe de la SECM (Scanning ElectroChemical Microscopy)

La SECM est une technique électrochimique locale permettant d'obtenir des informations sur la réactivité d'un matériau ou encore sa topographie, au travers d'image tridimensionnelle donnant les variations du courant en fonction de la position de la sonde (microélectrode) au-dessus du substrat analysé [96, 97]. De par ses caractéristiques, la technique de SECM peut être catégorisée parmi les techniques de microscopie à sonde locale ou en champ proche (SPM – Scanning Probe Microscopy). La possibilité d'obtenir des informations chimiques localement, tel que des propriétés catalytiques d'une surface à étudier, en font un avantage conséquent par rapport à d'autres techniques électrochimiques plus classiques. En fonction de leur taille, on peut distinguer deux classes d'électrodes utilisées en SECM : les microélectrodes ou ultra-microélectrodes (UME) pour un rayon  $a < 25 \mu\text{m}$  et les nanoélectrodes (NE), pour lesquelles  $a < 1 \mu\text{m}$ . La taille de cette électrode va gouverner la résolution de la technique.

D'un point de vue pratique, une cellule électrochimique avec une contre-électrode (comme une grille en platine) et une électrode de référence suffisent à réaliser des mesures, comme illustré **Figure 94**. Une différence de potentiel entre la contre-électrode et l'électrode de travail (sonde) est alors appliquée, pour avoir la valeur de consigne entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Considérons la réaction cathodique générale :



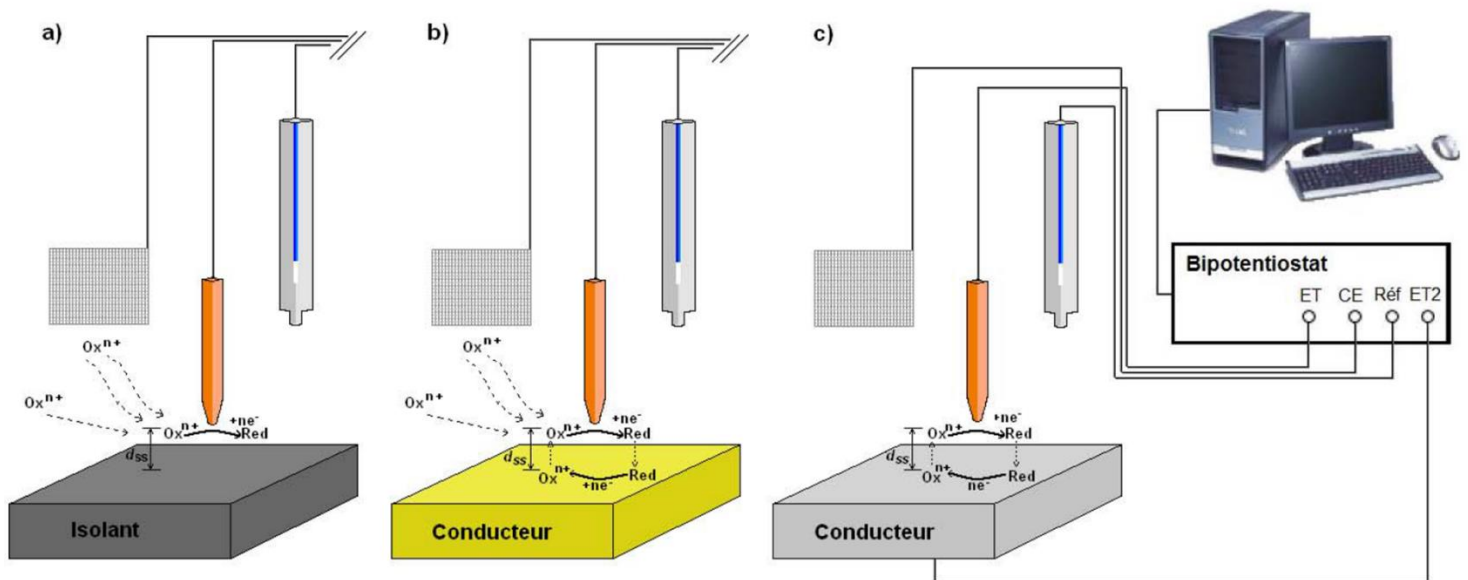
La réaction est limitée par le transport de matière vers la microélectrode ( $\text{Ox}^{n+}$ ) à partir du moment où la surtension appliquée,  $\eta$ , est suffisamment importante. Un courant stationnaire va donc s'établir et vaut [80, 96, 97] :

$$I_s = 4n F a D_{\text{Ox}} \cdot C_{\text{Ox},\infty} \quad (99)$$

où  $a$  correspond au rayon de l'électrode (cm).

Une particularité de la SECM réside dans la possibilité d'obtenir des informations relatives à la réactivité du substrat. Le substrat constitue alors la surface d'intérêt et l'analyse du comportement électrochimique va se porter sur ce dernier. Le principe fondamental de la SECM provient de la perturbation du profil de diffusion hémisphérique de la sonde par le substrat à proximité, ce qui se traduit par une variation de courant. C'est pourquoi il est indispensable de connaître les paramètres relatifs à la géométrie de la sonde (comme son rayon  $a$ , le rapport du rayon de l'isolant extérieur et du rayon de la sonde  $RG$  ou bien encore la rugosité du disque) afin de pouvoir réaliser une analyse quantitative des résultats.

La **Figure 94** illustre trois cas de figures, correspondant à trois modes d'utilisation différents de la SECM suivant la nature du substrat. Les modes de fonctionnement dits « feedback » dépendent en effet de l'activité du substrat en milieu électrochimique. Si le substrat est isolant, on est dans un cas de figure de feedback négatif. Ainsi, le courant va diminuer à l'approche de la sonde vers le substrat. A l'inverse, si le substrat est conducteur, on va alors avoir une variation (augmentation ou diminution) du courant lorsque la sonde est à proximité de la surface, dont l'amplitude dépend de la cinétique de la réaction sur le substrat. Le troisième mode de fonctionnement de la SECM est le mode générateur-collecteur. Ce dernier consiste à détecter une espèce à l'une des électrodes, qui est générée à l'autre. Il s'agit donc d'une manière différente de faire une mesure locale qui se rapproche du mode de fonctionnement d'un système disque-anneau.



**Figure 94.** Principe de la SECM dans le cas d'un isolant (a), d'un conducteur (b) et du mode générateur-collecteur (c) pour une réaction d'oxydo-réduction classique [96, 97].  $d_{ss}$  correspond à la distance entre le substrat et la sonde [4].

## II.2. Résultats et discussion

Lors d'une mesure par SECM, la grandeur mesurée peut-être le courant de la sonde et/ou le courant du substrat. Expérimentalement, il y a un nombre important de paramètres qui peuvent influencer le signal. Il y a les paramètres liés à la sonde et au substrat. En effet, la taille, la topographie de la surface active ou encore le rapport RG (rapport entre le rayon de l'UME et le rayon extérieur de l'isolant latéral) peuvent influencer le signal.

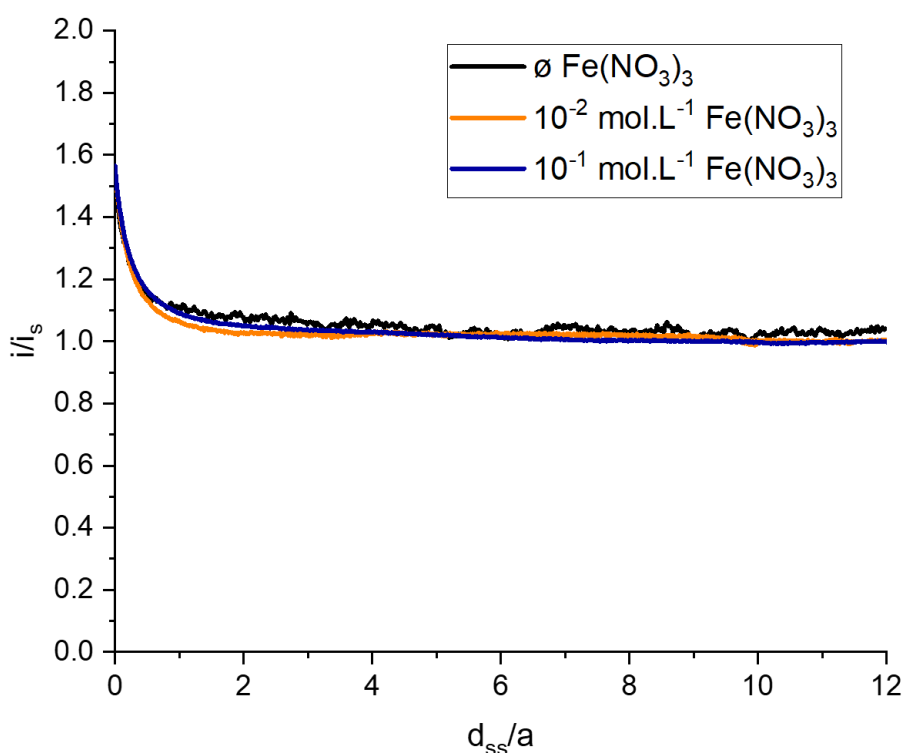
Trois types de résultats sont présentés dans cette partie :

- Les courbes d'approche de la sonde en platine vers le substrat en acier inoxydable enrichi en Si
- L'évolution du courant en fonction du potentiel appliqué à la sonde, pour un potentiel de substrat fixe.
- Des cartographies de la surface du substrat en acier inoxydable enrichi en Si

La première étape de cette étude par SECM consiste à déterminer la réactivité du substrat en acier inoxydable. Ainsi, les courbes d'approches réalisées dans les différents milieux d'études sont présentées **Figure 95**. Les potentiels appliqués à la sonde et au substrat sont respectivement de 0,94 V/ESH et 0,80 V/ESH. Le potentiel de la sonde est choisi de sorte à avoir la réduction de  $\text{HNO}_3$  en  $\text{HNO}_2$  sans enclencher l'autocatalyse, lorsque l'on se situe assez loin du substrat pour qu'il ne puisse pas interagir avec la couche de diffusion de la sonde. Le substrat se voit imposé un potentiel équivalent au potentiel de corrosion de l'acier inoxydable riche en Si. Un tel substrat subit, au potentiel de corrosion, une dissolution et libérant ainsi des espèces comme le Fe(III), Cr(III) et Ni(II) [98]. Une interférence de ces produits de corrosion avec le courant de la sonde peut donc être observée. Les courbes d'approche montrent que le substrat se comporte comme une surface conductrice (positive feedback), bien que l'acier inoxydable enrichi en Si soit passivé, induisant donc des cinétiques de transfert de charge significativement plus lentes que sur un métal noble comme l'or [5]. En effet, lorsque la sonde s'approche du substrat, une augmentation du courant de réduction est observée. Dans ses travaux, Lange [4] a montré en réalisant l'expérience sur des substrats de différentes natures (verre et acier 304L) que l'effet confinement entre la sonde et le substrat n'est pas responsable de cette augmentation de courant. Cela confirme que c'est un effet la réactivité du substrat qui est observée. Le courant mesuré sur la sonde étant cathodique, il correspond à une réaction de réduction. Vu le potentiel appliqué à la sonde, nous considérons que la réaction associée met en jeu le couple  $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$  ( $E_{\text{HNO}_3/\text{HNO}_2} = 0,94 \text{ V/ESH}$ ) [40]. La concentration en  $\text{HNO}_2$  est donc amenée à augmenter au voisinage de la sonde et pouvoir réagir sur le substrat adjacent. Il faut également tenir compte des espèces produites par le substrat, polarisé à un potentiel de 0,8 V/ESH. En s'appuyant sur le diagramme de Latimer établi dans le Chapitre 1 (**Figure 2**), il pourrait y avoir une production de  $\text{N}_2\text{O}_4$  par réduction du milieu nitrique. Si on regarde le mécanisme de Vetter (équations (12) à (16)), cette espèce y est fortement impliquée et les courants doivent donc être impactés. L'implication du mécanisme de Vetter serait toutefois en contradiction avec les observations précédemment effectuées où seul le mécanisme de Schmid serait prédominant sur acier (partie I de ce Chapitre).

On remarque que la courbe d'approche est indépendante de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  dans la solution. L'effet catalytique du  $\text{Fe}(\text{III})$  n'est donc pas visible au travers de cette expérience. Ce résultat montre néanmoins que le substrat a une forte réactivité vis-à-vis des espèces réduites de  $\text{HNO}_3$ , notamment produites par le mécanisme de Vetter.

Cette étude permet également de déterminer où se situe la surface du substrat, afin de se placer à une distance connue et constante  $d_{ss}$  entre chaque essai pour la mesure du courant après un temps  $t$ , ainsi que pour les cartographies de surface. La distance  $d_{ss}$  est choisie de sorte que la sonde soit suffisamment proche du substrat pour que son profil de diffusion soit perturbé par la surface de l'acier inoxydable. Il est considéré que pour les UME, à des temps suffisamment longs (généralement supérieurs à quelques secondes), la couche de diffusion associée est très supérieure au rayon de l'électrode [80]. L'électrode de platine utilisée pour les expériences ayant un rayon  $a = 50 \mu\text{m}$ , nous avons fixé une distance arbitraire de  $d_{ss} = 78 \mu\text{m}$  pour les mesures de courant en fonction du potentiel appliqué à la sonde, ainsi que pour les cartographies.

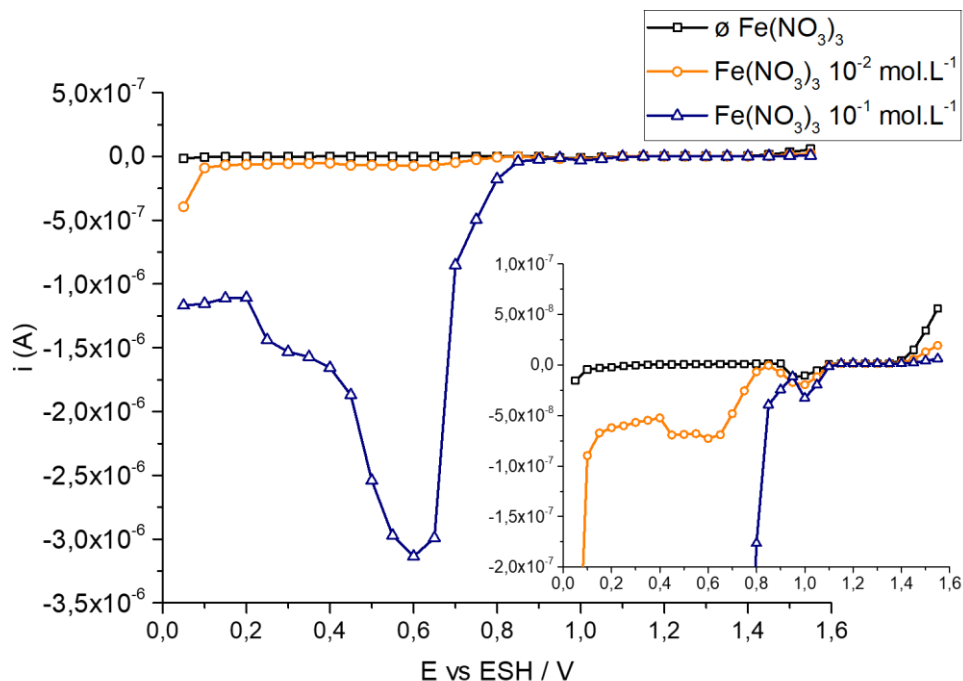


**Figure 95.** Courbes d'approches de la sonde en platine ( $50 \mu\text{m}$  de diamètre) vers le substrat en acier inoxydable enrichi en Si, dans des solutions de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  avec différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $T = \text{ambiante}$ ,  $E_{\text{substrat}} = \text{OCP}$  ( $\approx 0,8 \text{ V/ESH}$ ),  $E_{\text{sonde}} = 0,94 \text{ V/ESH}$ ,  $v_{\text{sonde,HNO}_3} = 10 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $v_{\text{sonde,HNO}_3+\text{Fe}(\text{III})} = 5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\phi_{\text{électrode}} = 50 \mu\text{m}$ .

La **Figure 96** représente l'évolution du courant mesuré, à une distance  $d_{ss}$  constante, en fonction du potentiel appliqué à la sonde, pour des solutions d'acide nitrique concentrées ( $4 \text{ mol L}^{-1}$ ) sans  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (courbe noire) et avec  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ( $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  courbe orange,  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  courbe bleue). Cette démarche permet de caractériser la nature des espèces proches de l'acier en conséquence du phénomène de corrosion. Sur la courbe correspondant à  $\text{HNO}_3$ , un pic de réduction est observé pour un potentiel de sonde  $E_{\text{sonde}} = 0,95 \text{ V/ESH}$ . Ce pic peut être attribué à la réduction directe de  $\text{HNO}_3$ , ce qui est cohérent avec le potentiel standard du couple  $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ . Ce pic de réduction peut aussi être influencé par la production d'espèces due à la polarisation du substrat. Comme évoqué précédemment, cette polarisation pourrait engendrer une production de  $\text{N}_2\text{O}_4$  par réduction du milieu nitrique. Ceci favoriserait donc le mécanisme de Vetter (équations (12)) et le pic de réduction observé à  $0,95 \text{ V/ESH}$  pourrait donc être apparenté à ce dernier, qui ne présente pas d'aspect autocatalytique. Sur le reste de la plage de potentiel étudiée, aucune réaction n'est observée. Ceci est dû au gradient de concentration important à travers la couche de diffusion [4], provoquant donc une évacuation plus rapide des produits de réduction et menant à la non-activation du cycle autocatalytique.

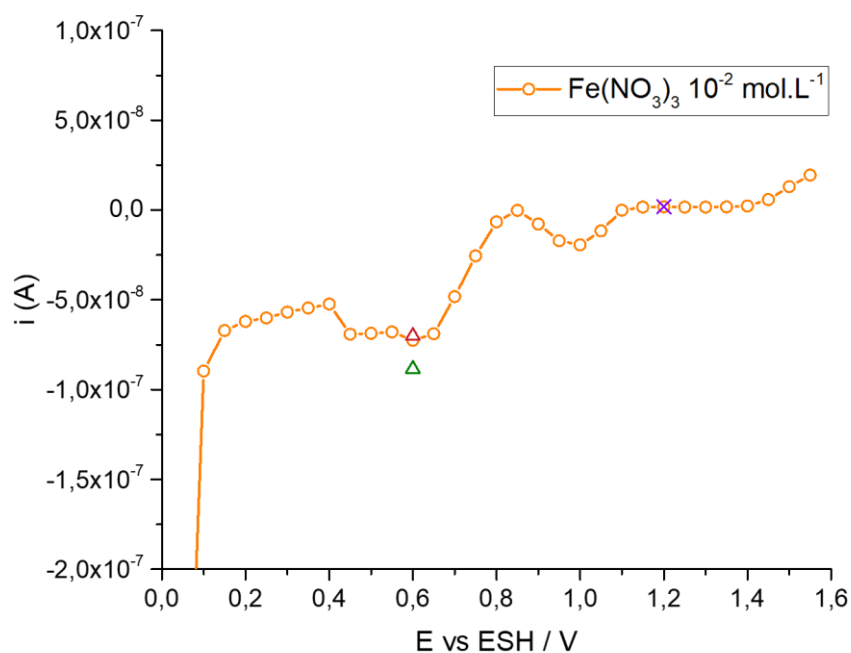
L'ajout de  $\text{Fe}(\text{III})$  ( $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) a été réalisé pour déterminer quelle valence du fer est responsable de la catalyse de la réaction de réduction de  $\text{HNO}_3$ . La courbe résultante (**Figure 96** – courbe orange) présente le même pic de réduction que précédemment à un potentiel de  $0,95 \text{ V/ESH}$ . Le pic de réduction est légèrement influencé par la présence de  $\text{Fe}(\text{III})$  à cette teneur. Cette légère augmentation du courant observée aux faibles surtensions cathodiques pourrait être à mettre en lien avec l'augmentation du potentiel de corrosion vers le domaine transpassif observé expérimentalement avec l'ajout de  $\text{Fe}(\text{III})$  sur électrode en acier (cf. Chapitre 3). Une seconde vague de réduction est observée pour des potentiels inférieurs à  $0,63 \text{ V/ESH}$ , potentiel correspondant au potentiel standard du couple  $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$  (cf. Chapitre 5 - **Figure 43**). Ceci impliquerait donc que ce n'est qu'en présence de  $\text{Fe}(\text{II})$  que le cycle autocatalytique de réduction de  $\text{HNO}_3$  s'active. Comme proposé dans le mécanisme de réduction de  $\text{HNO}_3$  en présence de  $\text{Fe}(\text{III})$  (cf. Chapitre 5), le  $\text{Fe}(\text{II})$  serait à l'origine de la production de  $\text{HNO}_2$ . Une production importante d'acide nitreux engendre, selon le mécanisme de Schmid (équations (17) à (21)), l'activation du cycle autocatalytique de réduction de  $\text{HNO}_3$  et donc l'augmentation des courants cathodiques. Afin de vérifier cette hypothèse, une deuxième solution contenant du  $\text{Fe}(\text{III})$  ( $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ) a été étudiée (**Figure 96** – courbe bleue). Dans ces conditions, la première vague de réduction à  $0,95 \text{ V/ESH}$  est également légèrement impactée par la présence de  $\text{Fe}(\text{III})$ . En revanche, la deuxième vague de réduction ( $E = 0,6 \text{ V/ESH}$ ) est fortement exaltée. Ces résultats confirment que la valence responsable de l'activation du cycle autocatalytique de réduction de  $\text{HNO}_3$  est le  $\text{Fe}(\text{II})$ , ce qui est cohérent avec ce qu'observait Lange sur un substrat en platine [4].





**Figure 96.** Courant de sonde stationnaire pour des solutions de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  avec et sans  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Chaque point correspond à  $i_{\text{lim}}$  au bout de  $t = 500 \text{ s}$ .  $E_{\text{substrat}} = 0,8 \text{ V/ESH}$  (proche  $E_{\text{corr}}$ ),  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_{\text{ss}} = 78 \text{ }\mu\text{m}$ .

Afin de vérifier que le potentiel appliqué au substrat n'affecte pas les signaux électrochimiques obtenus, différents tests ont été réalisés sur la solution  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  avec une évolution du potentiel du substrat (**Figure 97**). Ceci permet de montrer si les espèces provenant de la dissolution de l'acier et/ou de la réduction du milieu nitrique sur acier ont un effet significatif sur les courants électrochimiques de la sonde. En s'appuyant sur le diagramme de Latimer établi (**Figure 2**), on pourrait s'attendre à avoir une production de  $\text{HNO}_2$  par réduction de  $\text{N}_2\text{O}_4$  pour un potentiel de substrat de  $1,00 \text{ V/ESH}$ . En revanche, pour un potentiel de substrat de  $0,55 \text{ V/ESH}$ , on se situe à un potentiel plus cathodique où l'on va former de manière plus significative des espèces réduites de l'acide nitrique au voisinage de l'acier. La courbe orange servant de référence ici est celle présentée précédemment (**Figure 96**). Les points obtenus en modifiant le potentiel du substrat sont similaires à la courbe de référence. Cela confirme que ni les espèces relâchées ( $\text{Cr}(\text{III})$  et  $\text{Ni}(\text{II})$ ) en solution par le substrat, ni les espèces potentiellement réduites au niveau substrat ne perturbent significativement le signal électrochimique. Les pics de réduction obtenus sur la **Figure 96** peuvent être attribués au mécanisme de réduction de  $\text{HNO}_3$ , avec un effet catalyseur vérifié du  $\text{Fe}(\text{II})$ .



**Figure 97.** Courant de sonde stationnaire pour une solution de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Chaque point correspond à  $i_{\text{lim}}$  au bout de  $t = 500 \text{ s}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_{\text{ss}} = 78 \text{ }\mu\text{m}$   
 ( $\Delta$  :  $E_{\text{substrat}} = 1 \text{ V/ESH}$ ,  $\triangle$  :  $E_{\text{substrat}} = 0,55 \text{ V/ESH}$ ,  $\times$  :  $E_{\text{substrat}} = 0,55 \text{ V/ESH}$ ).

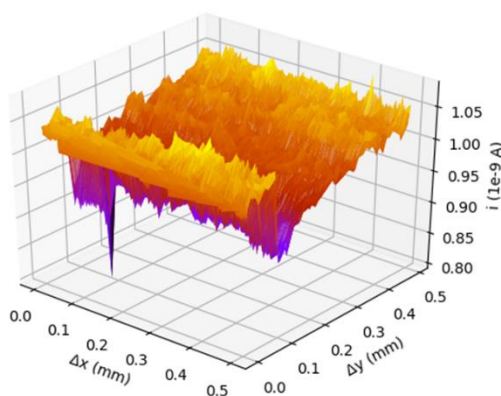
Les cartographies présentées **Figure 98** à **Figure 100** ont été obtenues en déplaçant la sonde suivant les axes  $x$  et  $y$ , à une hauteur  $d_{\text{ss}}$  constante du substrat (représentant l'axe  $z$ ). Elles permettent d'obtenir une représentation des courants obtenus sur une surface définie de l'acier inoxydable enrichi en Si et ainsi d'avoir une idée de la réactivité de la surface en acier inoxydable. Le potentiel appliqué au substrat est fixé à  $E_{\text{substrat}} = 0,80 \text{ V/ESH}$ , contrairement à celui de la sonde qui se verra imposer trois potentiels différents, entre  $0,60$  et  $1,20 \text{ V/ESH}$ . Cela permet de se placer dans trois domaines de potentiels distincts, en s'appuyant sur la **Figure 96** :

- ❖ Pour  $E_{\text{sonde}} = 0,60 \text{ V/ESH}$ , le potentiel appliqué impose la réduction de Fe(III) en Fe(II) et la réduction catalytique du milieu nitrique est observée ;
- ❖ Pour  $E_{\text{sonde}} = 0,94 \text{ V/ESH}$ , la réduction directe de l'acide nitrique est observée, un peu influencée par le Fe(III) présent ;
- ❖ Pour  $E_{\text{sonde}} = 1,20 \text{ V/ESH}$ , le courant obtenu pour les chronoampérométries est indépendant de la présence de Fe(III) et le milieu nitrique ne se réduit pas.

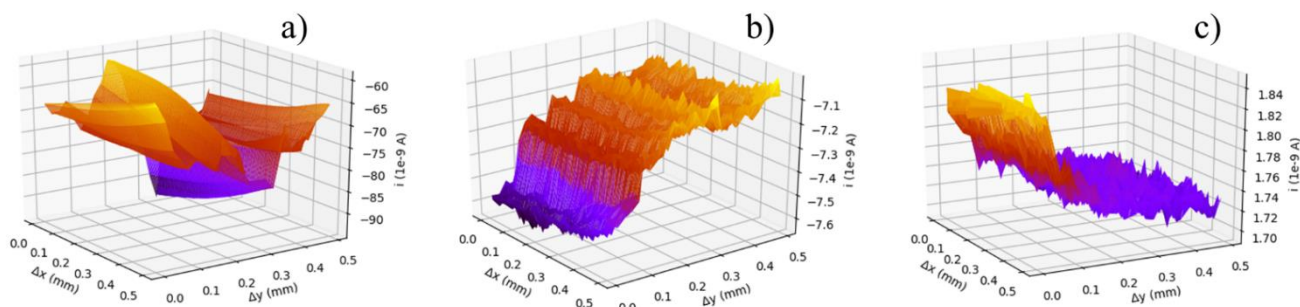
Dans notre cas, cette technique permet de visualiser et comparer les différences de réactivité de la surface par l'intermédiaire des courants mesurés, entre ces trois solutions :  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{HNO}_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . Compte tenu de la difficulté à retrouver la même surface d'étude, les valeurs initiales de  $x$  et  $y$  diffèrent d'une solution à l'autre. Cependant, le substrat est considéré comme étant suffisamment homogène pour ne pas tenir compte de ce décalage.

La **Figure 98** représente les mesures de courant de sonde au voisinage de la surface du substrat, en solution  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$ . Dans ce cas, la cartographie montre une réactivité homogène sur l'ensemble de la surface. La chute de courant observée est probablement due à une rayure sur l'échantillon.

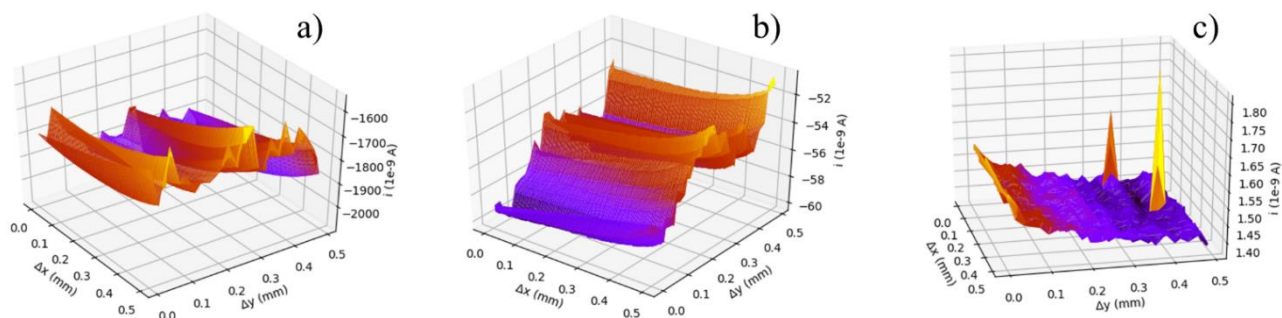
Sur les **Figure 99** et **Figure 100**, un comportement similaire est observé. La réactivité obtenue à la surface de l'échantillon augmente pour les potentiels cathodiques appliqués à la sonde. Ces résultats sont cohérents avec l'évolution des courants, présentée précédemment (**Figure 96**), car ils montrent bien que le  $\text{Fe(II)}$ , présent pour  $E = 0,60$  V/ESH, est à l'origine de l'augmentation de la réactivité du matériau et donc de l'exaltation du cycle autocatalytique de réduction de  $\text{HNO}_3$ . En multipliant d'un facteur 10 la concentration initiale en  $\text{Fe(III)}$  dans la solution, augmentant par conséquent la teneur en  $\text{Fe(II)}$ , les courants augmentent d'un ordre de grandeur.



**Figure 98.** Cartographie d'une zone du substrat en acier inoxydable enrichi en Si dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  pour une polarisation de la sonde de 0,94 V/ESH.  $E_{\text{substrat}} = 0,80$  V/ESH.  $\Delta x = 0,5$  mm,  $\Delta y = 0,5$  mm,  $d_{\text{ss}} = 78$   $\mu\text{m}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .



**Figure 99.** Cartographies d'une zone du substrat en acier inoxydable enrichi en Si dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  +  $\text{Fe(NO}_3)_3$   $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , pour une polarisation de sonde de 0,60 V/ESH (a), 0,94 V/ESH (b) et 1,20 V/ESH (c).  $E_{\text{substrat}} = 0,80$  V/ESH.  $\Delta x = 0,5$  mm,  $\Delta y = 0,5$  mm,  $d_{\text{ss}} = 78$   $\mu\text{m}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

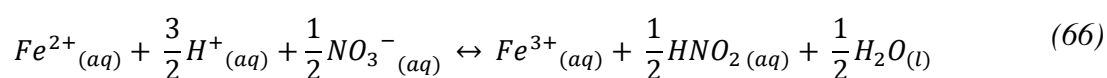


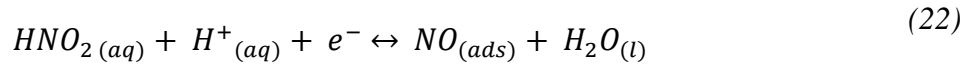
**Figure 100.** Cartographies d'une zone du substrat en acier inoxydable enrichi en Si dans  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , pour une polarisation de sonde de 0,60 V/ESH (a), 0,94 V/ESH (b) et 1,20 V/ESH (c).  $E_{\text{substrat}} = 0,80 \text{ V/ESH}$ .  $\Delta x = 0,5 \text{ mm}$ ,  $\Delta y = 0,5 \text{ mm}$ ,  $d_{\text{ss}} = 78 \mu\text{m}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

### III. Résumé des résultats

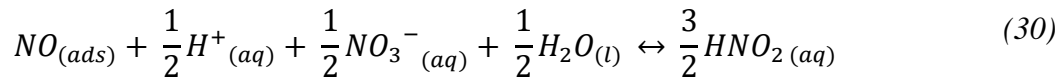
La prédominance des mécanismes mis en jeu n'est pas identique sur acier inoxydable et sur or, en présence de Fe(III) en solution. Contrairement à l'étude sur électrode en or, l'enclenchement du cycle autocatalytique n'est pas visible, ce qui est cohérent avec les résultats de Benoit [5]. De ce fait, aucune limitation de cycle autocatalytique n'est obtenue sur acier inoxydable. Cette absence de limitation de cycle est observée au travers des spectres d'impédances qui ne présentent notamment qu'une seule boucle capacitive. Il est alors raisonnable de penser que le mécanisme de Schmid prédomine largement sur acier inoxydable riche en Si, sur toute la gamme de potentiel étudié. La présence d'une couche d'oxyde ralentit fortement les échanges électroniques, ce qui induit des constantes cinétiques significativement diminuées par rapport à une électrode d'or, comme observé sur un acier inoxydable 304L [5]. Il faut probablement fournir une plus grande surtension à l'électrode d'acier riche en Si pour avoir des échanges électroniques similaires à l'électrode d'or.

En revanche, les résultats en SECM permettent de confirmer le rôle de catalyseur du Fe(II) dans le mécanisme, qui est directement responsable de la réduction du milieu nitrique. La formation d'acide nitreux, provoquant la formation de NO et l'enclenchement du cycle autocatalytique de réduction de  $\text{HNO}_3$ , est exaltée. Le mécanisme proposé de l'autocatalyse de réduction de  $\text{HNO}_3$ , en présence de Fe(III) sur acier inoxydable enrichi en Si est décrit par les équations :

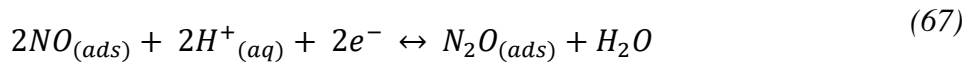




Et donc majoritairement le mécanisme de Schmid a lieu :



Avec en parallèle, mais pour des constantes cinétiques bien inférieures, la limitation du cycle autocatalytique :



Conclusion III : Nous avons observé que l'ajout de  $Fe(NO_3)_3$  en solution augmente systématiquement les densités de courant obtenues sur acier inoxydable riche en Si. Les densités de courant impliquées sont plus faibles sur acier que sur le matériau inerte. Ceci est dû à un transfert de charge ralenti par la formation d'une couche d'oxyde à la surface de l'acier. Contrairement à une surface d'électrode en or, l'activation du cycle autocatalytique n'est pas observé sur acier. Ceci implique donc qu'un seul mécanisme est prédominant sur l'ensemble de la gamme de potentiel étudiée, et les résultats convergent vers la prédominance du mécanisme de Schmid. Une étude par électrochimie locale a également permis de confirmer que la valence du fer responsable de la catalyse du cycle autocatalytique de réduction de  $HNO_3$  est le Fe(II). Cette observation vient appuyer un peu plus la séquence réactionnelle proposée de réduction du milieu nitrique en présence de Fe(III), que ce soit sur or ou sur l'acier riche en Si. De plus, les cartographies réalisées sur le substrat en acier riche en Si ont montré que la réactivité de la surface du matériau est homogène.

# Conclusions et perspectives

Ce travail avait pour objectif d'étudier le rôle du Fe(III) en solution sur la corrosion d'un acier inoxydable austénitique riche en Si en milieu acide nitrique 4 mol L<sup>-1</sup> à 40 °C. Il est en effet connu que l'accumulation des produits de corrosion comme le Fe(III) accélère la corrosion de cet acier. Cependant, les mécanismes associés n'étant pas connus, ceux-ci doivent être précisés. Pour réaliser cette étude, le système de référence choisi est l'acier inoxydable riche en Si dans HNO<sub>3</sub> 4 mol L<sup>-1</sup> à la température proche de l'ambiante (25 - 40°C), en cohérence avec les conditions de la plupart des études du CEA réalisées sur le sujet. On note également que pour étudier expérimentalement son rôle, le Fe(III) a été ajouté sous forme de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. En choisissant le contre-anion nitrate, l'objectif est de ne pas ajouter une espèce non présente initialement dans le milieu pour ne pas en modifier les caractéristiques. On a cependant montré que l'ajout de nitrates peut également accélérer les processus de corrosion, tout en ne modifiant pas les mécanismes en jeu.

Dans une première partie, nous avons étudié l'influence du Fe(III) sur la corrosion de ce système, à l'aide d'essais d'immersion et d'électrochimie. Il a été confirmé que dans ces conditions, la vitesse de corrosion de l'acier augmente avec la concentration en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ceci résulte principalement d'une augmentation des courants cathodiques, la courbe anodique n'étant pas modifiée significativement par la présence de Fe(III). En conséquence le potentiel de corrosion augmente avec la présence de Fe(III) et déplace ce système sur la courbe anodique vers les potentiels plus anodiques. Dans cette gamme de potentiel, la courbe anodique est croissante contrairement aux autres aciers inoxydables austénitiques du retraitement, qui présentent un domaine passif quasiment plat. Pour tenter d'expliquer cette spécificité de l'acier enrichi au Si, des analyses de surface par XPS ont été réalisées. Comme classiquement observé pour cet acier en milieu nitrique, la surface est recouverte d'une couche d'oxyde mixte de quelques nm et enrichie en Cr et Si par rapport au Fe. Cette couche est également dépourvue de Ni. De plus, la présence d'un second oxyde (vraisemblablement de type SiO<sub>2</sub>) est observée pour des concentrations en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> supérieures à 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>. Cette évolution de la nature d'oxyde de silicium avec la concentration en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et/ou le potentiel, pourrait être un élément d'explication de l'allure particulière de la courbe anodique de l'acier enrichi au Si.

Cependant, le rôle du Fe(III) reste majoritairement observé sur les processus cathodiques. Pour expliquer cette influence, une étude thermodynamique et une analyse micro-Raman ont été réalisées pour déterminer l'influence du Fe(III) sur les équilibres thermodynamiques du milieu nitrique (et donc influencer les réactions cathodiques). Dans un premier temps, des calculs thermodynamiques ont été réalisés pour étudier l'impact d'un ajout de Fe(III) en solution sur les équilibres chimiques déjà présents dans le milieu acide nitrique 4 mol L<sup>-1</sup> à 25 °C. Il a été mis en évidence d'une part, que le Fe(III) est bien la forme stable du fer en solution et d'autre part, que son ajout n'a aucun impact significatif sur les équilibres impliquant les différentes espèces azotées prises en compte dans les calculs. Une étude expérimentale par micro-spectroscopie Raman a permis de montrer une augmentation de la concentration en NO<sub>2</sub> avec l'ajout de fortes concentrations en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. N'étant pas en accord avec les calculs thermodynamiques, cette observation résulte probablement de causes cinétiques. La formation de NO<sub>2</sub> (espèces participant aux mécanismes de réduction du milieu nitrique) en solution peut apparaître comme un premier élément de réponse sur l'accélération des processus cathodiques par le Fe(III) en milieu nitrique.

Nous avons ensuite étudié de quelle manière la présence de Fe(III) pouvait éventuellement modifier les réactions au niveau de l'interface avec le matériau. Cela a d'abord été réalisé sur or (matériau inerte) pour éviter que la dégradation du matériau ne vienne perturber les réactions en solution, puis sur le matériau d'intérêt (acier enrichi au Si).

Sur or, une première étape a consisté à déterminer si la cinétique de la réduction cathodique résulte de la réduction directe du Fe(III) ou de la participation du Fe(III) aux mécanismes de réduction du milieu nitrique (les deux effets qui peuvent être envisagés *a priori*). Ces deux mécanismes ont pu être étudié séparément en utilisant leur réponse respective vis-à-vis de la vitesse de rotation de l'électrode. Sur une éprouvette immobile, il a été montré à l'aide de voltammétries cycliques que le Fe(III) catalyse principalement la réduction du milieu nitrique concentré, sa réduction directe ayant une contribution mineure. En revanche, la rotation rapide de l'électrode permet de bloquer la réduction catalytique de l'acide nitrique pour pouvoir étudier spécifiquement certaines caractéristiques du couple redox Fe(III)/Fe(II). C'est ainsi que pour la première fois, le coefficient de diffusion du Fe(III) ( $(2,50 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) et la constante de vitesse standard de réduction de Fe(III) en Fe(II) ( $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ ) ont pu être déterminés en milieu nitrique ( $4 \text{ mol L}^{-1}$  à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

L'étude a ensuite portée plus spécifiquement sur l'étape du mécanisme de réduction du milieu nitrique  $4 \text{ mol L}^{-1}$  impactée par le Fe(III). Sur la base d'un couplage de techniques électrochimiques (chronoampérométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique) et d'analyse de gaz (spectrométrie de masse), il a été montré que le mécanisme prédominant évolue en fonction du potentiel appliqué et de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Ainsi, pour des concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  inférieures à  $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , la prédominance du mécanisme autocatalytique de Schmid est observée pour les plus faibles surtensions cathodiques ( $E > 0,45 \text{ V/ESH}$ ), avec une limitation du cycle autocatalytique constatée pour  $E \leq 0,45 \text{ V/ESH}$ . En revanche, pour des concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  supérieures à  $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , seul le mécanisme de Schmid est observé sur l'ensemble de la gamme de potentiel étudiée. En s'appuyant sur ces résultats, un mécanisme pour la réduction autocatalytique de l'acide nitrique  $4 \text{ mol L}^{-1}$  en présence de Fe(III) a été proposé, puis modélisé. De manière qualitative, le modèle établi décrit correctement les comportements (courbes  $j$ - $E$  et diagrammes d'impédance) observés expérimentalement, pour un même jeu de paramètres. Cette approche a permis de conforter le mécanisme proposé.

L'étude du matériau d'intérêt (acier inoxydable riche en Si), a permis au travers de premiers résultats d'observer que, globalement, les mécanismes réactionnels impliqués sont de même nature que sur matériau inerte, mais avec des étapes limitantes différentes. En particulier, l'étape de transfert de charge apparaît fortement ralentie, due à la présence de la couche d'oxyde en surface de l'acier. En conséquence, l'autocatalyse de la réduction du milieu nitrique s'enclenche peu. Par ailleurs, une étude en électrochimie locale a permis de montrer que l'acier riche en Si avait un comportement de feedback positif très marqué, avec une courbe d'approche inchangée en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Ceci indique que les cinétiques de transferts de charge sur acier riche en Si ne sont pas impactées par la présence de Fe(III). Cette technique a également permis de confirmer les observations faites dans la littérature qui expliquent que la valence du fer responsable de la catalyse du cycle autocatalytique de réduction de  $\text{HNO}_3$  est le Fe(II). Cette observation permet de confirmer la proposition de mécanisme



émise dans ces travaux. De plus, il a été montré que la réactivité de la surface de l'acier inoxydable riche en Si est homogène à l'échelle de la dizaine de micromètre.

Sur tous les aspects présentés dans la conclusion, les objectifs de la thèse semblent avoir été globalement atteints. Cependant, un certain nombre de perspectives peuvent être proposées pour encore améliorer la compréhension de l'impact du Fe(III) sur le phénomène de corrosion de l'acier inoxydable riche en Si :

- ❖ Notre étude a mis en évidence un impact non négligeable des nitrates issus des ajouts de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  en milieu acide nitrique, notamment pour les concentrations importantes. Pour séparer au mieux l'effet des nitrates et du Fe(III), des expériences avec ajout de nitrates seuls ou utilisation d'un contre-ion différent ( $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ) comme déjà réalisées dans certaines parties de ce travail (analyses RAMAN, électrochimie sur Or) pourront être plus systématiquement réalisées.
- ❖ L'observation de  $\text{SiO}_2$  à la surface de l'acier riche en Si observée par XPS pour seulement deux concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  pourra être confortée par des immersions réalisées avec d'autres concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .
- ❖ La modélisation réalisée lors de cette étude reproduit correctement les résultats expérimentaux d'un point de vue qualitatif. Pour poursuivre ce travail, il sera important de faire correspondre quantitativement le modèle aux expériences, en ajustant les paramètres du modèle. Ceci permettra notamment de quantifier les constantes cinétiques associées aux différentes réactions.
- ❖ Nos travaux se sont principalement axés sur les processus cathodiques dans un domaine éloigné du potentiel de corrosion. Sur cet aspect, il paraît important d'étendre cette approche à des potentiels plus proches du potentiel de corrosion, donc plus représentatifs du potentiel libre du système.
- ❖ Notre étude de l'impact du Fe(III) sur les mécanismes de réduction de  $\text{HNO}_3$  s'est limitée au système acier enrichi au Si dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  à 40 °C. Cependant, comme évoqué dans l'introduction, les conditions rencontrées lors du procédé PUREX sont multiples en termes de concentration en  $\text{HNO}_3$ , de température et de nature d'acier inoxydable. Ainsi, cette étude pourra être étendue à d'autres conditions d'intérêt en s'appuyant sur la démarche d'étude que nous avons développé pour ces travaux.
- ❖ Le modèle établi est un modèle qui reproduit le comportement cathodique observé expérimentalement. Afin d'obtenir un modèle complet de la corrosion de l'acier riche en Si en milieu nitrique en présence du Fe(III), ce modèle devra être couplé à un modèle simulant le comportement anodique de l'acier en milieu nitrique.

# Annexes

## *Annexe 1. Mise en évidence de l'influence du vieillissement de la solution et d'un bullage d'argon sur les équilibres chimiques*

Connaissant la complexité du milieu nitrique (cf. Chapitre 1), il est attendu d'avoir une influence du vieillissement de la solution sur les signaux électrochimiques. En effet, une accumulation des produits de réduction de  $\text{HNO}_3$  peut se produire en solution au cours du temps (sous l'effet du rayonnement lumineux en particulier). Pour limiter cela, un bullage avec un gaz inerte (argon) est réalisé avant chaque expérimentation de façon à limiter au mieux la présence de ces espèces.

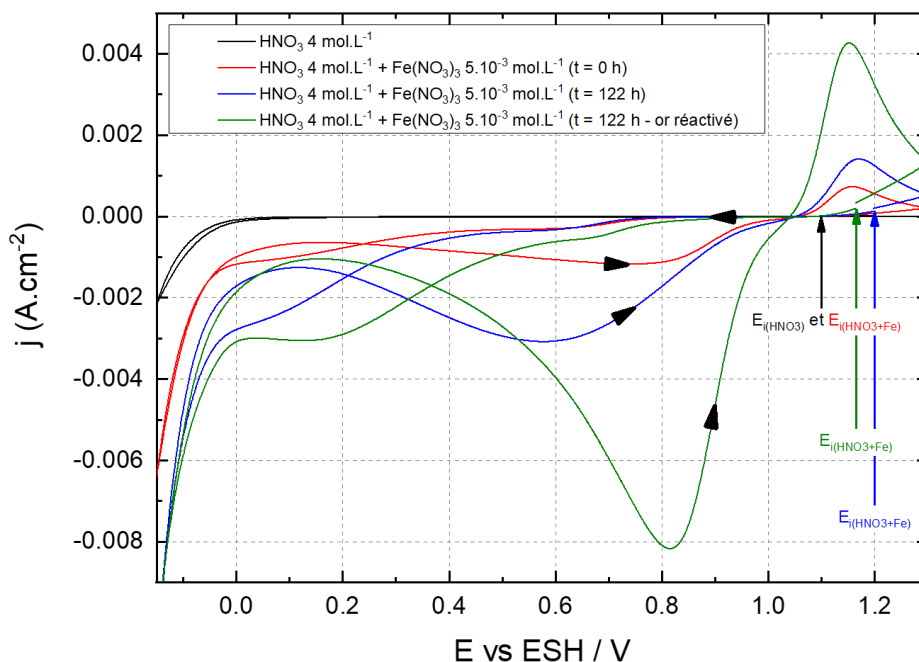
Pour étudier l'influence du vieillissement de la solution, on a réalisé des voltammétries cycliques sur électrode d'or, dans une solution d'acide nitrique en présence de Fe(III) en solution, juste après la préparation et suite à un temps de vieillissement donné. La solution au sein du réacteur est la même tout au long de l'expérience afin de s'assurer de travailler sur la même solution.

Les courbes obtenues par voltammétrie cyclique présentées **Figure A. 1** représentent donc la même solution, hormis la courbe noire qui correspond à la réponse électrochimique de l'acide nitrique pur. La courbe rouge représente la première voltammétrie cyclique réalisée dans le milieu nitrique en présence de Fe(III). Dans ces conditions, l'augmentation des intensités de pics est notable.

Après avoir attendu une durée de 122 h (l'électrode est restée durant ce laps de temps immergée dans la solution), une nouvelle voltammétrie cyclique a été réalisée (courbe bleue). Une exaltation significative du signal induite par le vieillissement de la solution est observée : la catalyse de la réduction du milieu nitrique démarre à potentiel plus élevée sur la courbe aller et le pic lié à l'autocatalyse est plus important. Ceci pourrait être cohérent avec le fait que le vieillissement de la solution déplace les équilibres chimiques en milieu nitrique vers la formation des produits de réduction du milieu nitrique, qui favorisent la catalyse de la réduction du milieu nitrique.

Dans l'hypothèse où le temps passé en solution aurait pu favoriser l'adsorption des certaines espèces sur l'électrode, une activation électrochimique de l'or a été réalisée afin de refaire une voltammétrie cyclique dans la solution vieillie. Le voltammogramme résultant (courbe verte) montre en effet que des espèces sont adsorbées à la surface de l'électrode, bloquant ainsi en partie le signal.

Il y a donc une évolution non négligeable du milieu nitrique concentré au cours du temps. Afin de minimiser l'impact de cette divergence temporelle, chaque solution sera préparée à partir d'une bouteille d'acide nitrique concentré neuve.

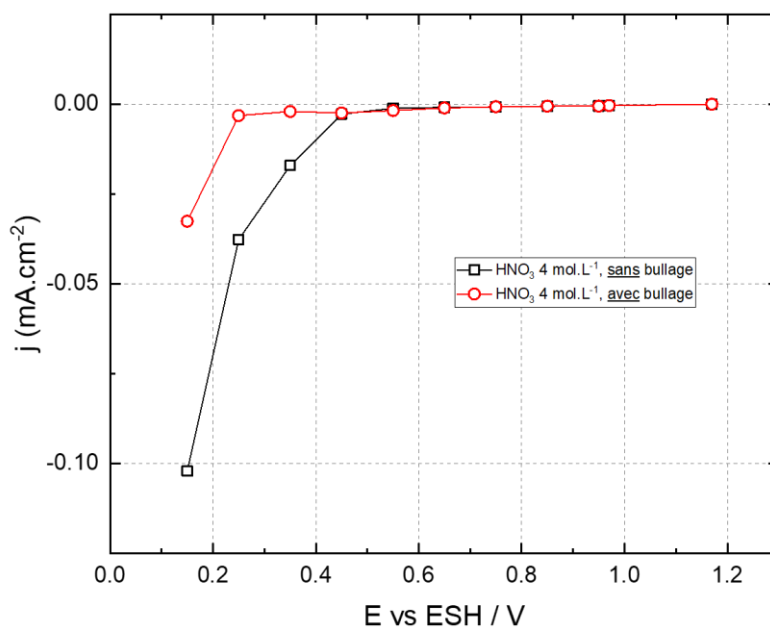


**Figure A. 1.** Voltammétries cycliques de solutions d'acide nitrique concentrées sans Fe(III) (courbe noire) et avec Fe(III) (courbes rouge, bleue et verte) à différents temps après la préparation de la solution.  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $v = 20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 7<sup>ème</sup> cycle.

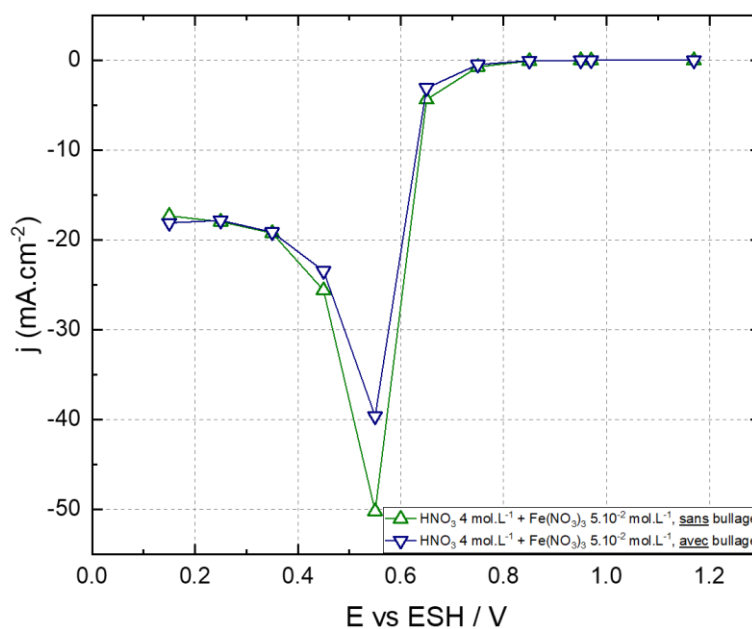
Une précaution supplémentaire est la réalisation d'un bullage à l'argon dans la solution nitrique avant chaque essai. Il est connu qu'il minimise la concentration en espèces nitreuses, notamment  $\text{HNO}_2$ , qui atteignent une concentration minimale en  $\text{HNO}_2$  d'environ quelques  $10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$ .

On s'attend donc à avoir une cinétique de réduction du milieu nitrique plus faible lorsque le bullage a été effectué.

Chaque point des courbes stationnaires présentées **Figure A. 2** et **Figure A. 3** est obtenu suite à une chronoampérométrie jusqu'à l'état stationnaire. Elles représentent l'impact du bullage d'argon sur la réduction dans un milieu nitrique avec et sans  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Concernant le système sans Fe(III) en solution (**Figure A. 2**), on obtient des densités de courant plus faibles en présence de bullage, notamment pour les potentiels les plus cathodiques. En revanche, dès lors que du Fe(III) est ajouté en solution (**Figure A. 3**) le bullage n'a plus d'impact. De plus, les densités de courant étant largement supérieures, cela signifierait que la présence de Fe(III) stabiliserait les équilibres chimiques de sorte à promouvoir la formation de  $\text{HNO}_2$ .



**Figure A. 2.** Courbes stationnaires de solutions d'acide nitrique 4 mol L<sup>-1</sup> avec (rouge) et sans (noir) bullage d'argon au préalable. T = 40 °C



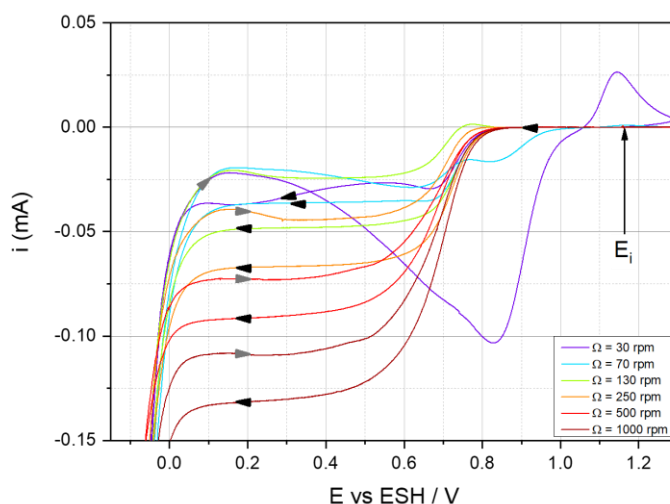
**Figure A. 3.** Courbes stationnaires de solutions d'acide nitrique 4 mol L<sup>-1</sup> + Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 5.10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> avec (bleu) et sans (vert) bullage d'argon au préalable. T = 40 °C.

## Annexe 2. Compléments sur la détermination des paramètres cinétiques du couple Fe(III)/Fe(II) déterminés milieu $\text{HNO}_3$ 4 mol $\text{L}^{-1}$

L'objectif de cette annexe est d'apporter des compléments d'informations sur la détermination des paramètres cinétiques du couple Fe(III)/Fe(II) dans  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$ . Dans un premier temps, la validation de l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur le mécanisme prédominant a été réalisée. Dans un second temps, des essais en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  ont été effectués afin de déterminer les constantes cinétiques avec le même protocole que pour  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  et pouvoir les comparer avec la littérature. L'annexe présentée ici sert donc à illustrer les résultats obtenus pour les deux expériences précédemment citées.

### Influence de la vitesse de rotation sur le signal électrochimique

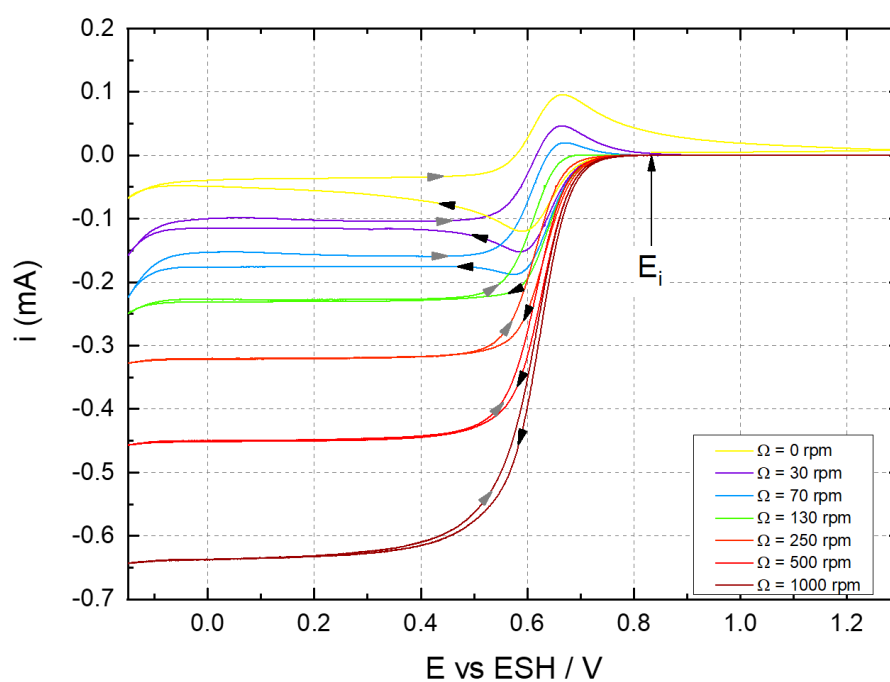
La **Figure A. 4** représente les courbes j-E obtenues par voltammétrie cyclique d'une solution de  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  en présence de  $1,5 \cdot 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . La tendance observée est similaire à celle obtenue pour une concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  de  $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  (**Figure 49**). Un changement de prédominance de mécanisme est obtenu pour une vitesse de rotation avoisinant les 130 rpm.



**Figure A. 4.** Courbes j-E obtenues par voltammétrie cyclique d'une solution de  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $1,5 \cdot 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  pour différentes vitesses de rotation de l'électrode d'or.  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1<sup>er</sup> cycle. Les flèches noires indiquent l'aller, tandis que les flèches grises indiquent le retour.

## Détermination des données cinétiques en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$

La **Figure A. 5** représente les voltammogrammes obtenus en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Dans cette figure, on observe une évolution de la réponse électrochimique en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. Les constantes cinétiques ont été déterminées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de la même façon que pour  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figure A. 5.** Voltammogrammes d'une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  pour différentes vitesses de rotation de l'électrode d'or.  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1<sup>er</sup> cycle. Les flèches noires indiquent l'allée, tandis que les flèches grises indiquent le retour.

# Bibliographie



1. CEA, *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, ed. 2008. Le Moniteur.
2. CEA, *La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire.*, ed. 2010. Le Moniteur.
3. Sicsic, D., *Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré*, in *DEN/DANS/DPC/SCCME/LECNA*. 2011, Université Pierre et Marie Curie. p. 148.
4. Lange, R., *Phénomènes de couplage acier 304L – platinoïdes dans les milieux de dissolution des combustibles usés*. Ph.D. 2012, Université Pierre et Marie Curie. p. 174.
5. Benoit, M., *Modélisation de la cinétique de réduction de l'acide nitrique concentré sur acier inoxydable 304L*. 2016, Université Pierre et Marie Curie.
6. Schosger, J.-P., *Contribution à la connaissance du comportement de l'acier Z3 CN 18-10 dans l'acide nitrique concentré, chaud et confiné.*, in *Science des matériaux*. 1996, Institut National Polytechnique de Toulouse.
7. Balbaud, F., *Mécanisme de corrosion de l'acier inoxydable Z3 CN 18-10 en présence de condensats nitriques.*, in *Chimie analytique*. 1998, Université Pierre et Marie Curie.
8. Tcharkhtchi, E., *Passivité et rupture de passivité de l'acier 304L en milieu acide nitrique concentré et chaud*. 2014, UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE. p. 166.
9. Fallet, A., *Influence des ions oxydants issus de la dissolution du combustible nucléaire usé sur le comportement des matériaux de structures*, in *Ecole doctorale Science Chimique Balard (ED459) et de l'unité de recherche ICSM*. 2015, Université de Montpellier.
10. Ando, S., N. Kimata, and N. Odassima, *Weldability of chromium stainless steel plates (reprot 3)*. Journal Of The Japan Welding Society, 1955. **24**(12): p. 492-499.
11. Koper, M.T.M., *Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011. **660**(2): p. 254-260.
12. *Handbook of Chemistry and Physics 60th edition*, ed. F.U.S.A. Crc Press. 1979-1980.
13. Joshi, J.B., V.V. Mahajani, and V.A. Juvekar, *Absorption Of Nox Gases*. Chemical Engineering Communications, 1985. **33**(1-4): p. 1-92.
14. Bard, A.J., R. Parsons, and J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*. 1985: Taylor & Francis.
15. Pourbaix, M., *Atlas d'équilibres électrochimiques. Section 18.1 : Azote*, ed. v. Gauthier. 1963.
16. Davis, W. and H.J. De Bruin, *New activity coefficients of 0–100 per cent aqueous nitric acid*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1964. **26**(6): p. 1069-1083.
17. Schwartz, S.E. and W.H. White, *Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution*. 1981, United States: Gordon and Breach Science Publishers.
18. Shock, E.L. and H.C. Helgeson, *Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988. **52**(8): p. 2009-2036.
19. Shock, E.L., et al., *Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997. **61**(5): p. 907-950.
20. Barin, I., *Thermochemical data of pure substances*. 1993, Weinheim, Federal Republic of Germany; New York: VCH.
21. Stern, S.A., J.T. Mullhaupt, and W.B. Kay, *The Physicochemical Properties of Pure Nitric Acid*. Chemical Reviews, 1960. **60**(2): p. 185-207.

22. Lee, W.H. and D.J. Millen, 859. *The electrical conductances of solutions in nitric acid. Part I. Solutions of dinitrogen pentoxide, and of water. The extent of the self-dissociation of nitric acid.* Journal of the Chemical Society (Resumed), 1956(0): p. 4463-4469.
23. Frenkel, M., et al., *Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State.* 1994: Taylor & Francis.
24. Chase, M.W., S. United, and S. National Bureau of, *Thermodynamic properties of the alkaline earth metal hydroxides (MOH).* 1987, Gaithersburg, MD: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards.
25. L. V. Gurvich, G.A.B., L. N. Gorokhov, V. S. Iorish, V. Ya. Leonidov, V. S. Yungman, *Thermodynamic Properties of Alkali Metal Hydroxides.* Vol. 25. 1996, J. Phys. Chem. Ref. Data.
26. Vetter, K., *Über den enstellungsmechanismus des HNO<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub> redoxpotentials.* Z.Phys.Chem., 1950. **194**: p. 199-206.
27. Vetter, K., *Die Abhängigkeit der Anfangsneigung der Stromdichte-Potentialkurve von den Konzentrationen, Rückschlüsse auf den potentialbestimmenden Vorgang bei Redoxsystemen.* Z.Phys.Chem., 1950. **194**: p. 284-296.
28. Vetter, K.J., *Entgegnung auf die vorstehende Arbeit von G.Schmid über « Die autokatalytische Natur der kathodischen Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure ».* Zeitschrift für Elektrochemie, 1959. **63**(9): p. 1189-1191.
29. Schmid, G., *Die autokatalytische Natur der kathodischen Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure. I. Zur Deutung stationärer Strom-Spannungs-Kurven.* Zeitschrift für Elektrochemie, 1959. **63**(9): p. 1183-1188.
30. Schmid, G. and J. Delfs, *Die autokatalytische Natur der kathodischen Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure. II. Der galvanostatische Einschaltvorgang.* Zeitschrift für Elektrochemie, 1959. **63**(9): p. 1192-1197.
31. Schmid, G., *Die autokatalytische Natur der kathodischen Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure. III. Mathematische Behandlung einer autokatalytischen Elektrodenreaktion I. Ordnung.* Zeitschrift für Elektrochemie, 1961. **65**(6): p. 531-534.
32. Schmid, G., *Die autokatalytische Natur der kathodischen Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure. IV. Der potentiostatische Einschaltvorgang.* Ber. Bunsengesellschaft physik Chem, 1964. **68**(7): p. 677-688.
33. Schmid, G., *Das Verhalten von salpetriger und Salpetersäure an der rotierenden Scheibenelektrode. I. HNO<sub>2</sub> in schwefelsauren Lösungen ohne HNO<sub>3</sub>-Zusatz.* Berichte der Bunsengesellschaft, 1969. **73**(2): p. 189-199.
34. Razygraev, V.P., *Certain characteristics of the cathodic reduction of nitric acid on a platinum electrode.* Doklady Akademii nauk SSSR, 1986. **288**(6): p. 1428-1432.
35. Balbaud, F., et al., *Cathodic reactions involved in corrosion processes occurring in concentrated nitric acid at 100 degrees C.* European Journal of Inorganic Chemistry, 2000(4): p. 665-674.
36. Lange, R., et al., *On the kinetics of the nitrate reduction in concentrated nitric acid.* Electrochemistry Communications, 2013. **29**(0): p. 25-28.
37. Brett, C.M.A. and A.M.O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications.* 1993: Oxford University Press. 444.
38. Turner, A.P.F., I. Karube, and G.S. Wilson, *Biosensors : fundamentals and applications.* 1987.
39. Razygraev, V.P., *Kinetiks of the reduction of nitric acid on stainless steels and alloys.* Zashchita metallov, 1990. **26**(1): p. 54-60.

40. Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. 1966: National Association of Corrosion Engineers.
41. Chivot, J., *Thermodynamique des produits de corrosion. Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H<sub>2</sub>O, Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Fe-S-H<sub>2</sub>O, Cr-H<sub>2</sub>O et Ni-H<sub>2</sub>O en fonction de la température*. 2004.
42. Arai, Y., et al., *Effect of iron (III) ions on corrosion of stainless steel in concentrated nitric solutions at high temperatures*. Corrosion Engineering, 2002. **51**: p. 21-32.
43. Lengyel, I.B., T. ; Bazsa, G. , *Kinetics and Mechanism of Autocatalytic Oxidation of Fe(phen)<sup>3+</sup> and Fe(bpy)<sup>3+</sup> by Nitric Acid*. J. Chem. SOC., Faraday Trans. I, 1988. **84**(1): p. 229-236.
44. Epstein, A *Kinetics Study of the Oxidation of Iron(II) by Nitric Acid*. Journal of the American Chemical Society, 1980. **102**(11): p. 3751-3758.
45. Orban, M.E., I., *Bistability in the Oxidation of Iron(II) by Nitric Acid*. J. Am. Chem. Soc., 1982. **104**(22): p. 5918-5922.
46. Camus, A., et al., *Influence du silicium sur la corrosion intergranulaire et l'énergie des joints de grains d'aciers inoxydables austénitiques nickel chrome*. Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C, 1967. **264**(5): p. 425.
47. Honda, T., et al. *Effet of silicon on intergranular corrosion of stainless steel in nitric solutions*. in *Corrosion / 97*. 1997. New Orleans, LA, US.
48. Desestret, A., et al., *Sur la comparaison des facies D'attaque électrolytique et thermique D'aciers inoxydables austénitiques a teneur variable En Si*. Corrosion Science, 1968. **8**(4): p. 225.
49. Pinard-Legry, G., M. Pelras, and G. Turluer, *Corrosion resistance of metallic materials for use in nuclear fuel reprocessing. A Working Party Report on Corrosion in the Nuclear Industry*, in *EFC Publications, The Institute of Metals*. 1989.
50. Fauvet, P., et al., *Corrosion mechanisms of austenitic stainless steels in nitric media used in reprocessing plants*. Journal of Nuclear Materials, 2008. **375**(1): p. 52.
51. Decours, J., et al. *Austenitic stainless steels : assessment of progress in materials performance for reprocessing applications*. in *Technical Committee Meeting on Materials Reliability in the Back-end of the Nuclear Fuel Cycle*. 1987. Vienna, Austria.
52. Robin, R., F. Miserque, and V. Spagnol, *Correlation between composition of passive layer and corrosion behavior of high Si-containing austenitic stainless steels in nitric acid*. Journal of Nuclear Materials, 2008. **375**(1): p. 65-71.
53. Laurent, B., *Compréhension du comportement en corrosion d'un acier austénitique inoxydable enrichi en silicium en milieu acide nitrique chaud et concentré*. 2017.
54. Benoit, M., et al., *Comparison of different methods for measuring the passive film thickness on metals*. Electrochimica Acta, 2016. **201**: p. 340-347.
55. Strehblow, H.-H., *Passivity of Metals Studied by Surface Analytical Methods, a Review*. Electrochimica Acta, 2016. **212**: p. 630-648.
56. Macdonald, D.D., *Passivity—the key to our metals-based civilization*. 1999. **71**(6): p. 951.
57. Castle, J.E. and C.R. Clayton, *The use of in the x-ray photo-electron spectroscopy analyses of passive layers on stainless steel*. Corrosion Science, 1977. **17**(1): p. 7-26.
58. Hakiki, N.B., et al., *The electronic structure of passive films formed on stainless steels*. Corrosion Science, 1995. **37**(11): p. 1809-1822.
59. Verwey, E.J.W., *Electrolytic conduction of a solid insulator at high fields The formation of the anodic oxide film on aluminium*. Physica, 1935. **2**(1): p. 1059-1063.

60. Cabrera, N. and N.F. Mott, *Theory of the oxidation of metals*. Reports on Progress in Physics, 1949. **12**(1): p. 163-184.
61. Vetter, K.J. and F. Gorn, *Kinetics of layer formation and corrosion processes of passive iron in acid solutions*. Electrochimica Acta, 1973. **18**(4): p. 321-326.
62. Brooks, A.R., *On the Role of Cr in the Passivity of Stainless Steel*. Journal of The Electrochemical Society, 1986. **133**(12): p. 2459.
63. Legrand, M., et al., *Three-dimensional modelling of selective dissolution and passivation of iron–chromium alloys*. Corrosion Science, 2002. **44**(4): p. 773-790.
64. Kirchheim, R., et al., *Compositional changes of passive films due to different transport rates and preferential dissolution*. Corrosion Science, 1990. **31**: p. 573-578.
65. Castle, J.E., *The Application of ICP-MS and XPS to Studies of Ion Selectivity during Passivation of Stainless Steels*. Journal of The Electrochemical Society, 1990. **137**(7): p. 2031.
66. Emery, A., *Corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique oxydant*. 2020, Écoles Nationale Supérieure des Mines (Paris).
67. *Résultats internes CEA, non publiés*. 2014.
68. Yang, S., et al., *Microstructures and properties of zirconium-702 irradiated by high current pulsed electron beam*. Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B- Beam Interactions With Materials And Atoms, 2015. **358**: p. 151-159.
69. Chérif, H.-A., et al., *Torréfaction de la biomasse lignocellulosique dans les liquides ioniques: Analyse comparative par spectroscopies de surface*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2014. **92**(11): p. 1839-1858.
70. Bai, Y., Z.-H. Huang, and F. Kang, *Surface oxidation of activated electrospun carbon nanofibers and their adsorption performance for benzene, butanone and ethanol*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. **443**: p. 66-71.
71. Jena, G., et al., *Robust nickel-reduced graphene oxide-myristic acid superhydrophobic coating on carbon steel using electrochemical codeposition and its corrosion resistance*. Surface and Coatings Technology, 2020. **397**: p. 125942.
72. Zatsepin, D.A., et al., *Bi-doped silica glass: A combined XPS – DFT study of electronic structure and pleomorphic imperfections*. Journal of Alloys and Compounds, 2020. **829**: p. 154459.
73. Zeng, Q., et al., *A novel composite of SiO<sub>2</sub> decorated with nano ferrous oxalate (SDNF) for efficient and highly selective removal of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions*. Journal of Hazardous Materials, 2020. **391**: p. 122193.
74. Kato, C., K. Kiuchi, and K. Sugimoto, *Thermodynamic study on redox reactions of boiling nitric acid solutions*. Corrosion Engineering, 2003. **52**(1): p. 69-85.
75. Ruas, A., et al., *Nitric acid: modeling osmotic coefficients and acid-base dissociation using the BIMSA theory*. Dalton Transactions, 2010. **39**(42): p. 10148-10153.
76. A. Zhang, J.H., X. Zhang, F. Wang, *Hydroxylamine derivatives in Purex Process: I. Study on the kinetics of redox reaction between N,N-diethylhydroxylamine and nitrous acid*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1998. **230**: p. 5.
77. G. L. Nelson, A.M.L., A. J. Casella, J. M. Bello, S. A. Bryan, *Development and testing of a novel micro-Raman probe and application of calibration method for the quantitative analysis of microfluidic nitric acid streams*. Royal Society of Chemistry, 2018. **143**: p. 1188-1196.
78. Sharma, S.K., *Raman study of ferric perchlorate and nitrate in acidic solutions*. Journal Of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1973. **35**: p. 6.

79. Bond, W.D., Y. Jao, and R. Peterson, *The oxidation-reduction kinetics involved in the  $Np(V)+Fe(II)=Np(IV)+Fe(III)$  system in nitric acid solutions*. Journal inorganic nuclear chem., 1977. **39**: p. 1395-1402.
80. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition*. 2000: Wiley Textbooks.
81. *Propriétés physiques relatives à l'acide nitrique, BC/PP-CM n°187806*.
82. D.H. Angell, T.D., *The kinetics of the ferrous/ferric and ferro/ferricyanide reactions at platinum and gold electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1972. **35**.
83. Agarwal, H.P., *Effect of concentration of the reactants on the measurement of transfer coefficient and rate constant of ferrous-ferric redox process under ideal conditions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1963. **5**: p. 8.
84. GIRAULT, H.H., *Électrochimie physique et analytique*. 2ème ed. 2001.
85. B. Morrison, K.S., P.N. Ross Jr., *Kinetic studies using a rotating cylinder electrode. Part I. Electron transfer rates in ferrous/ferric sulfate on platinum*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1986. **215**(1-2): p. 9.
86. L.A. Curtiss, J.W.H., J. Hautman, N.C. Hung, Z. Nagy, Y.J. Rhee, R.M. Yonco, *Température-dependance of the heterogeneous ferrous-ferric electron-transfer reaction-rate - comparison of experiment and theory*. Journal of the Electrochemical Society, 1991. **138**(7): p. 10.
87. M. Hromadová, W.R.F., *Studies of double-layer effects at single crystal gold electrodes II. The reduction kinetics of hexaaquairon(III) ion in aqueous solutions*. Journal Of Physical Chemistry, 2001. **105**(1): p. 8.
88. J. Weber, Z.S., V. Marecek, *The effect of anion adsorption on the kinetics of the  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  reaction on Pt and Au electrodes in  $HClO_4$*  Journal of Electroanalytical Chemistry, 1978. **89**(2): p. 18.
89. Su, H., et al., *Machine learning models for solvent effects on electric double layer capacitance*. Chemical Engineering Science, 2019. **202**: p. 186-193.
90. Da Cunha, M.C.P.M., J.P.I. De Souza, and F.C. Nart, *Reaction Pathways for Reduction of Nitrate Ions on Platinum, Rhodium, and Platinum-Rhodium Alloy Electrodes*. Langmuir, 1999. **16**(2): p. 771.
91. Orazem, M.E. and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, ed. Wiley. 2008.
92. Caprani, A. and J.P. Frayret, *Behaviour of titanium in concentrated hydrochloric acid: dissolution-passivation mechanism*. Electrochimica Acta, 1979. **24**(8): p. 835-842.
93. Faulkner, A.J.B.L.R., *Électrochimie : Principes, méthodes et applications*, ed. MASSON. 1996.
94. Gabrielli, C., *Electrochimie Interfaciale - Notes de cours - Modélisation*. 2004.
95. Laurent, B., et al., *Silicon enrichment of an austenitic stainless steel – Impact on electrochemical behavior in concentrated nitric acid with oxidizing ions*. Electrochimica Acta, 2019. **322**: p. 134703.
96. Bard, A.J. and M.V. Mirkin, *Scanning electrochemical microscopy*. 2001, New York: Marcel Dekker.
97. Fan, F.R.F., et al., *Scanning electrochemical microscopy*. Handbook of Electrochemistry, 2007: p. 471-540.
98. F. Balbaud, P.F.a.R.R., *La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire - La corrosion en milieu nitrique concentré*. 2010: Le moniteur.

## Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier les mécanismes de corrosion mis en jeu sur un acier inoxydable riche en Si, en milieu acide nitrique  $4 \text{ mol L}^{-1}$  et en présence de Fe(III) à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Il a notamment été montré que la présence de Fe(III) en solution accélère la cinétique de corrosion des aciers inoxydables en milieu acide nitrique, principalement par une accélération du processus cathodique de la réaction de corrosion. Cependant, il n'a pas été clairement établi si cette accélération du processus cathodique résulte d'une réduction directe du Fe(III) en Fe(II) sur l'acier ou d'une contribution indirecte du Fe(III) *via* une catalyse de la réduction du milieu nitrique (faisant intervenir les espèces réduites de l'acide nitrique comme  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  et/ou  $\text{NO}$ ).

Afin d'étudier ces hypothèses, plusieurs méthodes électrochimiques ont été utilisées : chronoampérométrie, voltampérométries cyclique et linéaire, spectroscopie d'impédance électrochimique. La spéciation de certaines espèces azotées et des espèces du fer a été étudiée par microspectroscopie RAMAN dans une solution  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  en présence de différentes concentrations en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  à l'équilibre.

Les travaux se sont principalement axés sur l'impact du Fe(III) sur le mécanisme de réduction du milieu nitrique afin de déterminer quelles étapes du mécanisme sont impactées par sa présence. Dans un souci de simplification du système étudié, ce rôle a dans un premier temps été étudié sur une électrode inerte d'or, afin de s'affranchir de l'effet de la dissolution de l'acier inoxydable. Ainsi, les techniques électrochimiques ont été couplées à de la spectrométrie de masse pour l'analyse des gaz ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  et  $\text{N}_2\text{O}$ ). Ce couplage de technique a montré un changement de mécanisme en fonction de la concentration en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  mais également en fonction du potentiel appliqué à l'électrode. Toutes ces études ont permis, en s'appuyant également sur la littérature, de proposer un mécanisme de réduction du milieu nitrique novateur en présence de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Une modélisation de ces résultats a alors pu être réalisée.

Dans un second temps, une démarche similaire a été appliquée sur le matériau d'intérêt, l'acier inoxydable enrichi en Si. Il a été montré que le mécanisme proposé sur or reste valable sur cet acier, mais que les cinétiques associées (notamment celles liées au transfert de charge) sont fortement ralenties. Ceci est attribué à la présence de la fine couche d'oxyde protectrice naturellement formée sur acier.

Mots clefs : acide nitrique, spectroscopie d'impédance électrochimique, mécanisme de réduction des nitrates, acier inoxydable, modélisation, catalyse par le Fe(III)

## Abstract:

The objective of this work is to study the corrosion mechanisms involved on a stainless steel (SS) containing high level of Si, in 4 mol L<sup>-1</sup> nitric acid with Fe(III) à 40 °C. It has been shown that in presence of Fe(III), the corrosion kinetics is increased in such solution, mainly by an acceleration of cathodic reactions. However, it is not clear if this acceleration results from the direct reduction of Fe(III) to Fe(II) at the surface of SS or if Fe(III) indirectly contributes, through a catalytic pathway, to the reduction mechanism of nitric acid (involving reduced species of HNO<sub>3</sub> such as HNO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and NO).

In order to examine these hypotheses, several electrochemical methods have been used: chronoamperometry, cyclic and linear swipe voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy. Speciation of certain nitrogen and iron species was studied by RAMAN microspectroscopy in a 4 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> at 25 °C in the presence of different Fe(III) concentrations, at equilibrium.

The main objective of this work was on the impact of Fe(III) on the nitric acid reduction mechanism to determine which steps of the mechanism are affected by the presence of Fe(III). In order to simplify the system studied, this role was first investigated on an inert gold electrode, in order to avoid the effect of stainless steel dissolution. Thus, electrochemical techniques were coupled with mass spectrometry for gas analysis (NO<sub>2</sub>, NO and N<sub>2</sub>O). This coupling showed a change of mechanism as a function of the Fe(III) concentration but also as a function of the potential applied to the electrode. All these studies, with the help of the literature, made it possible to propose a novel nitric acid reduction mechanism in the presence of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. It was then possible to model these results.

In a second step, a similar approach was applied to the Si-enriched stainless steel. It was shown that the mechanism proposed on gold remains valid on this material, but that the kinetics (in particular those related to charge transfer) are significantly slowed down. Such a behaviour was attributed to the presence of the thin protective oxide layer naturally formed on steel.

**Keywords:** nitric acid, electrochemical spectroscopy impedance, nitrate reduction reaction, stainless steel, modelling, iron ion catalysis